

Состав тонких покрытий

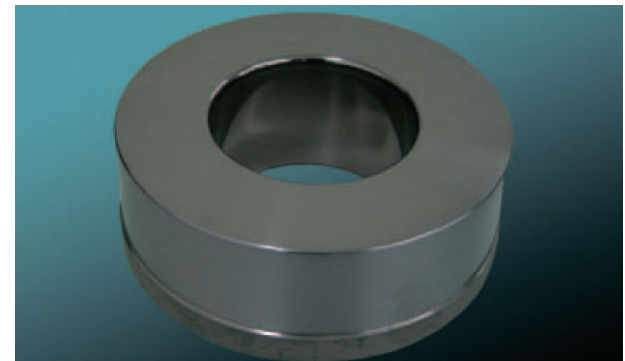
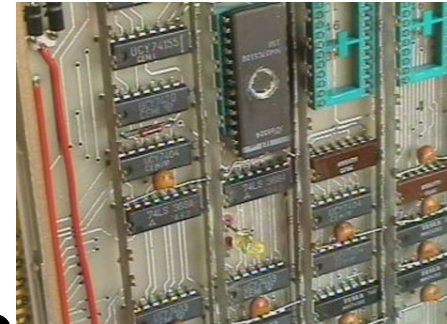


Химические элементы:

□ Металлы – Au, Ag, Rh, Ni, Cr

□ Полупроводники – Si, Ge

□ Неметаллы – C (DLC diamond like carbon)



Состав тонких покрытий



TiN

Химические соединения:

- Нитриды
- Карбиды
- ОКСИДЫ



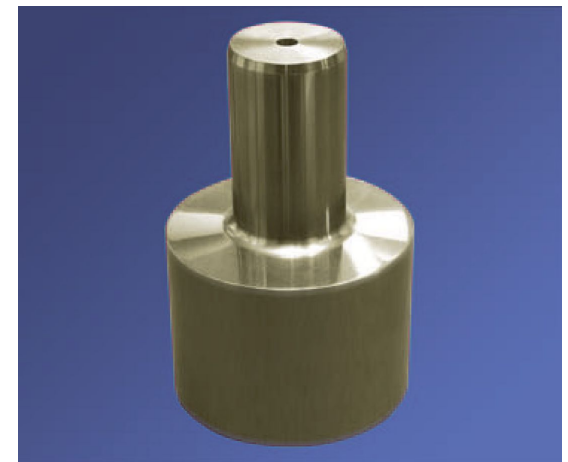
(Al, Ti)N



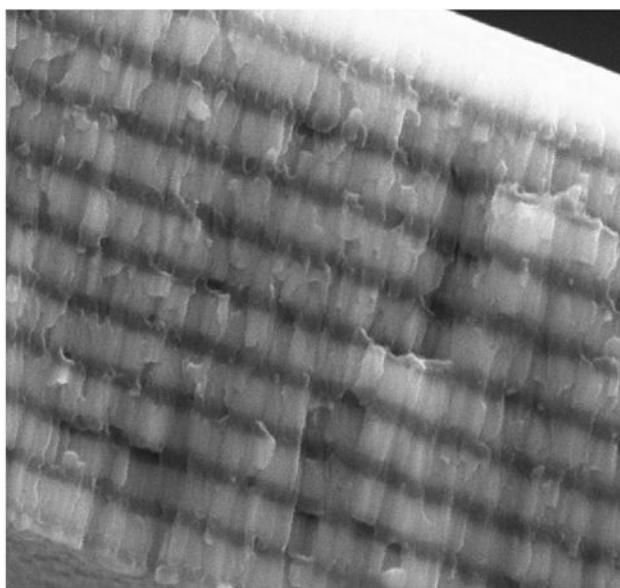
(Cr, Ti)N



ZrN

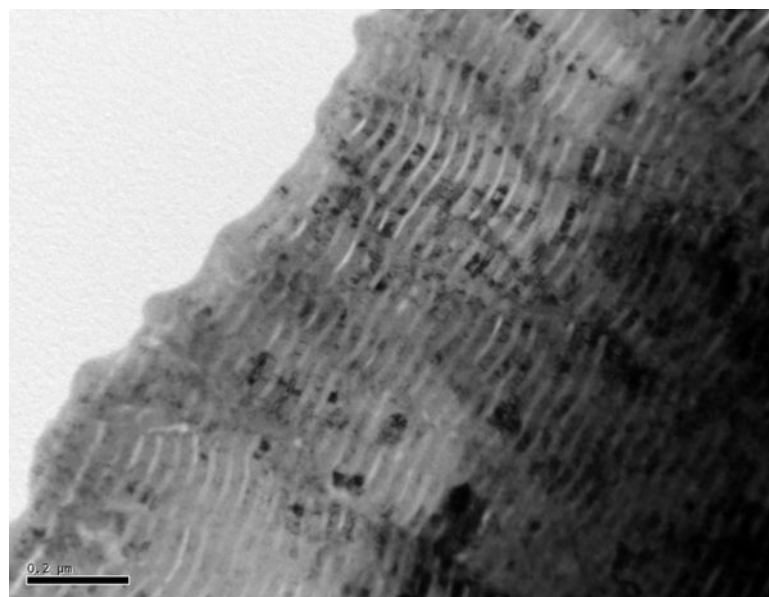


Нанослойные покрытия



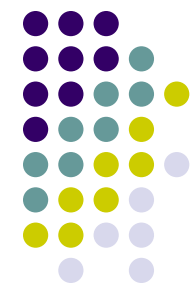
6 μm

Electron Image 1

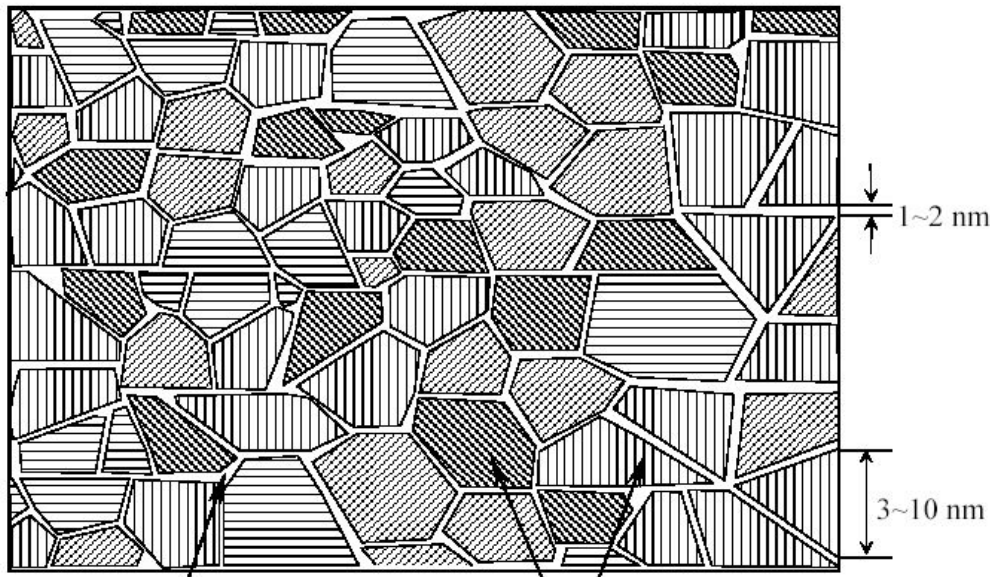


0,2 μm

Ti/Al (a) – толщина слоев 500 нм (б) – толщина слоев 25 нм

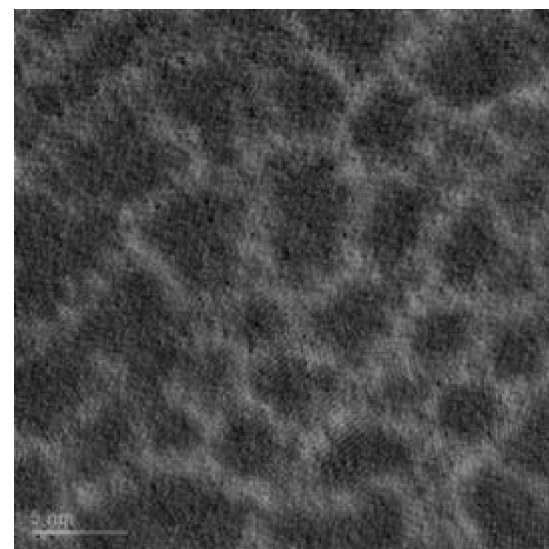


Объемные нс-покрытия



Amorphous phases (a-)
(ceramic, metal, carbon, etc.)

Hard nanocrystalline phases (nc-)
(nitrides, carbides, borides, oxides, silicides, etc.)





Объемные нс- покрытия состоят из несмешиваемых фаз (или фаз с ограниченной растворимостью) в виде нанокристаллов и аморфной фазы (*a*-), окружающей эти нанокристаллы.

В качестве нс- фаз выбирают соединения:

- **Нитриды** TiN, CrN, AlN, BN, ZrN, ...
- **Карбиды** TiC, VC, WC, ZrC, ...
- **Бориды** TiB₂, CrB₂, VB₂, WB, ...
- **Силициды** TiSi₂, CrSi₂, ZrSi₂, ...
- **Оксиды** Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZrO₂...

В качестве аморфной матрицы - соединения **Si-N, Al-N, B-N, C-C, B-C**

Синтез определяется возможностью одновременного со-осаждения нанокристаллических и аморфных фаз, например :

Ti-B-C-N (нс-TiC, TiB₂/ *a*-BN) (*Knotec, 1990*)

Ti-B-N (нс-TiN, TiB/ *a*-BN) (*Andrievski, Mitterer, 1990*)

Ti-Si-N (нс-TiN, TiSi₂/ *a*-Si₃N₄) (*Veprek et al., 1995*)

Ti-C-B (нс-TiB₂, TiC/ *a*-B-C) (*Levashov, Moore et. al., 1997*)

Ti-Si-B-N (нс-TiB₂, TiN, TiSi₂/ *a*-Si₃N₄) (*Levashov, Shtansky, et. al., 1999*)

WC/DLC (нс-WC/ *a*-C) (*Voievodin et al., 1999*)

Ti-Al-B-N (нс- TiB₂ , TiAlN/ *a*-BN, AlN) (*Levashov, Shtansky, et. al., 2001*)

W-Si-N (нс-W₂N/ *a*-Si₃N₄) (*Musil, Cavaleiro, Louro, 2002*)

TiC/DLC (нс- TiC/ *a*-C) (*Stuber et al., 2002*)

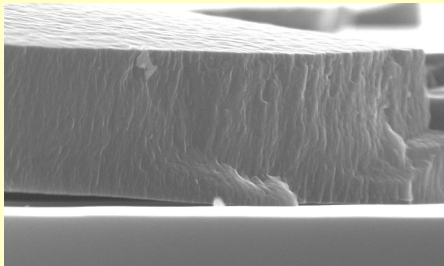
Ti-Al-Si-N (нс-TiAlN/ *a*-Si₃N₄) (*Park, Choi, 2003*)

Cr-Si-N (нс- CrN/ *a*-Si₃N₄) (*Martinez et al., 2004*)

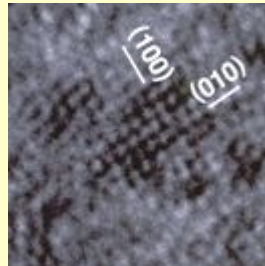
Методы исследования структуры тонких покрытий



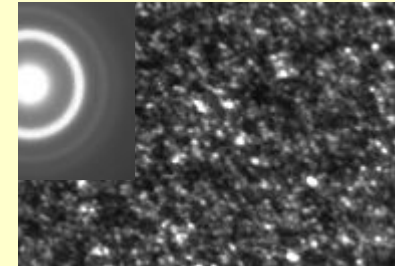
Сканирующая электронная микроскопия (SEM)



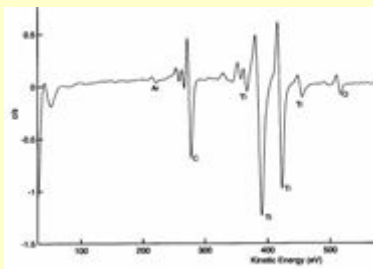
ТЕМ высокого разрешения (HRTEM)



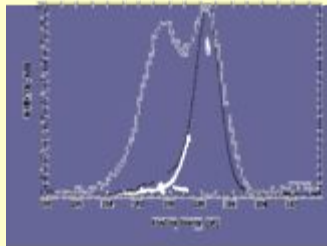
Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ)



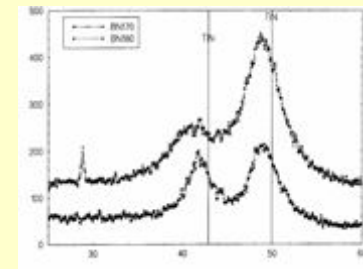
Оже- электронная спектроскопия (AES)



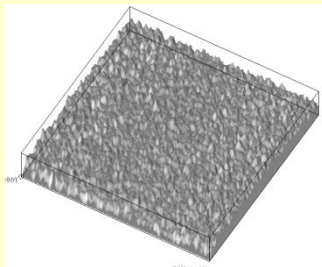
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)



РФА (XRD)



