

Сведения о выполненных работах
в период с 01.07.2019 г. по 30.06.2020 г.

по проекту «**Реакционный синтез интерметаллических покрытий $Ti_xNi_y(N,C)$ на подложке $TiNi$ с применением магнетронного трехслойного напыления $Ti-Ni-Ti$** »,
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 19-72-10105

Руководитель: канд. физ.-мат. наук Марченко Екатерина Сергеевна

Градиентные покрытия создавали путем реакционного синтеза трехслойного наноламината $Ti-Ni-Ti$, нанесенного на подложку $TiNi$. Последовательные слои Ti , Ni , были получены путем магнетронного напыления мишеней Ti и Ni в среде аргона высокой чистоты на шлифованные пластины никелида титана. Экспериментально были определены режимы напыления слоев $Ti-Ni-Ti$ на подложку $TiNi$: рабочее давление Ar – 1 Па; время напыления слоев Ti – 75 сек и Ni – 30 сек; напряжение разряда – Ti (350 В), Ni (420 В), ток магнетрона – 1 А(Ni) и 2 А(Ti), температура подложки – комнатная, поток аргона ϕ_{Ar} – 35 sccm, смещение подложки – плавающий потенциал ($\approx 25V$). Методами SEM, ТЕМ установлено, что минимальная толщина каждого сплошного напыленного слоя без перехода к островковому характеру составляет 50 нм.

Для инициирования реакционного синтеза были экспериментально подобраны температурные режимы синтеза в аргоне. Инициирование реакционного синтеза покрытия в режиме СВС обеспечивали предварительным индукционным нагревом образцов до температуры 500 °С, что позволило поддержать распространение жидкофазной реакции, инициированной первой порцией, созданной контактным нагревом подложки, также снижение теплоотвода и поддержание распространения экзотермической реакции расплава. Поскольку учитывали, что образцы имеют бесконечную контактную поверхность между напыленными слоями $Ti-Ni-Ti$ и массивной подложкой $TiNi$, которая обеспечивает чрезвычайно эффективный теплоотвод из пленочной зоны реакции в подложку при минимальном количестве выделяемого тепла. Температура в области 900 °С была выбрана для инициации реакционного синтеза в режиме теплового взрыва, которую связывают в системе $Ti-Ni$ с появлением легкоплавкой эвтектики ($Ti+Ti_2Ni$) и плавлением интерметаллической фазы Ti_2Ni .

Из трехслойного наноламината $Ti-Ni-Ti$ с суммарной толщиной слоев 150 нм в аргоне были синтезированы свободные от примесей покрытия в двух режимах: 1) СВС путем медленного индукционного нагрева в проточном аргоне всего образца до температуры 500 °С с последующим локальным запуском реакции с помощью точечного электрического контактного нагрева электродами постоянного тока; 2) в режиме теплового взрыва путем резкого индукционного нагрева всего образца в аргоне до температуры 900 °С. Быстрый индукционный нагрев до 900 °С вызвал появление эвтектического расплава на всей контактной поверхности $Ti-Ni$ системы,

что привело к резкому ускорению экзотермической реакции и выделению тепла. Избыточный нагрев перевел реакцию в режим теплового взрыва.

Рентгенофазный анализ показал, что после СВС синтеза покрытие на глубине до 2 мкм от поверхности является градиентным и полностью закристаллизованным. Образец содержит группу оксидных фаз TiO_2 в двух модификациях, TiO , $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O,N,C})$, интерметаллиды TiNi (B2), TiNi_3 и кристаллический Ni . Обнаружена высокая кристалличность, соориентированность кристаллитов рутильной фазы TiO_2 вдоль преимущественного направления роста [110] и малая дефектность их кристаллических структур. На глубине до 100 нм сформированное покрытие содержит только 2 кристаллические фазы TiO_2 (~ 92 об.%) и TiO (~ 8 об.%), на глубине до 500 нм обнаружена фаза интерметаллического оксикарбонитрида $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O,N,C})$. На глубине до 1 мкм определяются новые интенсивные линии, принадлежащие ГЦК-Ni, объемная доля которых увеличивается в глубину с 10 об.% до ~100 об.%. На профиле, снятом в съемке по Брегу-Берентано зафиксированы дополнительные отражения от двух фаз подложки: ОЦК-TiNi и TiNi_3 в гексагональной сингонии.

