УДК 539.234;621.793.1

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Si-N С ПОМОЩЬЮ ДВУХ МАГНЕТРОНОВ

А.В. Воронов, В.П. Сергеев*, О.В. Сергеев, В.В. Нейфельд, Ю.Н. Параев

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск *Томский политехнический университет E-mail: retc@ispms.tsc.ru

Путём вакуумного магнетронного осаждения при одновременной работе двух магнетронов получены нанокомпозитные покрытия на основе системы Ti-Al-Si-N. Исследовано влияние параметров магнетронного распыления разных мишеней на химический состав и микротвердость покрытия. С помощью рентгеноструктурного анализа определен фазовый состав и средний размер субзёрен основной фазы в полученных покрытиях Ti-Al-Si-N.

Ключевые слова:

Нанокомпозитные покрытия, магнетронное осаждение, химический состав, фазовый состав, микротвердость покрытия, нитрид титана-алюминия, нитрид алюминия-кремния.

Key words:

Nanocomposite coatings, magnetron sputtering, chemical composition, phase composition, microhardness of coating, nitride of titanium-aluminum, nitride of aluminum-silicon.

Введение

Для повышения износостойкости режущего инструмента широко используют покрытия на основе нитрида титана. При высоких скоростях резания из-за низкой окислительной стойкости на поверхности покрытия TiN начинает расти хрупкий слой оксида титана, который из-за низкой адгезионной и когезионной прочности быстро разрушается. В настоящее время на основе TiN разрабатывается новый класс покрытий – многокомпонентные наноструктурные, получаемые с помощью магнетронных методов распыления мишеней из металлических сплавов, включающих кроме титана другие элементы, такие, как Al, Zr, Hf, Cr, V, Nb, Si и др. [1, 2].

Такие покрытия, например, на основе Ti-Al-N, при определенном соотношении в кристаллической решетке атомов титана и алюминия, проявляют уникальное сочетание свойств. Они характеризуются высокой твёрдостью, износостойкостью, окислительной стойкостью, термической стабильностью и, одновременно, высоким коэффициентом упругого восстановления и низким коэффициентом трения [3, 4]. Изготовление многоэлементных сплавных мишеней для получения подобных покрытий сопряжено со значительными техническими и технологическими трудностями. Поэтому, в данной работе для нанесения покрытий использовали мишени из промышленных материалов: титана BT-1-0 и алюминиевого сплава АК-12. Управление структурой и фазовым составом покрытия осуществляется выбором режимов распыления мишеней при одновременной работе магнетронов, парциальных давлений рабочей газовой смеси и температуры подложки, приложением к подложке напряжения смещения.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения нанокомпозитных покрытий Ti-Al-Si-N при одновременной работе двух магнетронов с мишенями разного состава и изучение влияния параметров осаждения на структурнофазовое состояние, химический состав и микротвердость покрытий.

Материалы и методика эксперимента

Осаждение покрытий проводили на установке вакуумного напыления типа «Квант» [5]. В основе работы схемы осаждения лежит одновременное напыление покрытия с помощью двух магнетронов с мишенью из титана BT-1-0 и мишенью из сплава АК-12, содержащего алюминий (90 вес. %) и кремний (10 вес. %) диаметром 120 мм. Питание магнетронов осуществлялось от источников постоянного тока, оснащённых системой защиты от микродуг. Магнетроны располагались по периметру цилиндрической вакуумной камеры (рис. 1) под углом 120° друг относительно друга и под углом 120° относительно нагревателя. Образец помещали вдоль вертикальной оси камеры и вращали в процессе напыления вокруг нее с постоянной угловой скоростью со скоростью до 10 об/мин. Дистанция напыления для обоих магнетронов составляла 60 мм. Мощность разряда магнетрона поддерживалась в пределах 0,5...2 кВт. Покрытия осаждали в реактивной среде из смеси газов аргона и азота при общем давлении 0,3 Па и парциальном давлении азота 0,03...0,06 Па.

Нагрев образцов в вакуумной камере перед напылением и поддержание температуры в процессе напыления покрытия осуществляли с помощью молибденового нагревателя (рис. 1). Измерение температуры выполнялось с использованием хромель-алюмелевой термопары с точностью ± 5 °C. Покрытия осаждались на нагретые до температур 300 °C подложки, к которым дополнительно прикладывался постоянный потенциал смещения $U_{e}=-100$ В.