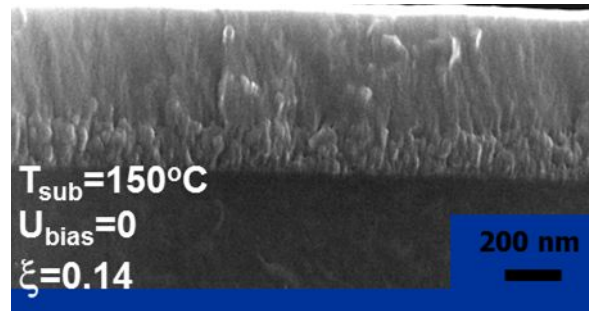
Туннельная или атомная силовая микроскопия (AFM)



Толщина тонких покрытий

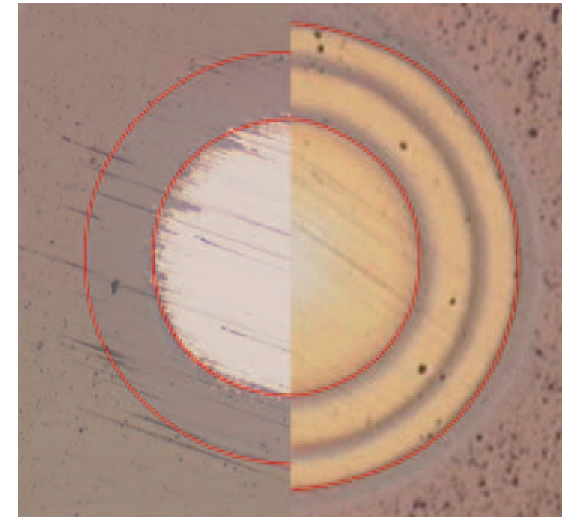


- Изломы

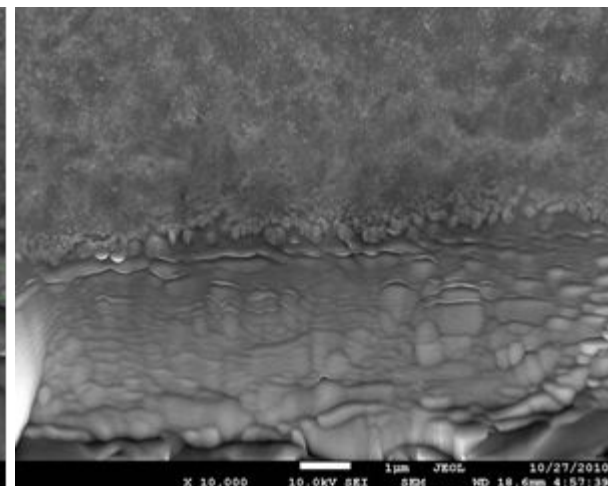
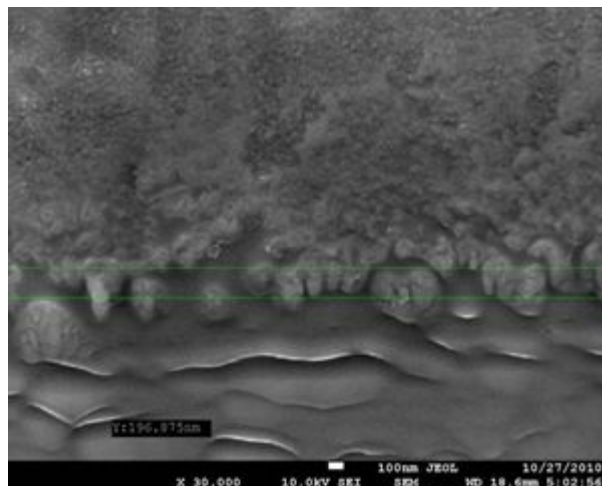


- Шар-шлиф (при $h > 1,5 \div 2 \mu m$)

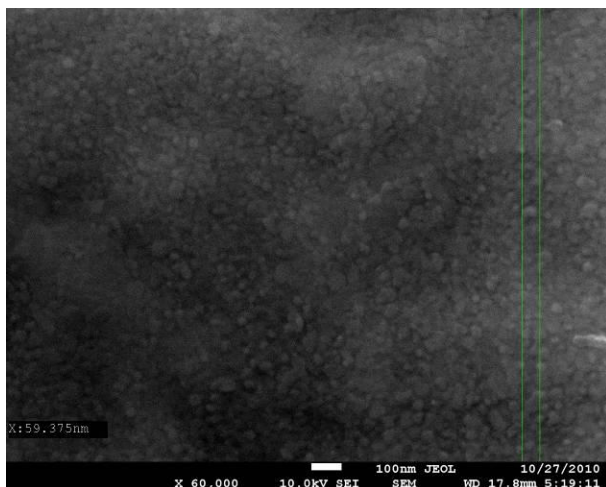
- Шлифы (использование ионных пучков)



Использование техники сфокусированного ионного травления (FIB)



Участок поверхности объекта, протравленного сфокусированным ионным пучком

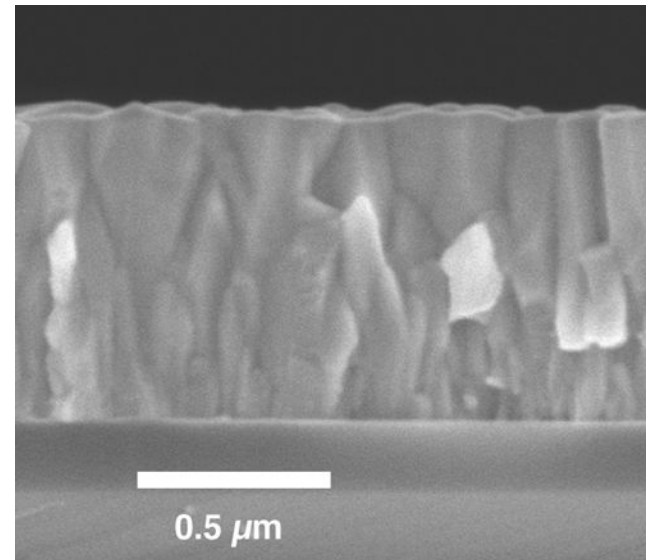
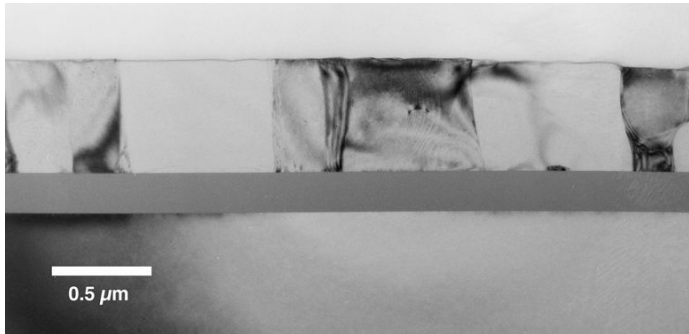


Поверхность покрытия TiN

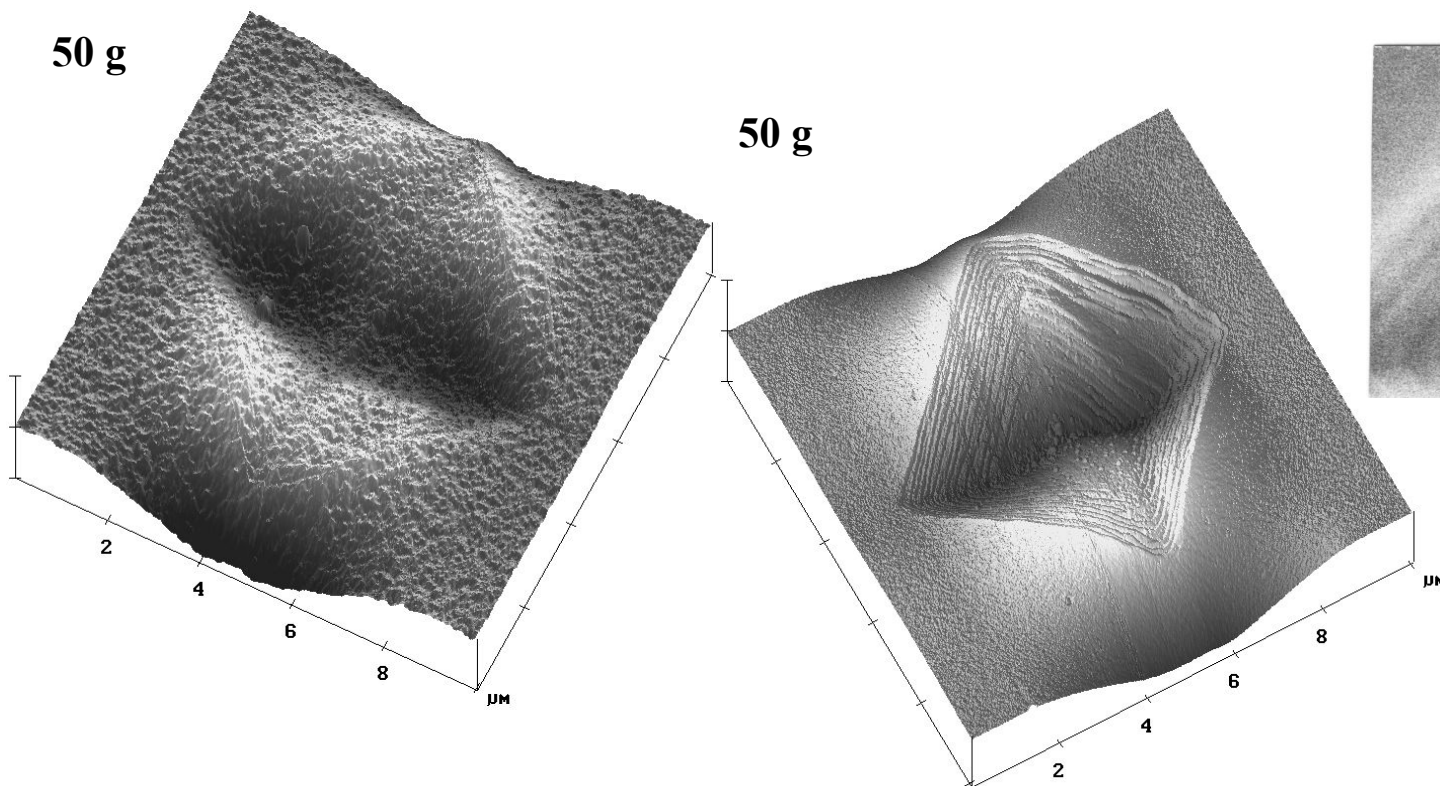
Микроструктура покрытий



- Растровая электронная микроскопия (РЭМ)