После синтеза в режиме СВС трехслойный наноламинат Ti-Ni-Ti превратился в многослойное кристаллическое покрытие толщиной 1,6-1,8 мкм. На границах раздела между слоями обнаружены сплошные нанокристаллические слои $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O,N,C})$ толщиной 0,1-0,2 мкм, которые сформировались в результате СВС, фронт которого распространялся под геттерным слоем в ходе жидкофазной экзотермической реакции. Произошло интенсивное окисление внешнего титанового слоя, что привело к образованию толстого оксидного слоя TiO_2+TiO (0,9-1,1 мкм) благодаря участию большого количества примесей внедрения. Кристаллический монослой никеля толщиной 0,3-0,4 мкм, обнаруженный ниже нанокристаллического слоя $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O,N,C})$, состоит из крупных кристаллов размером около 130 нм. Распределение размеров зерен во внешнем слое, в слое никеля и в диффузионной зоне подложки близки к нормальному, только слой интерметаллических оксикарбонитридов имеет монодисперсное распределение зерен со средним размером 10-50 нм. Реакция образования интерметаллидов является экзотермической, поэтому кристаллизующийся внутренний слой титана оказал термическое и химическое влияние не только на процесс кристаллизации слоя никеля, но и на подложку TiNi. Под влиянием диффузии титана, общего нагрева образца и экзотермических процессов в наноламинате диффузионный слой толщиной 0,5-0,7 мкм в подложке приобрел столбчатую гетерогенную структуру.

В общем спектре рентгеновской дифракции, полученном в симметричной геометрии съемки от образца TiNi с градиентным покрытием после теплового взрыва, обнаружены структурные линии от интерметаллидов TiNi: TiNi (B2), TiNi (R), TiNi_3 ; оксидов $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O,N,C})$, TiO , TiO_2 и карбида TiC . Все обнаруженные фазы находятся в кристаллическом состоянии. При GIXRD съемке под разными углами установлено, что покрытие на глубине до 100 нм сформировано в основном крупнокристаллической фазой TiO (90 об. %, ОКР = 20 нм) и рутильной фазой TiO_2 (10 об. %, ОКР = 9 нм). При увеличении угла скольжения до 3° на рентгенограмме

кроме оксидных фаз появились дифракционные линии (422), (511) и (440) от интерметаллической фазы Ti_4Ni_2O ($a = 11,346 \text{ \AA}$) с блоками ОКР = 35 нм. При увеличении толщины анализируемого слоя до 1 мкм интенсивность структурных линий оксикарбонитридов никелида титана возросла, и одновременно появились новые высокоинтенсивные отражения от интерметаллических фаз $TiNi(B_2)$, $TiNi(R)$, $TiNi_3$ и от фазы TiC , принадлежащих приповерхностным слоям подложки.

Методы TEM и XRD показали, что тепловой взрыв в аргоне при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ инициировал жидкофазные реакционные процессы между слоями наноламината и подложкой, в результате которых трехслойный аморфный наноламинат превратился в градиентное двухслойное покрытие, прочно связанное с модифицированной подложкой диффузионной зоной. Толщина синтезированного двухслойного покрытия составляет 1,0–1,1 мкм, внешний и внутренний слои имеют равную толщину. При кристаллизации внешнего титанового слоя в слой $TiO+TiO_2$ и слоя Ni в слой $Ti_4Ni_2(O,N,C)$, толщина каждого увеличилась в 10 раз. После синтеза внутренний слой напыленного титана совместно с подложкой сформировали диффузионную зону шириной 1,0–1,5 мкм, в которой граница между первичными фазами не прослеживается ни по STEM, ни по EDS картам. EDS картирование по элементам Ti , Ni , O показало, что в подложке и диффузионной зоне все элементы гомогенно распределены. Важно, что внутренний слой градиентного покрытия, сформировавшийся при синтезе на основе напыленного никеля, остался сплошным. Внешний слой $TiO+TiO_2$ ограничил диффузию никеля к поверхности и направил его в сторону подложки. Обогащение диффузионной зоны никелем в виде фазы $TiNiB_2$ также привело к появлению в ней многочисленных вторичных фаз $TiNi_3$.

Спектр разориентации границ зерен в двухслойном покрытии определяли методом EBSD. По всему покрытию идет наследование кубической ростовой текстуры подложки, слои хорошо взаимодействуют друг с другом. Анализ показал, что кинетика синтеза нанопокровтия в режиме теплового взрыва способствует получению поверхностных структур с благоприятными характеристиками, обеспечивающими его функциональное назначение.

В обоих кинетических режимах синтеза покрытий неметаллические включения обнаружены не были. Для их кристаллизации необходимы дополнительные примесные химические элементы, которые отсутствовали в напыленных слоях наноламината $Ti-Ni-Ti$, атмосфере Ar и подложке $TiNi$.

При существенных отличиях в кинетике синтеза общей характерной особенностью этих синтезированных нанопокровтий является их полная кристалличность, градиентная структура и отсутствие неметаллических включений. Отличия в кинетике синтеза влекут за собой различия в фазовой структуре и морфологии синтезированного покрытия. Интенсивный объемный рост окислов, появление градиентной пористости и островковый рельеф поверхности при окислении внешнего напыленного титана при СВС усиливают проницаемость внешнего слоя, поэтому он не может эффективно защищать подложку от коррозионного воздействия внешней среды, но улучшают способность покрытия к

биоинтеграции. Лежащие ниже слои интерметаллических оксикарбонитридов являются плотными и способны эффективно защищать подложку от коррозионной среды. В то время как кинетика теплового взрыва позволяет формировать более плотные, сплошные и тонкие покрытия меньшей толщины, которые не будут препятствовать изгибающей деформации подложки.