Рис. 1. Схема напыления покрытия Ti-Al-Si-N

В качестве подложек служили образцы в виде параллелепипедов с размерами $6 \times 6 \times 15$ мм из подшипниковой стали ШХ-15, закаленной и отпущенной согласно стандартному режиму. Рабочие поверхности образцов шлифовали и полировали до $R_a=0,08$ мкм. Перед помещением в вакуумную камеру образцы подвергались обезжириванию органическими растворителями, промывке этиловым спиртом и сушке. С целью уменьшения влияния случайных ошибок эксперимента на полученные результаты при каждом режиме напыления было получено и исследовано по 5–6 образцов.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ (PCA) проводился с помощью дифрактометра ДРОН-7 в интервале углов 20...140° в фильтрованном Со- K_{α} -излучении. Микротвёрдость покрытий измеряли с помощью нанотвердомера NanoHardnessTester фирмы CSM. Концентрационные профили элементов по толщине покрытия исследовались масс-спектрометром вторичных ионов MC-7201M в режиме травления пучком ионов аргона.

Результаты эксперимента и обсуждение

При осаждении покрытия по реализуемой в данной работе схеме (рис. 1) возможно получение как однородного по составу покрытия, так и с чередующимися по составу слоями. Чтобы происходило эффективное перемешивание напыляемых монослоев, и нанокомпозитное покрытие получалось однородным с минимальными внутренними напряжениями, необходимо было выбрать оптимальную скорость вращения образца при применяемых мощностях распыления магнетронов. Поскольку они лежат в пределах 0,5...2 кВт, то при скорости вращения образца 6 об/мин. скорость нанесения будет составлять 0,6...6 нм/с. В этом случае толщина напыляемых монослоев может лежать в пределах 5...40 нм. В результате, если не будет эффективного перемешивания разнородных потоков распыляемых материалов, то покрытие должно получиться многослойным из чередующихся слоев Ті-N и Al-Si-N. Для того, чтобы определить необходимую скорость вращения образца, были выполнены исследования методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) концентрационных профилей покрытий, полученных при разных скоростях вращения. В этом случае покрытие будет получаться однородным без колебаний концентрации элементов по толщине.

Анализ концентрационных профилей распределения составляющих покрытие элементов (рис. 2) показывает, что, начиная от скорости вращения образца 6 об/мин, концентрация Ті и Al остается постоянной в пределах экспериментальной погрешности при увеличении глубины травления покрытия пучком ионов аргона в измерительной камере спектрометра. Это позволяет сделать вывод о том, что при осаждении покрытия толщина отдельных слоев получается достаточно малой, так что за время осаждения покрытия при температуре подложки 300 °С происходит эффективное выравнивание химического состава покрытия по толщине. Следовательно, при выбранных режимах осаждения покрытия получаются однородным по химическому составу.



Рис. 2. Распределение элементов Ті (♠), АІ (♠) и N (●) в поверхностном слое покрытий Ті-АІ-Si-N на образцах 1HC19, 1HC23, 1HC31

Для изучения строения и свойств получающихся покрытий концентрацию Ti, Al и Si варьировали изменением токов разряда магнетронов. Сначала при максимально возможном значении тока разряда магнетрона с титановой мишенью увеличивали ток разряда магнетрона с алюминиево-кремниевой мишенью от минимально до максимально возможного. Затем при максимально возможном токе магнетрона с алюминиево-кремниевой мишенью уменьшали ток разряда магнетрона с титановой мишенью.

Исследование химического состава покрытий методом МСВИ показало, что изменение соотношения токов разряда магнетронов может изменять его в значительной мере (таблица). При этом концентрация азота в покрытии остаётся на постоянном уровне 55±1 ат. %. Прохождение всего диапазона вариации токов разряда магнетронов приводит к уменьшению концентрации титана в покрытии в ~3 раза, и к увеличению алюминия – в ~10 раз. Таким образом, исследуемым методом напыления можно получить многоэлементные покрытия в интервале составов от почти чистого TiN, а точнее от $Ti_{0,42}Al_{0,03}N_{0,55}$, до $Ti_{0,15}Al_{0,31}N_{0,54}$. Метод МСВИ обладает низкой чувствительностью к ионам кремния, а поскольку их относительная концентрация в ~10 раз ниже концентрации алюминия, то она оказывается за порогом обнаружения.