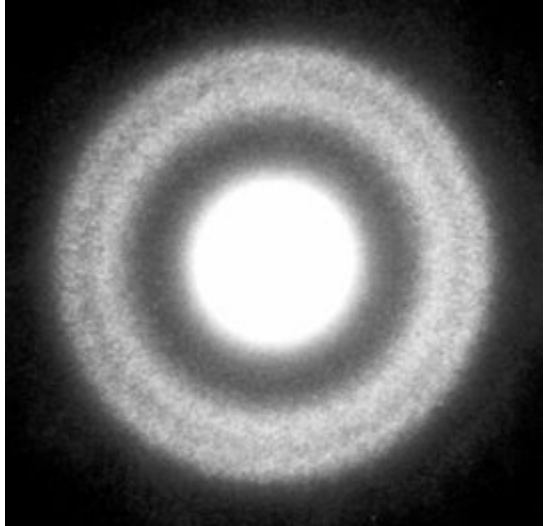
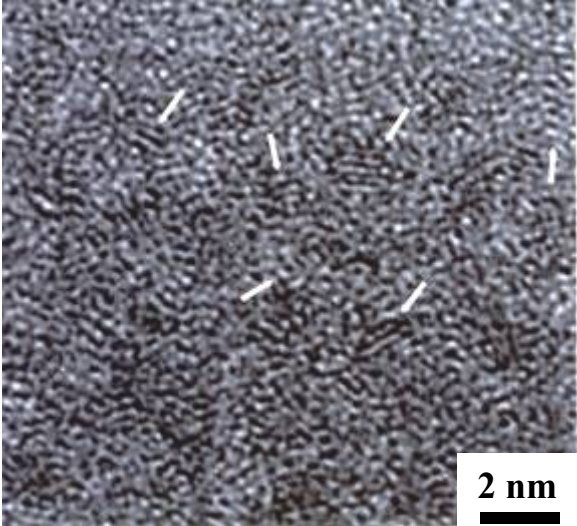
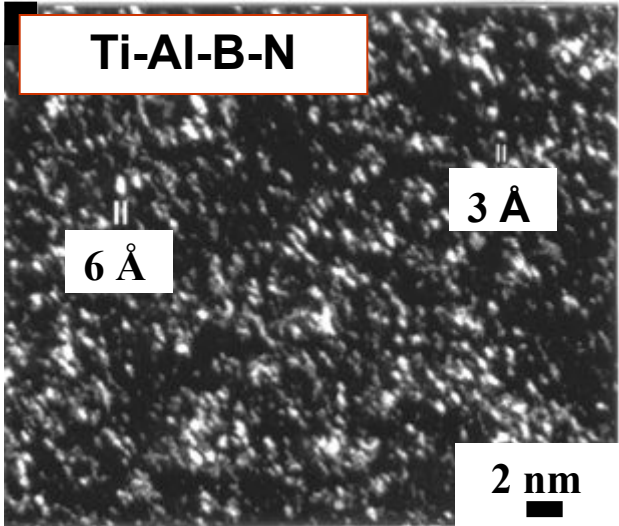
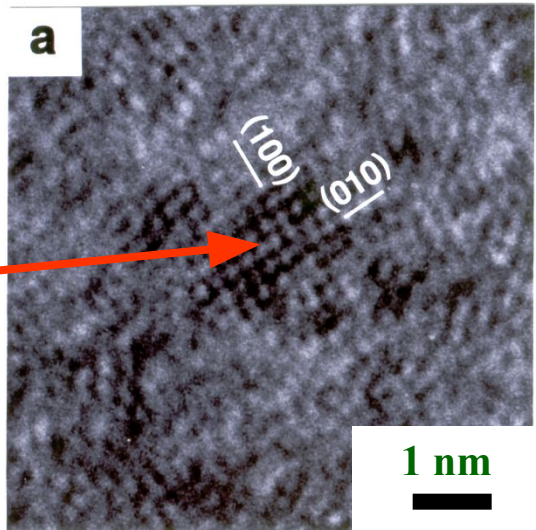
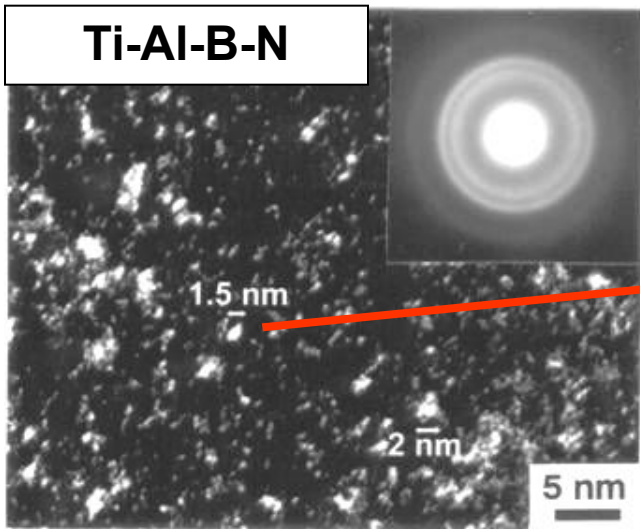
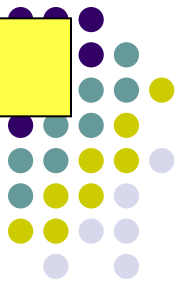
Механизмы локализованной деформации МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НС- ТОНКИХ ПЛЕНОК



Гомогенная деформация

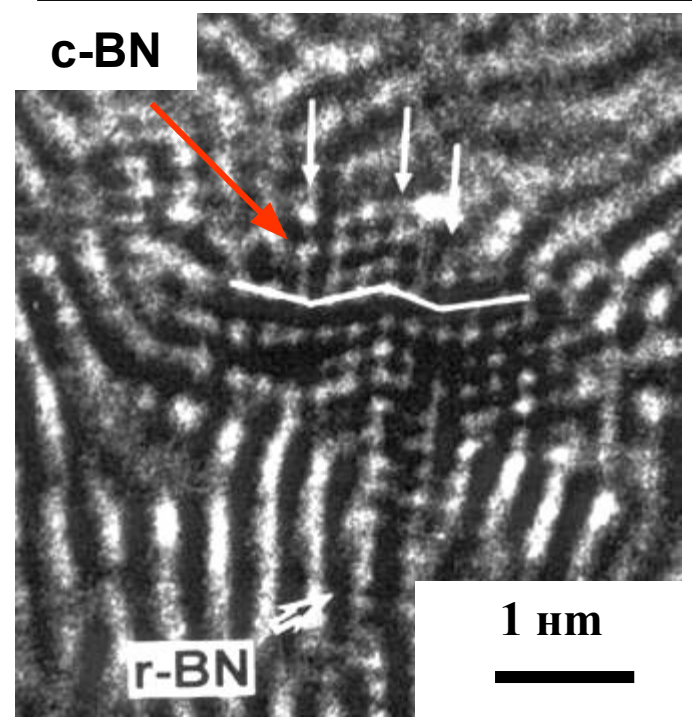
Негомогенная деформация с
образованием ступенек сдвига

Пример нс- пленки в системе Ti-Al-B-N

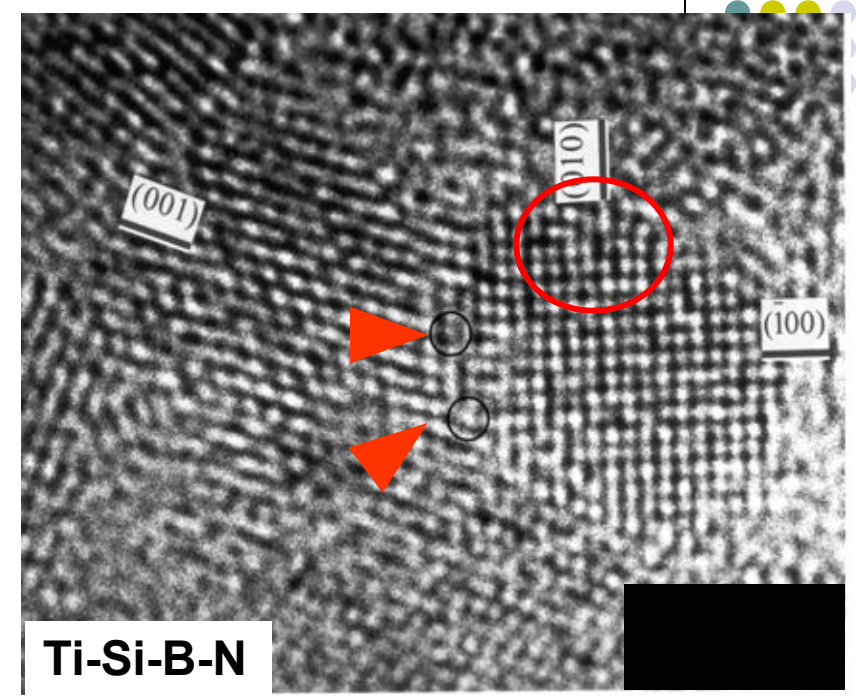




Дефекты структуры наноструктурных тонких покрытий

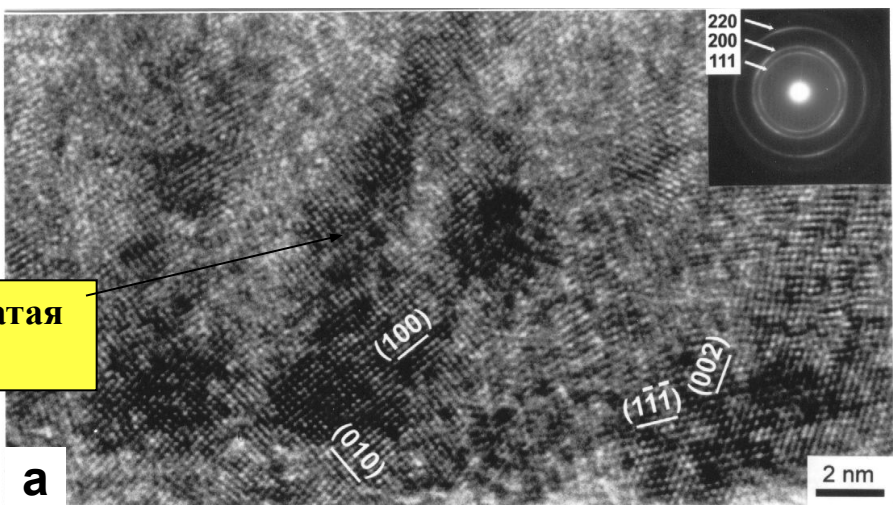


Двойные стыки внутри кристалла c-BN размером 2 нм



Дислокации несоответствия на границе и краевая дислокация внутри зерен

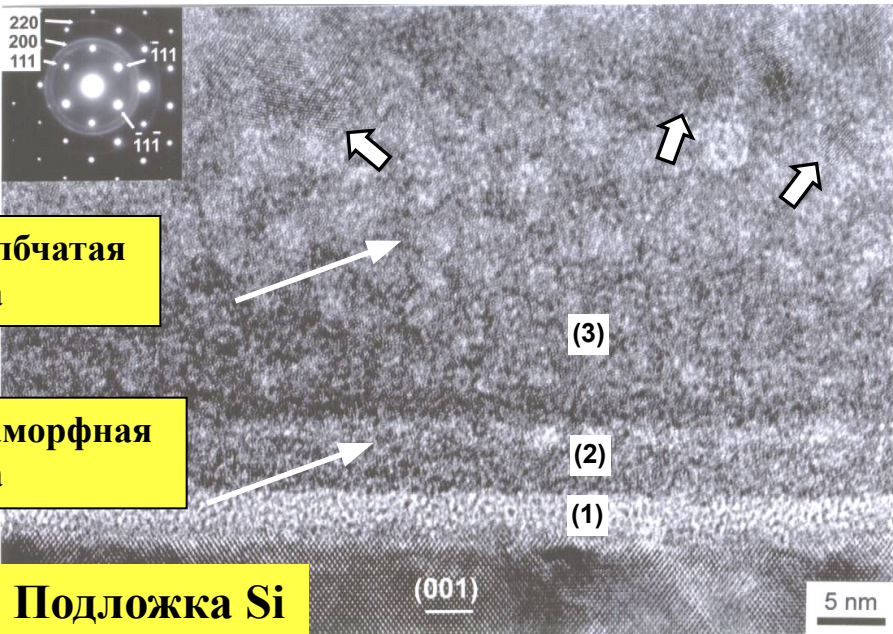
Механизм роста нс- пленок на примере Ti-Si-N



нс- столбчатая структура

a

Поперечное сечение указывает на слоистую структуру пленки:
 - первоначально растут аморфные слои (1), (2) и (3)



нс - нестолбчатая структура

Рентгеноаморфная структура

Подложка Si

- затем формируется слой с кристаллитами TiN в аморфной матрице (стрелками показаны отдельные нанокристаллы)
 - последний слой имеет столбчатую структуру.

**Механизмы зарождения:
Странского и Крастанова
(слой + островки роста)**

$$[110]_{Si} // [001]_{fcc} // [110]_{fcc}$$

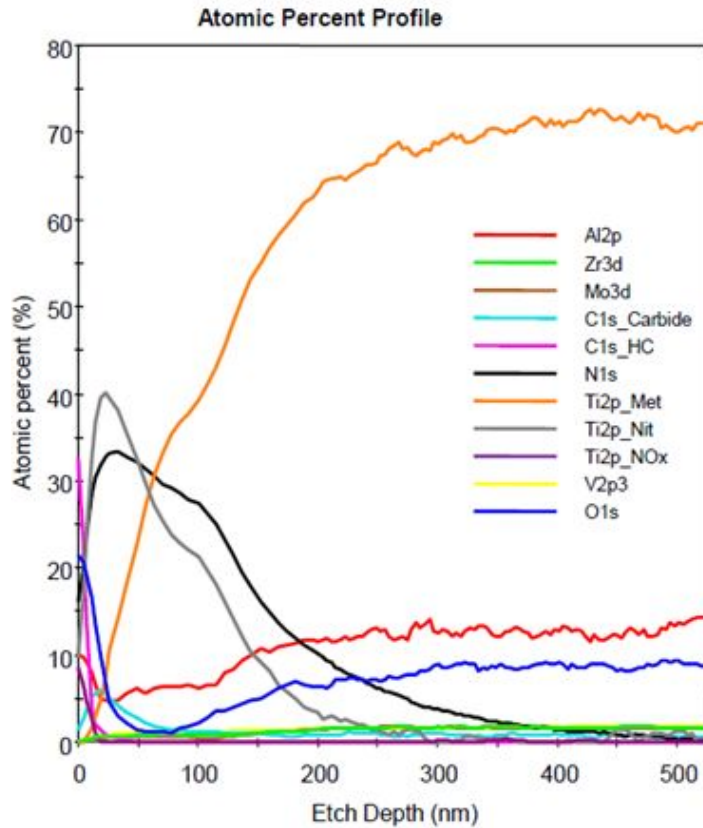
Спектроскопия поверхности



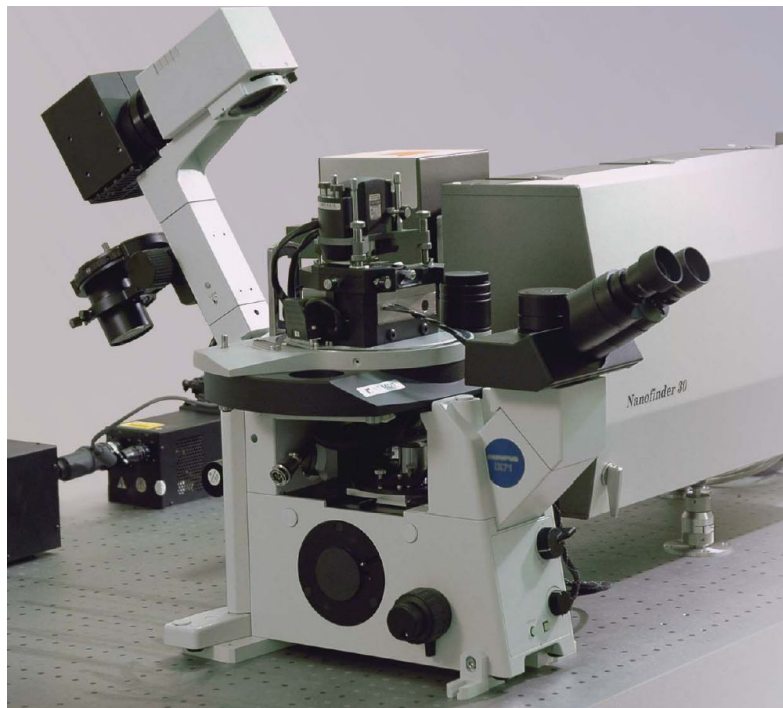
- Микрорентгеноспектральный анализ ($h_{\text{ин}} = 1 \div 3$ мкм);
- Оже-спектроскопия, масс-спектроскопия вторичных ионов ($h_{\text{ин}} =$ несколько нм);
- Фотоэлектронная спектроскопия ($h_{\text{ин}} =$ до 0,5 нм)



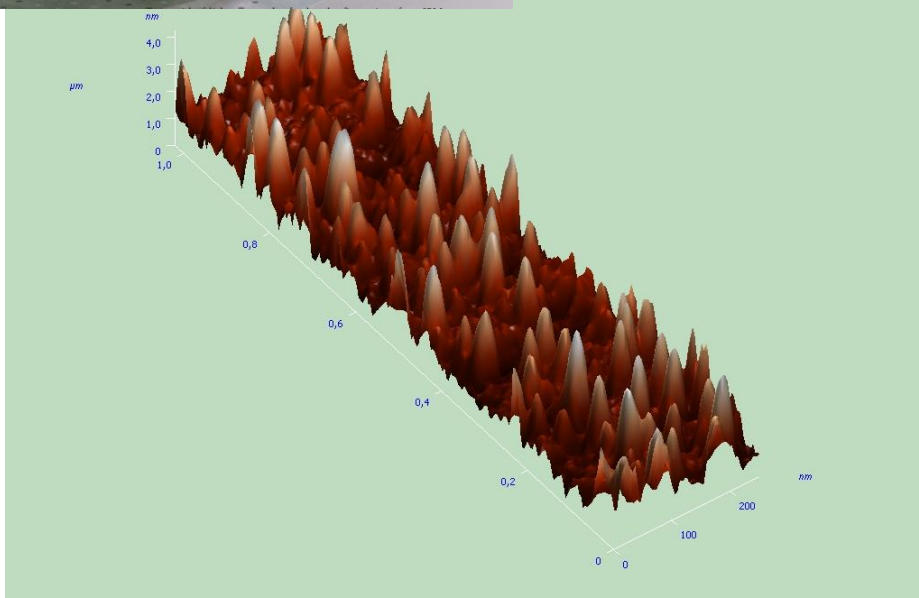
Фотоэлектронная спектроскопия



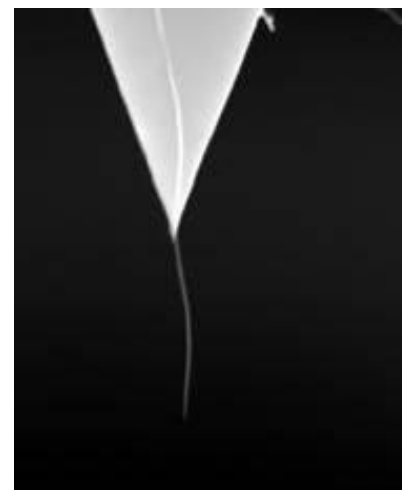
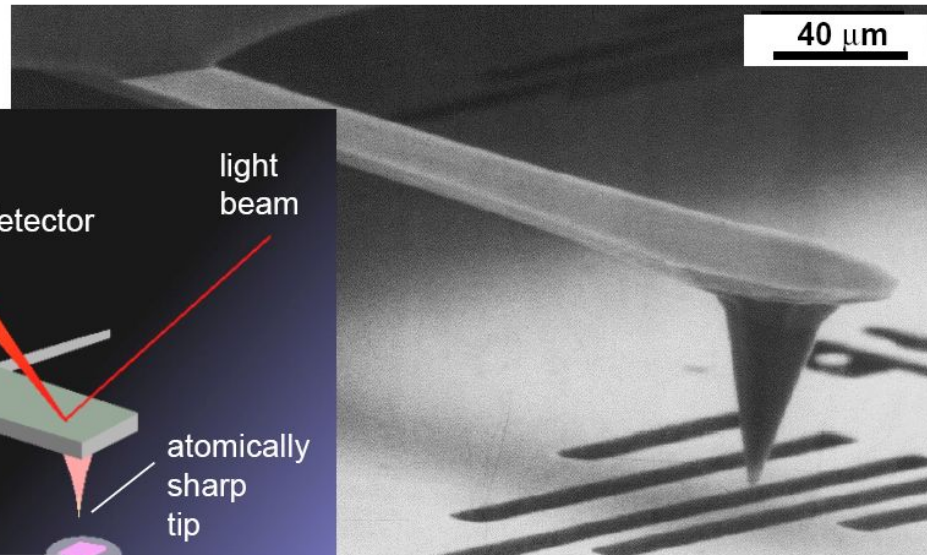
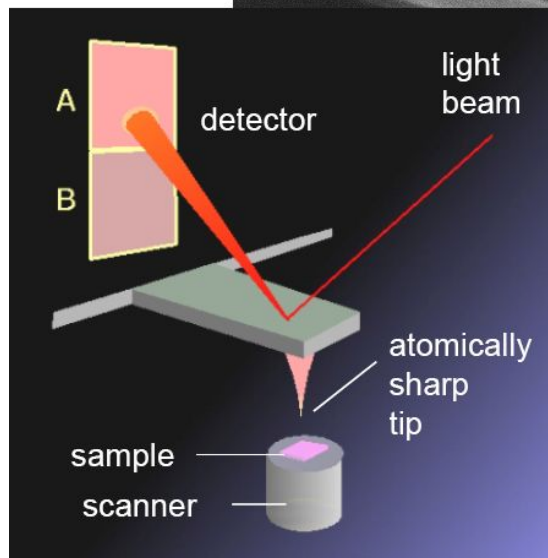
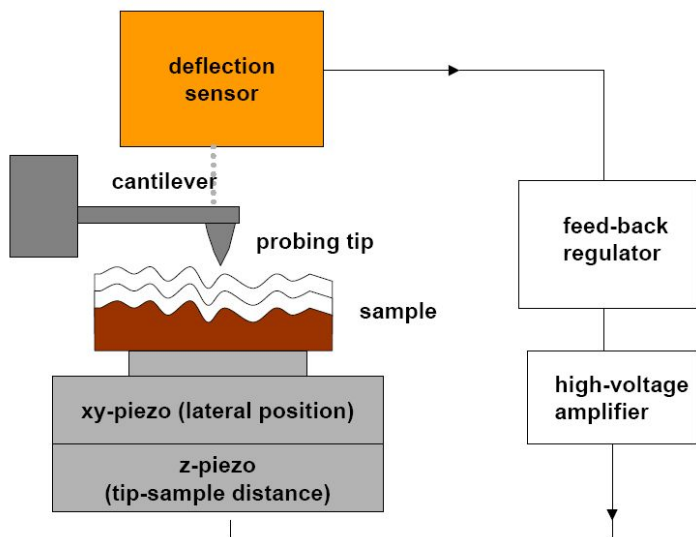
Зондовая сканирующая микроскопия



Разрешение $0,5-1$ нм



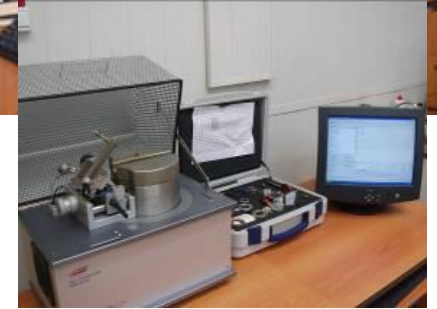
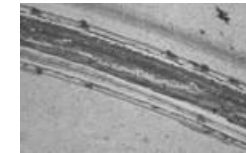
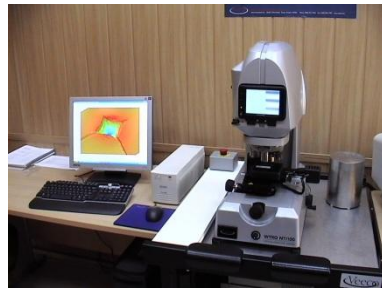
Зондовая сканирующая микроскопия



Изучение механических и функциональных свойств тонких покрытий

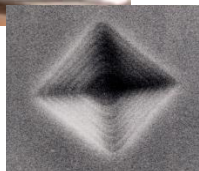
Изучение трибологических свойств

Профилометрия поверхности



Методы изучения

Измерение нанотвердости



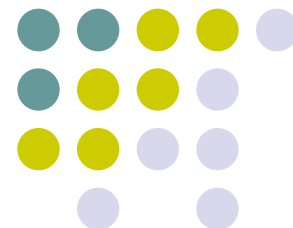
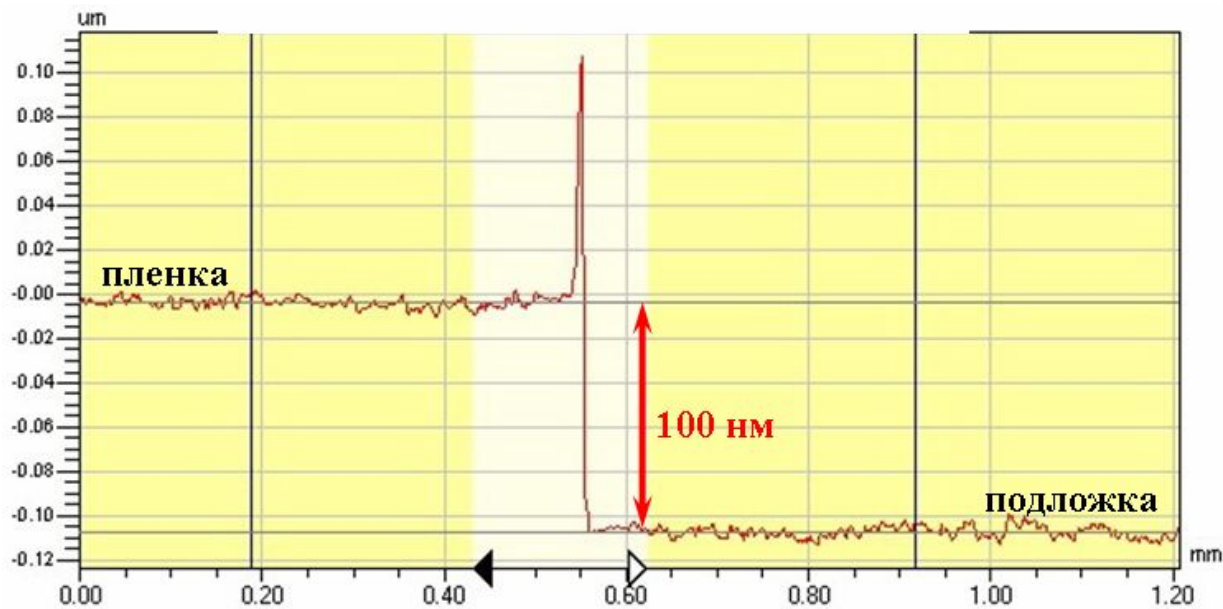
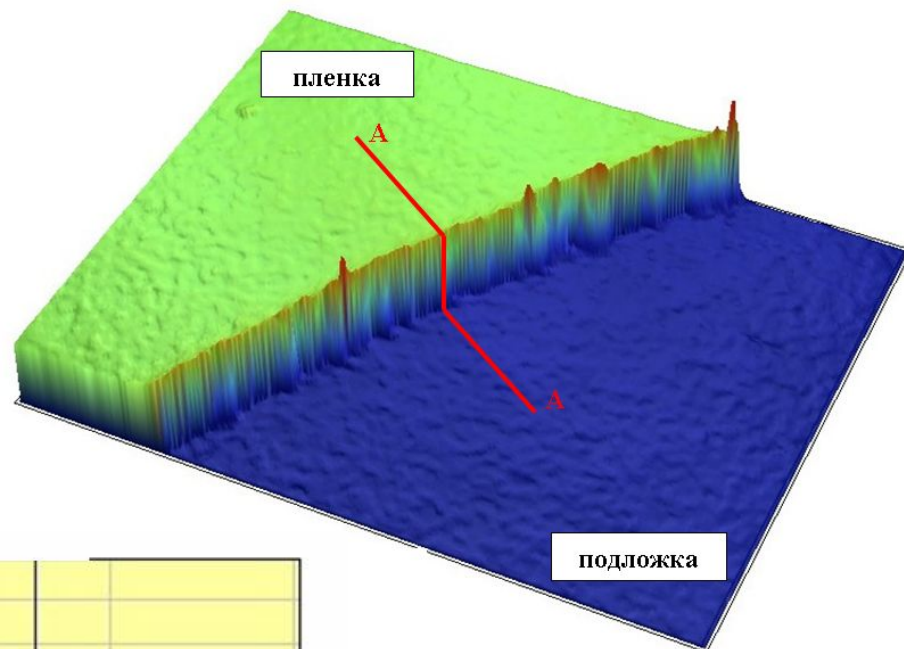
Изучение адгезионной прочности