При исследовании фазового состава и структуры с помощью PCA путём индицирования дифрактограммы (рис. 3) в покрытии Ti-Al-Si-N (образец 1HC31) обнаружено наличие трёх фаз:

 твёрдый раствор Ti-Al-N с кубической решеткой типа NaCl и параметром решётки a=0,422 нм;

- AIN с гексагональной решеткой типа P6₃/mc с параметрами a=0,3114 нм и c=0,4979 нм;
- Si₃N₄ с гексагональной решеткой типа P31C с параметрами решетки *a*=0,7754 нм, и *c*=0,5622 нм.

Таблица. Химический состав покрытий Ti-Al-Si-N при разных значениях токов разряда магнетронов с мишенями из титана и алюминиевого сплава AK-12

№ образца	<i>I</i> _{Ti} , A	I _{AISi} , A	<i>С</i> ті, ат. %	<i>С</i> _{АI} , ат. %	<i>С</i> _N , ат. %
1HC23	4	2	42	3	55
1HC21	4	3	39	7	54
1HC19	4	4	35	10	55
1HC18	4	4,5	32	13	55
1HC28	3,5	4,5	28	16	56
1HC29	3	4,5	29	15	56
1HC30	2,5	4,5	20	25	55
1HC31	2	4,5	15	31	54

Оценка среднего размера зерен основных фаз по уширению дифракционных линий [6] дает величину от 5 до 20 нм.

Результаты измерения микротвёрдости поверхностного слоя покрытий, полученных при разных значениях разности токов ($I_{AISi}-I_{Ti}$) разряда магнетронов, приведены на рис. 4. По графику изменения микротвёрдости в координатах $H_n-(I_{AISi}-I_{Ti})$, можно заметить, что с ростом разности токов ($I_{AISi}-I_{Ti}$), что эквивалентно увеличению концентрации атомов Al и Si в покрытии, микротвердость вначале повышается, достигая максимального значения 35,1 ГПа при $I_{Ti}=3,5$ A и $I_{AISi}=4,5$ A, а затем вновь понижается.



Рис. 3. Дифрактограмма покрытия Ti-Al-Si-N на образце 1HC31



Рис. 4. Изменение микротвердости Н покрытий Ti-Al-Si-N с ростом разности токов (I_{AlSi}-I_{Ti})

Появление максимума микротвёрдости при соотношении между концентрациями Al и Ti, равном 36 и 64 ат. %, объясняется тем, что в этой области химических составов в покрытии достигается определенное соотношение между фазами Ti-Al-N и AlN,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Штанский Д.В., Левашов Е.А. Многокомпонентные наноструктурные тонкие пленки: проблемы и решения. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. – № 3. – С. 52–57.
- Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Tehnol. – 2000. – V. 125. – P. 322–330.
- PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N // Material Science and Engineering. – 2003. – V. A342. – P. 58–79.
- Сергеев В.П., Федорищева М.В., Воронов А.В., Сергеев О.В., Яновский В.П., Псахье С.Г. Трибомеханические свойства и структура нанокомпозитных покрытий Ti_{1-x}Al_xN // Известия

приводящее к наиболее эффективной сегрегации фазы AlN по границам зерен Ti-Al-N, за счет которой происходит торможение роста последних. Это приводит к формированию нанокристаллической структуры покрытия с наименьшим размером зерен и, соответственно, к упрочнению покрытия [2, 3].

Выводы

- С помощью одновременного осаждения при общем давлении смеси газов 0,3 Па (аргон-азот) с использованием двух магнетронов с мишенями из титана BT-1-0 и алюминиевого сплава AK-12 при 300 °C получены нанокомпозитные покрытия Ti-Al-Si-N, состоящие из фаз Ti-Al-N, AlN и Si₃N₄ с размером зерен в пределах 5...20 нм и однородным по глубине покрытия химическим составом.
- Установлен характер зависимостей химического состава и микротвердости нанокомпозитных покрытий от соотношения токов разряда обоих магнетронов.
- Определено оптимальное соотношение токов разряда магнетронов и скорости вращения образцов для получения однородного покрытия с наименьшим размером зерна и, в тоже время, имеющих наибольшую микротвердость.

Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 2. – С. 149–152.

- Сергеев В.П., Яновский В.П., Параев Ю.Н., Сергеев О.В., Козлов Д.В., Журавлев С.А. Установка ионно-магнетронного напыления нанокристаллических покрытий (КВАНТ) // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Спец. выпуск, Ч. 2. С. 333–336.
- Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: МИСИС, 1994. – 321 с.

Поступила 30.03.2009 г.