Изучение стойкости к ударным нагрузкам



Профилометрия поверхности



Наноидентирование

определение твердости, модуля упругости и упругого восстановления

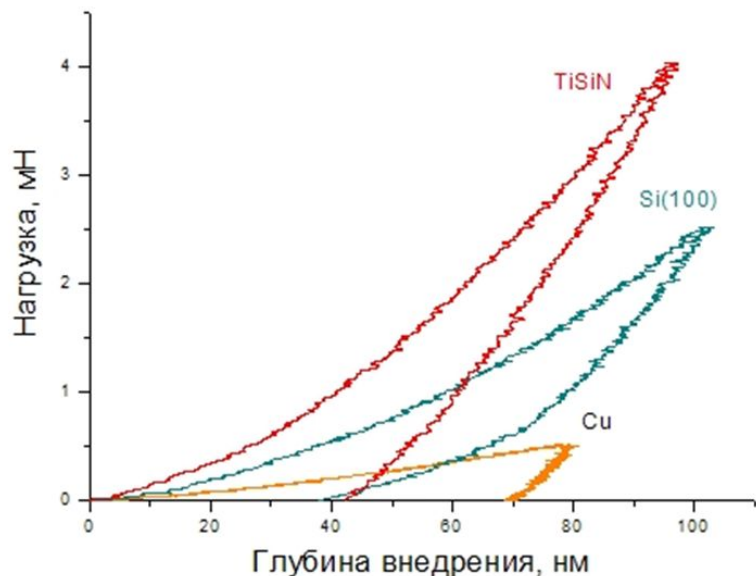
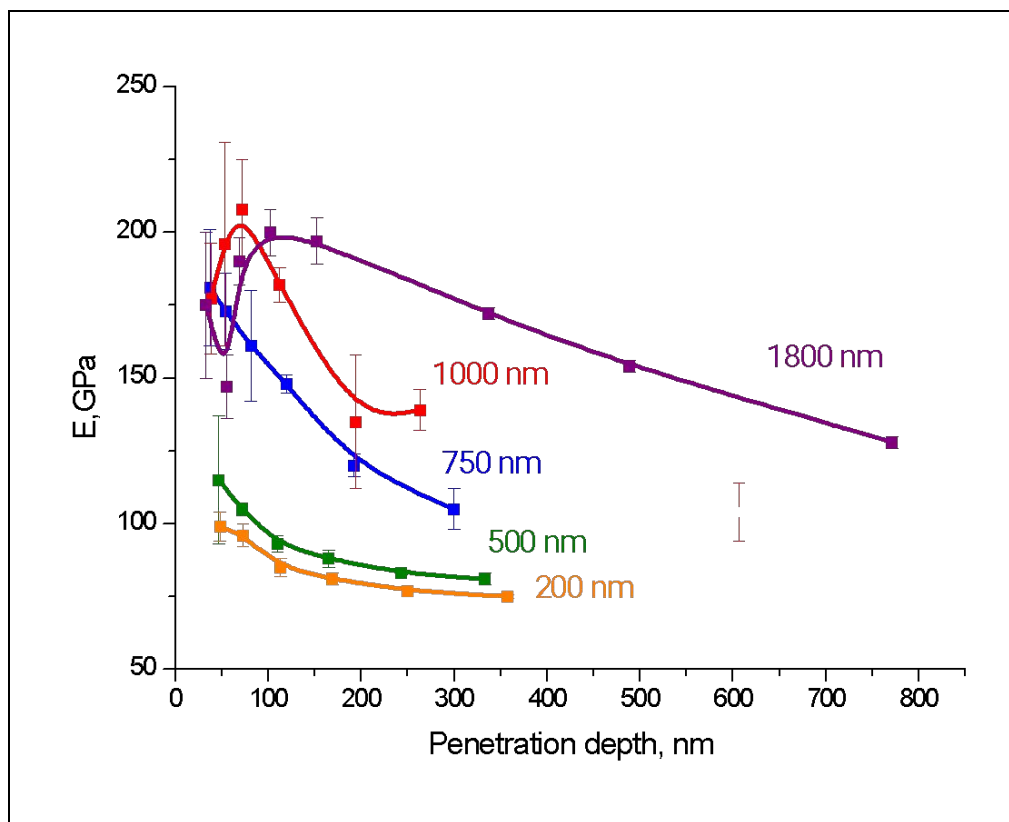


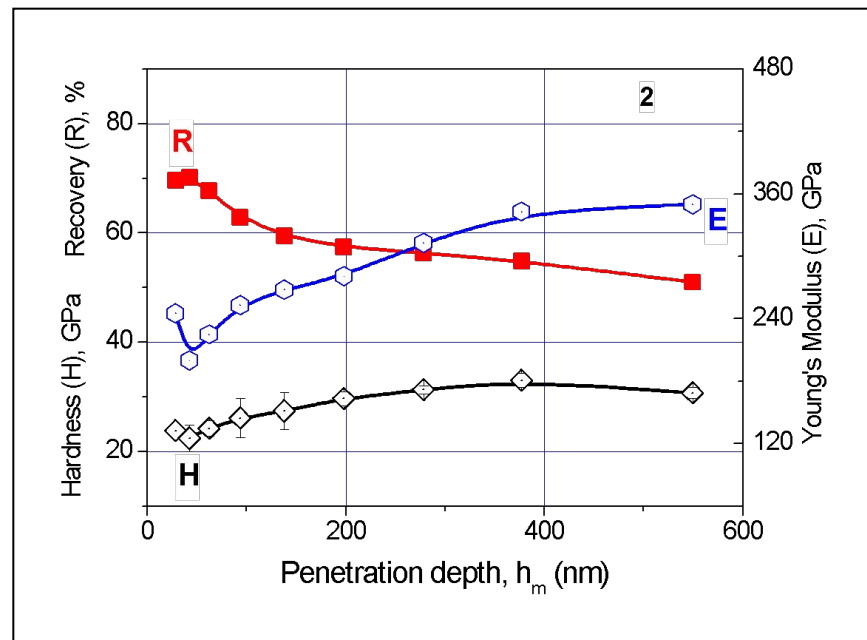
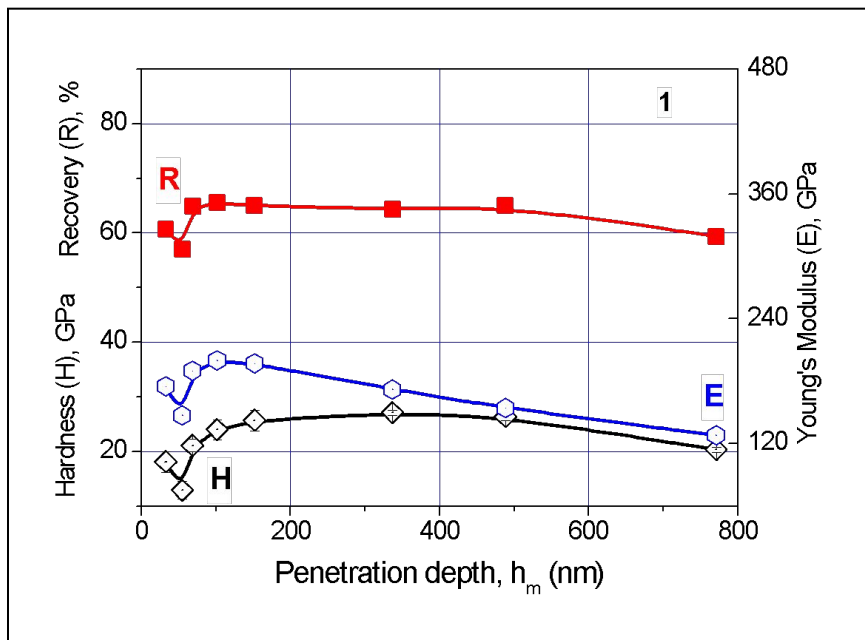
Таблица 2. Свойства материалов, рассчитанные по данным наноиндетирования.

Материал	H, ГПа	E, ГПа	R, %
Медь	2,1	121	14
Титан (OT4-1)	4,1	130	19
Многослойная пленка Ti/ α -C:H	8,0	128	34
Аморфная лента Zr-Cu-Ti-Ni	11,5	117	42
Кремний (100)	11,8	174	62
Тонкая пленка Ti-Si-N	28,4	295	62

Зависимость модуля упругости не-пленок Ti-S-Ca-P-O-N разной толщины на подложке из плавленого кварца от глубины вдавливания индентора



Зависимости твердости (H), модуля упругости (E) и упругого восстановления (R) нс-покрытия Ti-C-Ca-P-O-N (h= 1,8 мкм) на подложках плавного кварца и сапфира от глубины погружения индентора



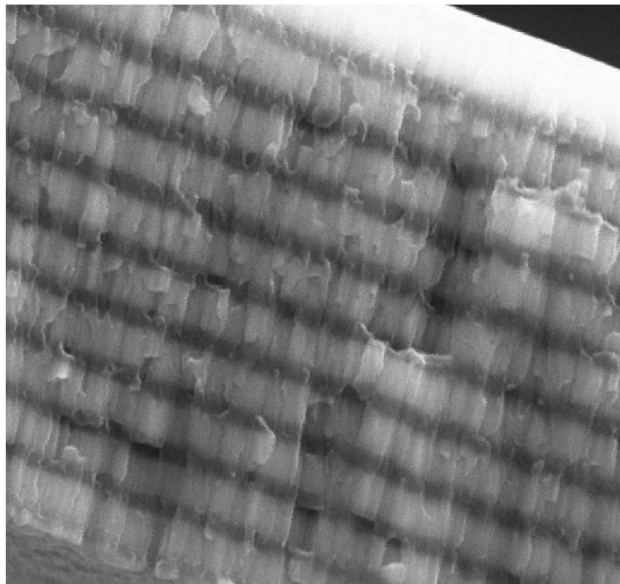
Плавленый кварц

H= 23 ГПа
E= 210 ГПа
R= 63-64%

сапфир

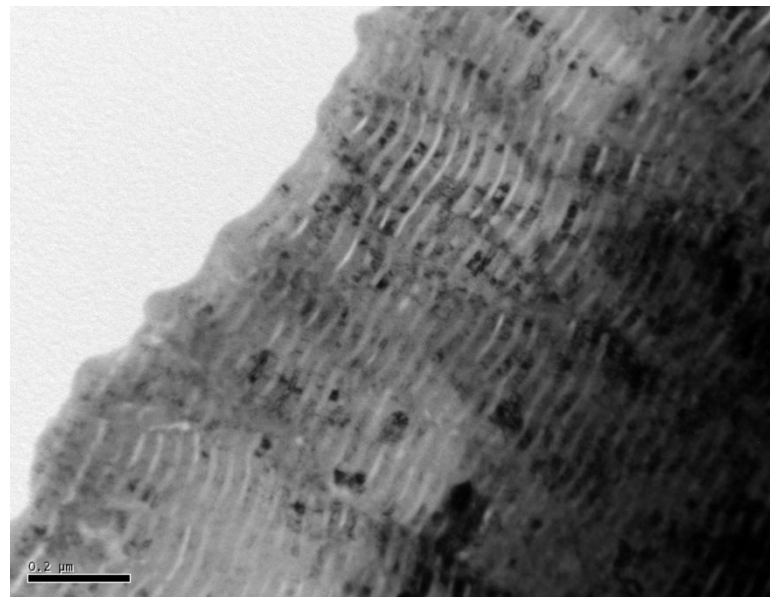
Нанослойные покрытия

Ti/Al (а) – толщина слоев 500 нм (б) – толщина слоев 25 нм



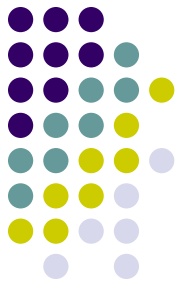
6 μm Electron Image 1

а



б

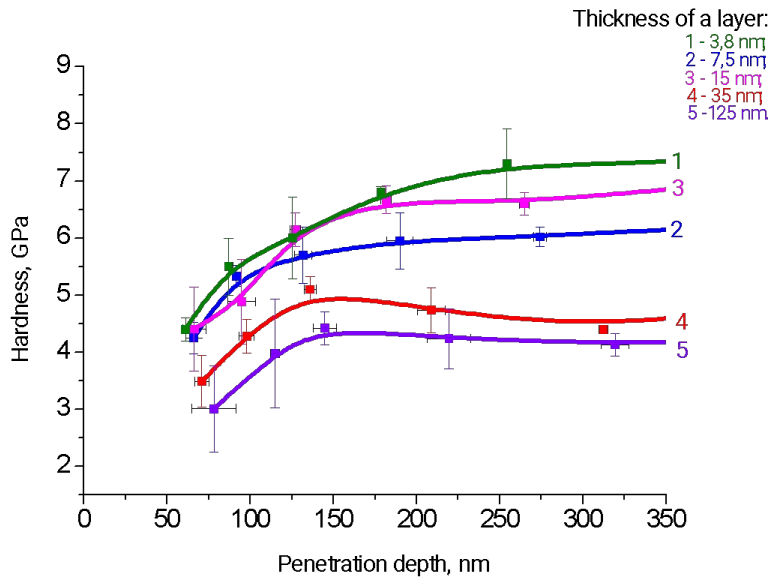
Как влияет толщина отдельного слоя на механические свойства всего покрытия?



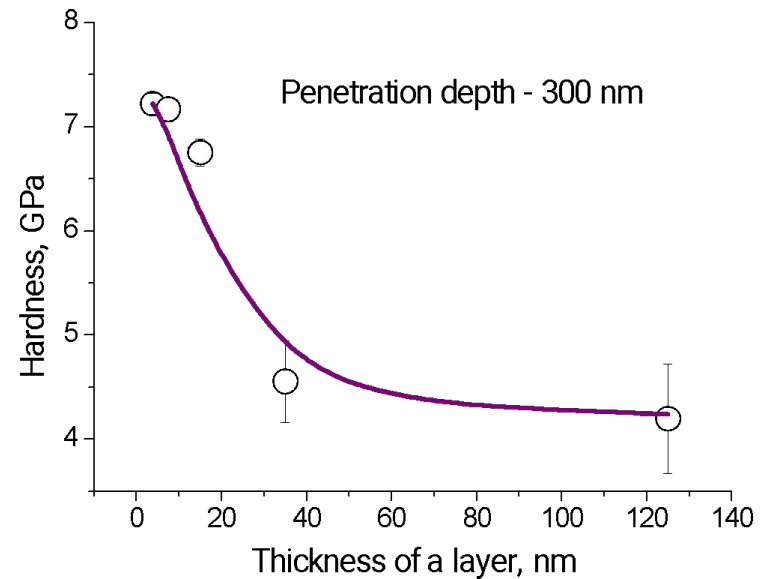
Нанослойные покрытия Ti/Al с различной толщиной слоя на подложках из плавленного кварца.

$h = 3 \text{ мкм}$

Твердость покрытий с различной толщиной слоя

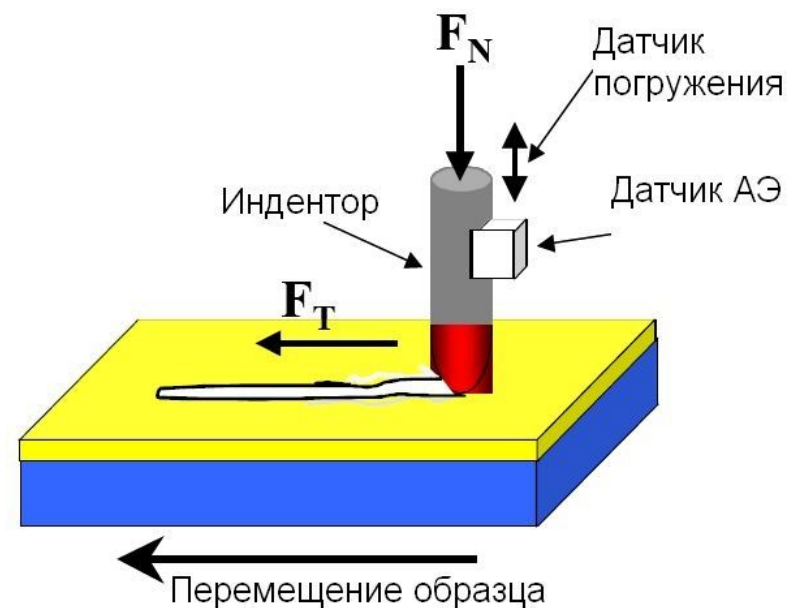
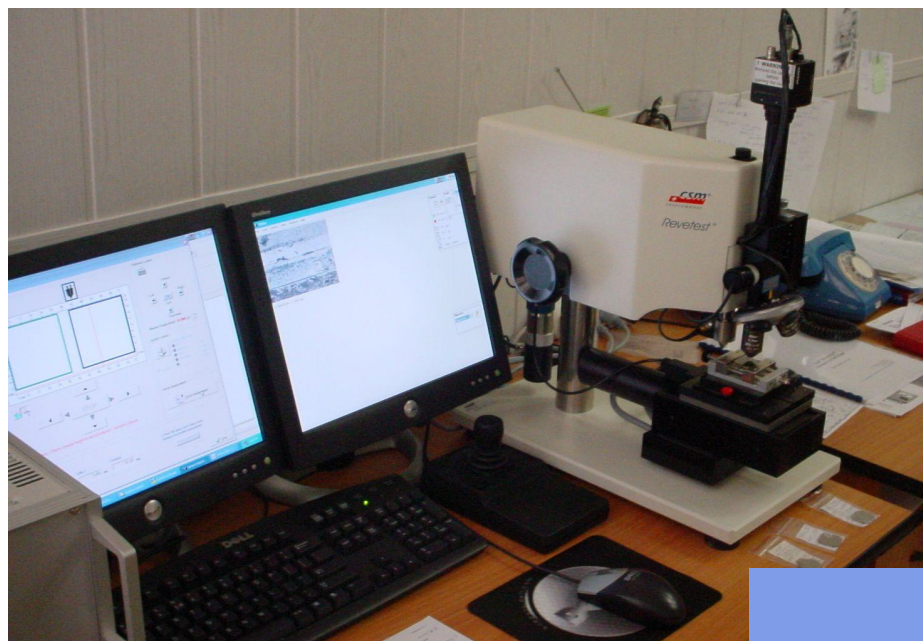


Зависимость твердости от толщины слоя (закон Холла-Петча)

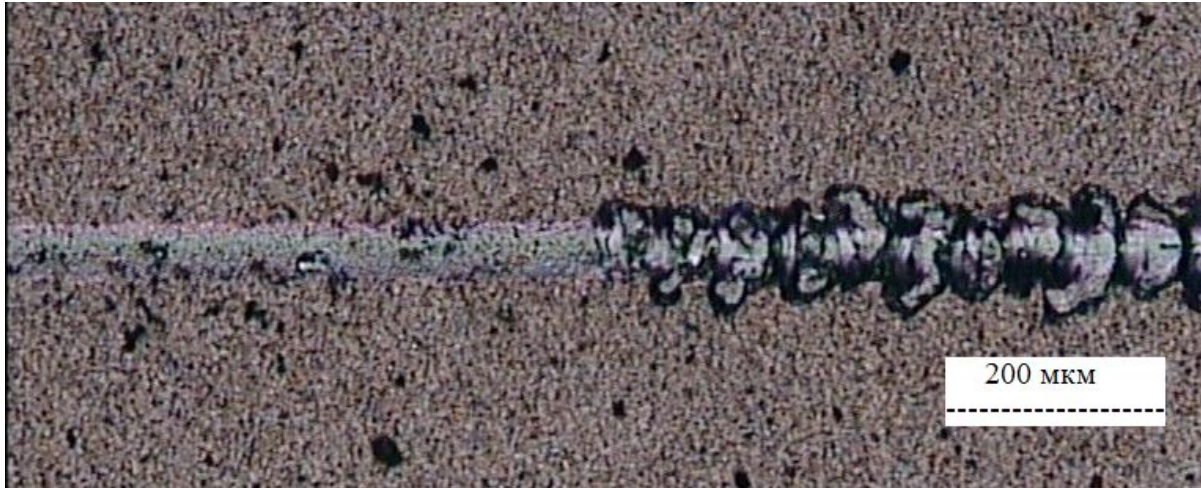


Измерение адгезии покрытий. Скратч- тестирование

Прибор/ назначение	Цель измерения	Результаты теста
Revetest (склерометр) Царапанье алмазным индентором покрытий при нарастающей нагрузке до разрушения (нагрузка 1-200 Н, глубина царапины до 1мм)	Определение адгезионной прочности и стойкости к царапанью Определение механизма разрушения покрытий	Критическая нагрузка Зависимость от нагрузки: - внешнего вида царапины - акустической эмиссии - коэффициента трения - глубины царапины

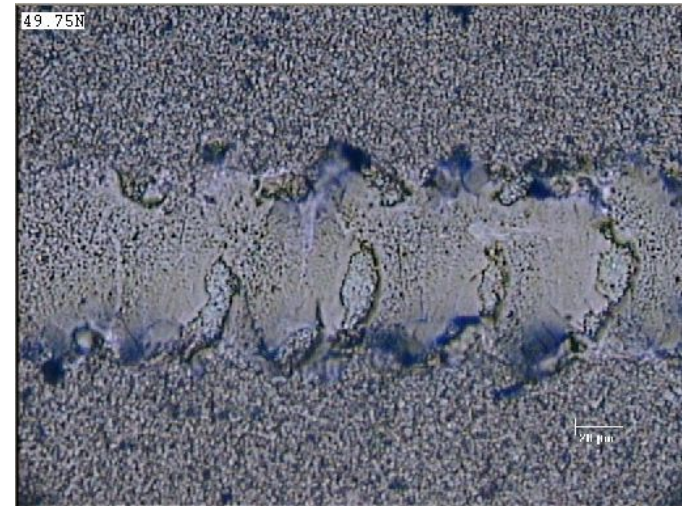


Определение критической нагрузки

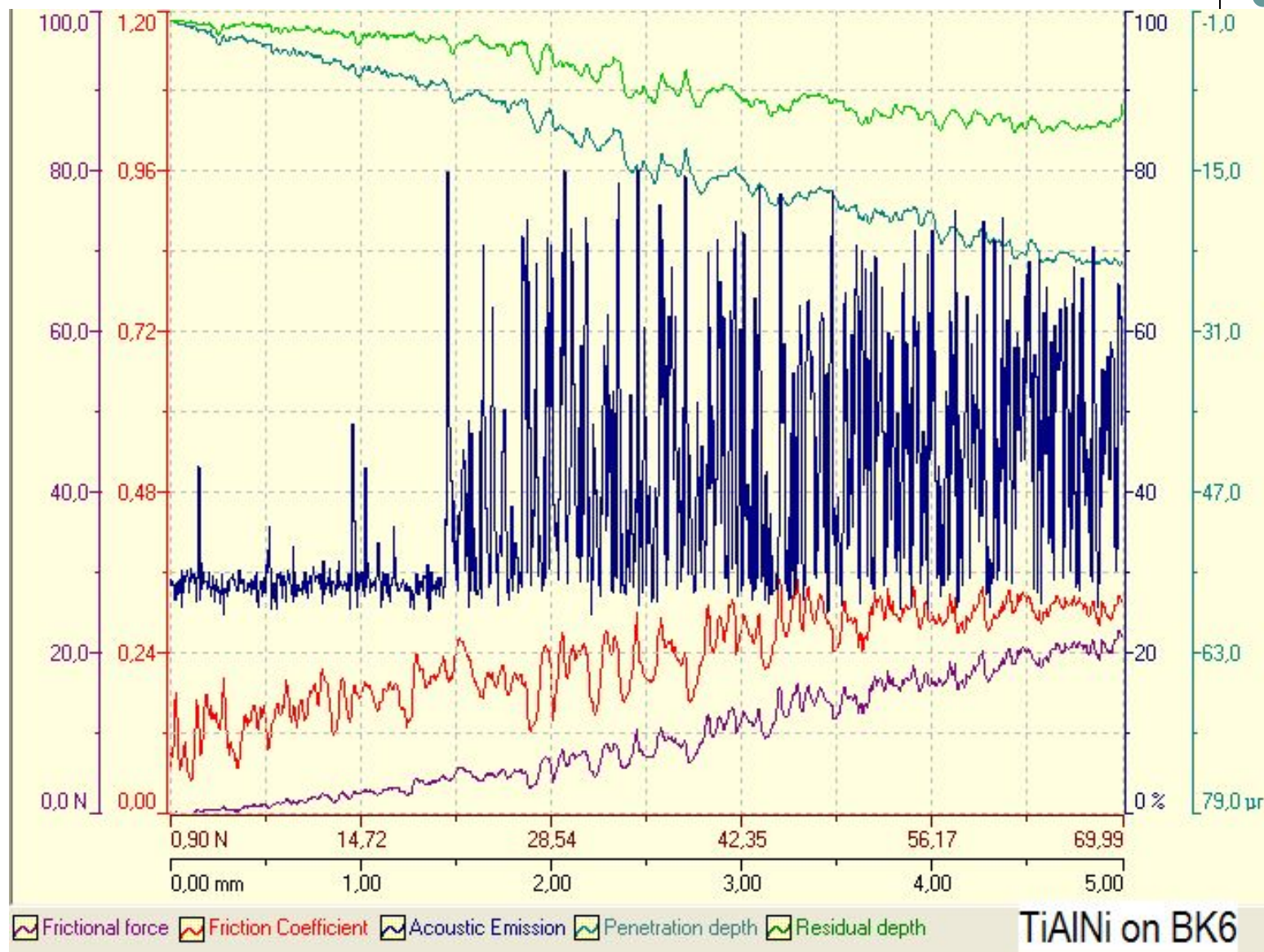


Увеличение нагрузки =====>

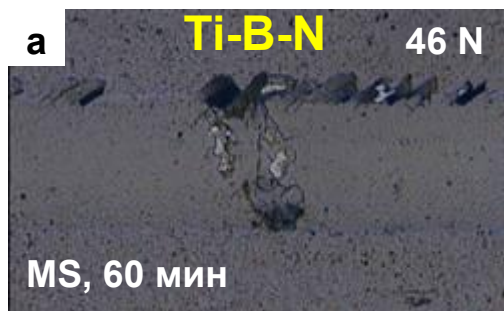
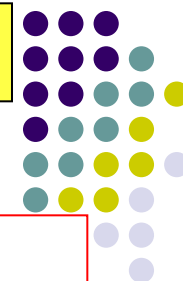
Исследование царапины для
определения критической нагрузки L_c



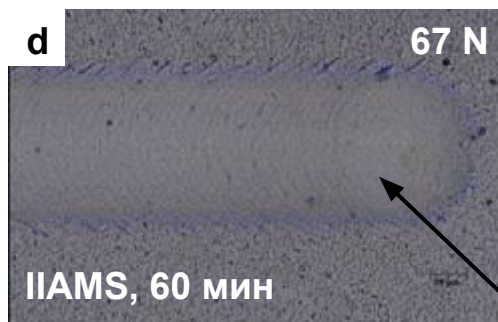
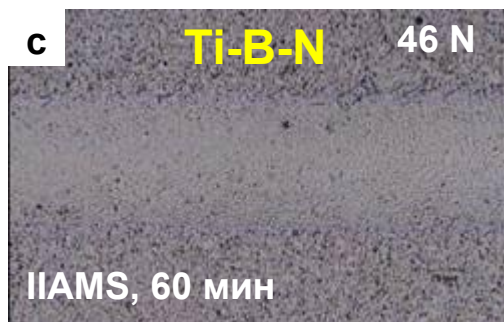
Определение критической нагрузки одновременно четырьмя методами



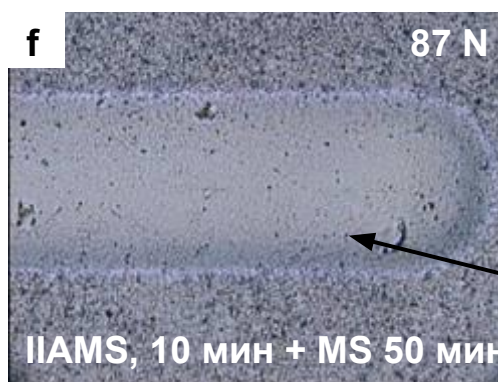
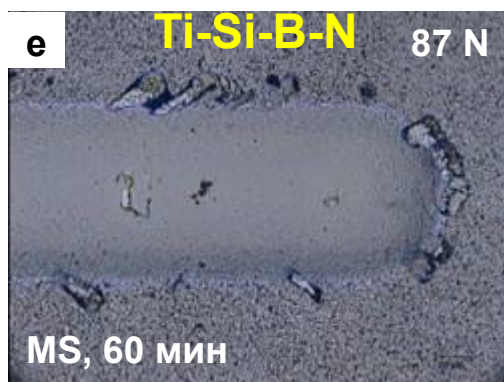
Разрушение пленок при скратч-тестировании



Межплоскостное
расщепление
(адгезионное
разрушение)

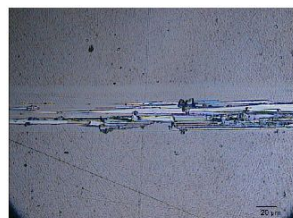


Образование
вытянутых трещин
(когезионное
разрушение)

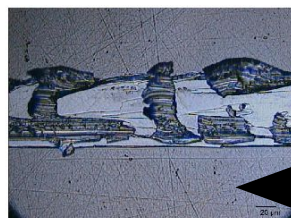


Ионная бомбардировка
растущей пленки
улучшает адгезию к
подложке

Скратч-тестирование нанослойных покрытий Ti/Al с толщиной слоя менее 50 нм на металлических и оксидных подложках

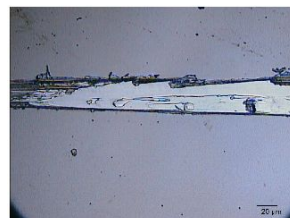


Ti-AlonSap-2-1,5.BMP

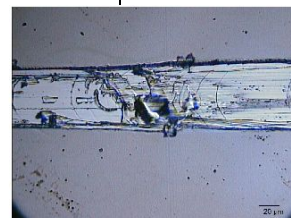


Ti-AlonSap-2-9,4.BMP

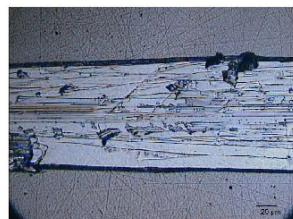
Подложка – сапфир



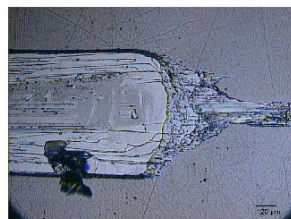
Ti-AlonFQ-2-0,9.BMP



Ti-AlonFQ-2-7,4.BMP

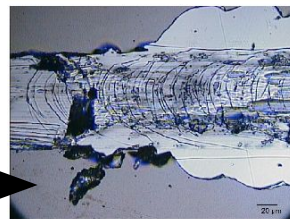


Ti-AlonSap-2-22,5.BMP

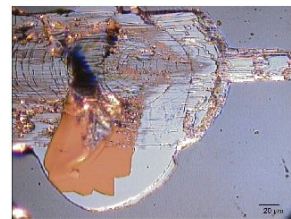


Ti-AlonSap-2-29,4.BMP

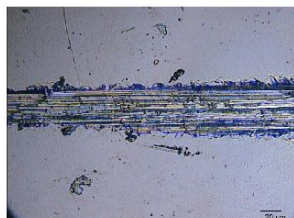
Подложка –
плавленный кварц



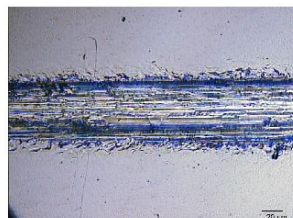
Ti-AlonFQ-2-13,8.BMP



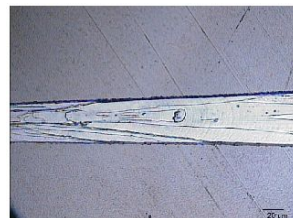
Ti-AlonFQ-2-29,2.BMP



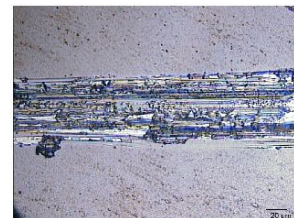
Ti-AlonTi10-1-2,3.BMP



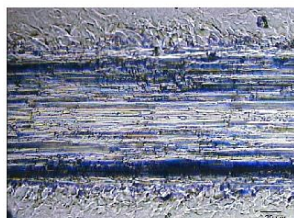
Ti-AlonTi10-1-4,7.BMP



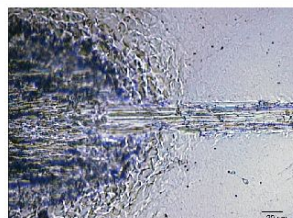
Ti-AlonTi7-1-0,9.BMP



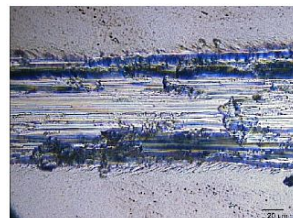
Ti-AlonTi7-1-6.BMP



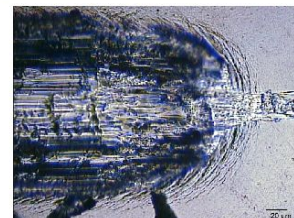
Ti-AlonTi10-1-18,8.BMP



Ti-AlonTi10-1-29,9.BMP



Ti-AlonTi7-1-14,2.BMP



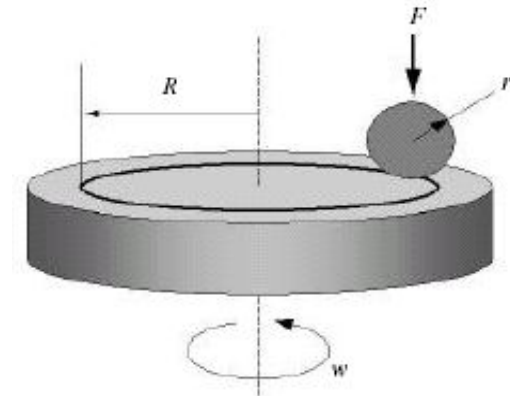
Ti-AlonTi7-1-29,3.BMP

Подложка – титан Grade 4

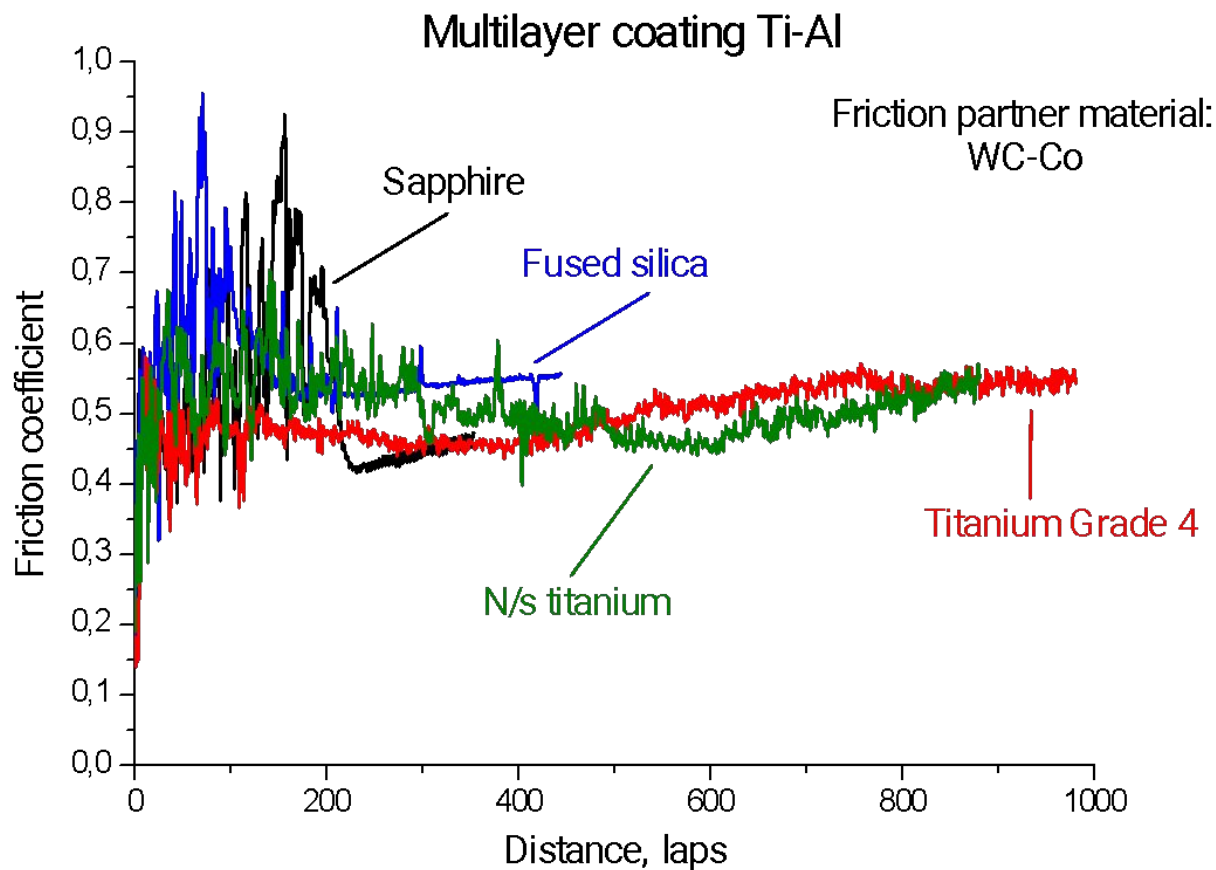
Подложка – н/с титан

Измерение коэффициента трения и приведенного износа

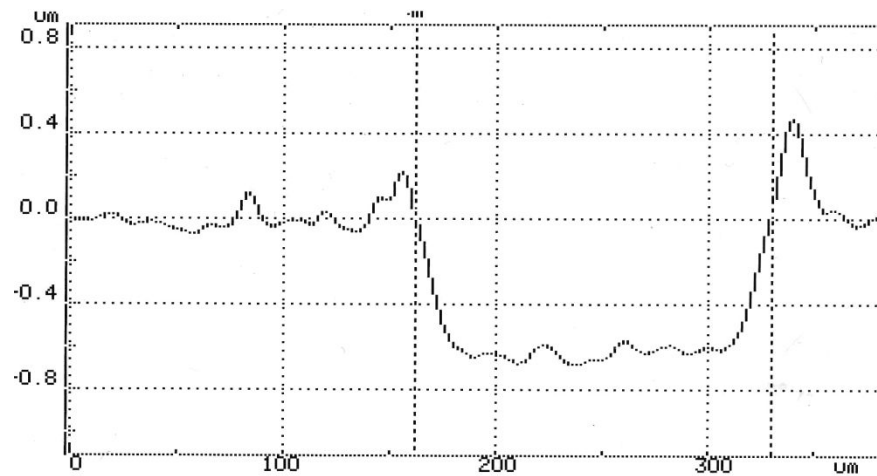
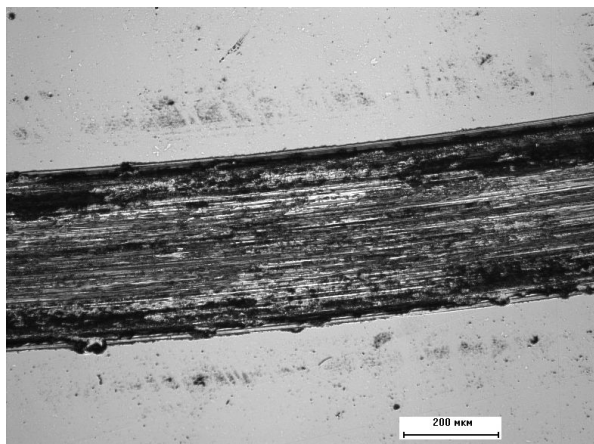
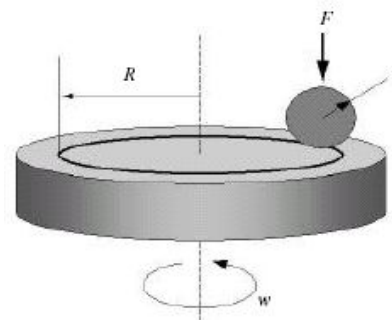
Прибор/ назначение	Цель измерения	Результаты теста
Tribometer (машина трения), испытание на износ Нагрузка 1-10 Н	Оценка износостойкости материалов и покрытий по методу «стержень – диск»; Определение механизма износа Подбор пар трения	Для выбранной пары трения: - коэффициент трения - скорость износа образца - скорость износа контртела (ASTM G99-959 и DIN50324)



Зависимость коэффициента трения от величины пробега для нанослойных покрытий Ti/Al на подложках из плавленого кварца, сапфира, Grade 4, нс- титана



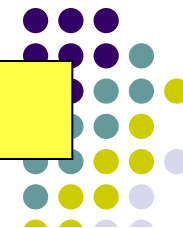
Определение износа





Другие функциональные свойства НС- покрЫтий

Режущие свойства инструмента с нс-покрытиями



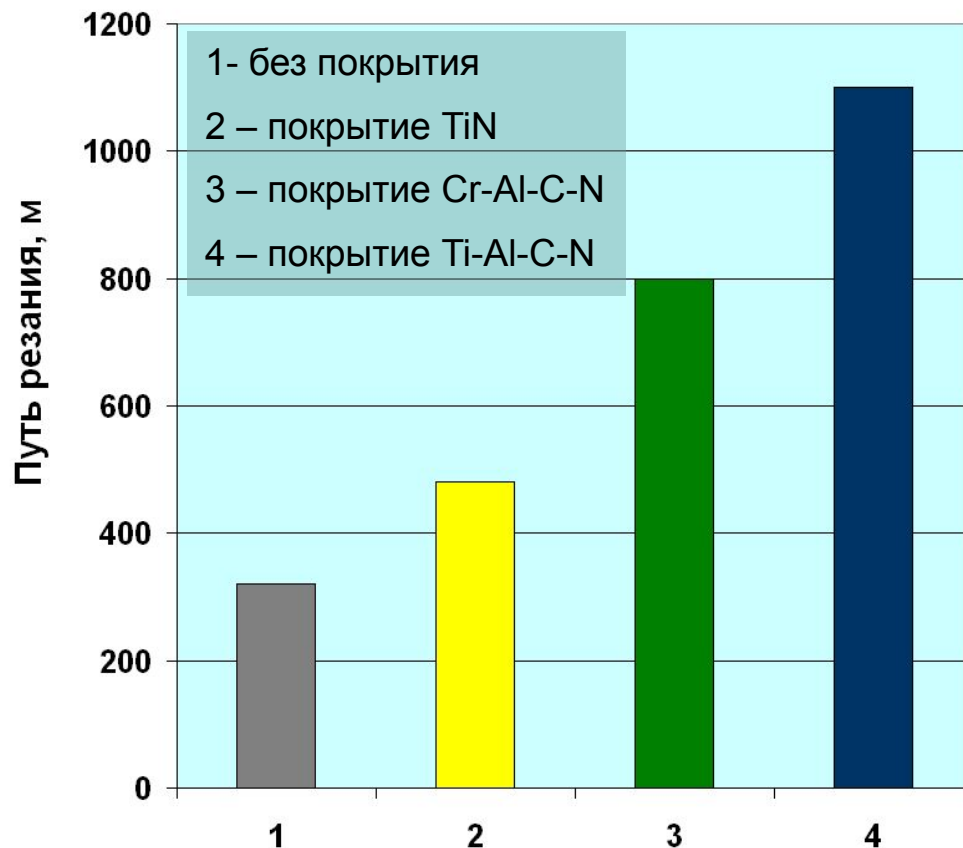
Инструмент: 8-мм концевые твердосплавные фрезы (SGS Tool Company, США)

Обрабатываемый материал: сталь X12ВФ (52-53 HRC)

Станок: прецизионный сверлильно-фрезерный станок VF-1 (HAAS, США)

Условия обработки: скорость вращения 1900 об/мин, скорость подачи 150 мм/мин, припуск 0.2 мм, без СОЖ

Стойкость инструмента



Стойкость инструмента с нс-покрытиями (Ti,Cr)-Al-(C,N) в 2.5 – 4,0 раза выше, чем у базовых покрытий

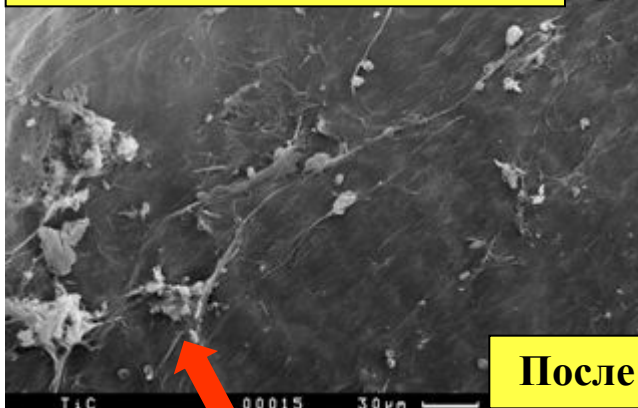
Исследования in vivo с использованием



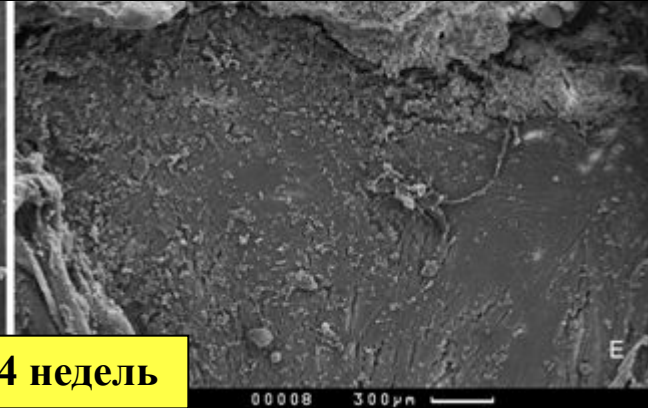
**Замещение дефекта кости черепа
титановым имплантатом**



Покрытие Ti-Ca-P-C-O-N



Ti-имплантат без покрытия



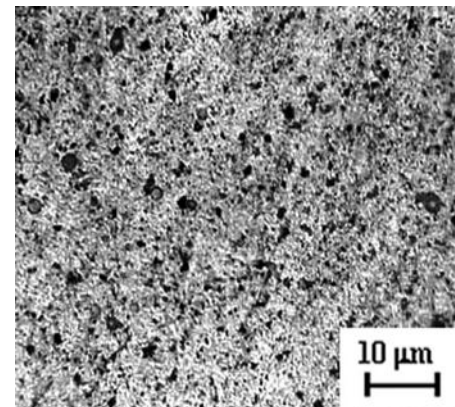
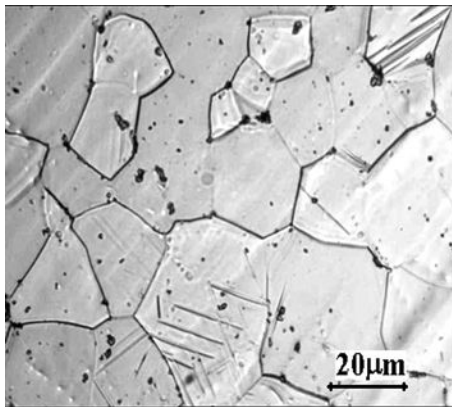
После 4 недель

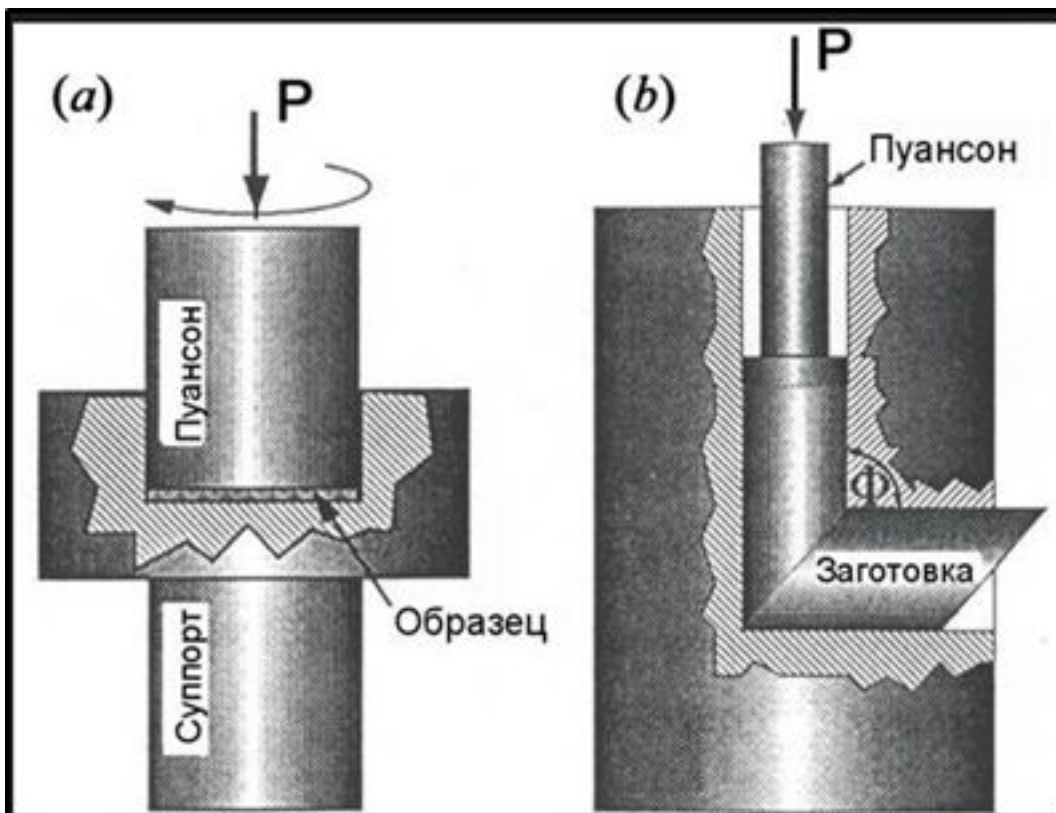
Полная остеоинтеграция: клетки остеобластов растут по всей поверхности покрытия встраиваясь в морфологию костных тканей

Интенсивная пластическая деформация



- Кручение под квазигидростатическим давлением;
- Равноканальное угловое прессование (РКУП);
- Всесторонняя ковка





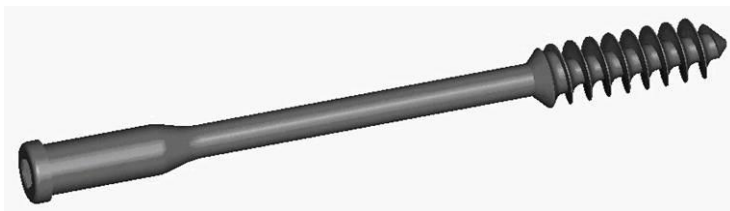
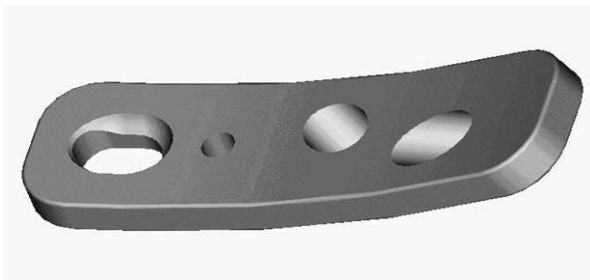
Кручение
под квазигидростатическим
давлением

Равноканальное
Угловое прессование

Производство медицинских имплантатов из объемных наноструктурных материалов



Повышение прочности нелегированного титана позволит применять его в сильно-нагруженных конструкциях медицинских имплантатов



Наноструктурный титан

Сверхпластичность



Проявление эффекта
сверхпластичности титана в
объемном наноструктурном
состоянии

Остаточная деформация – 900-1000 %