

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Введение

Одним из направлений вакуумных технологий является разработка покрытий различного назначения: износостойких, оптических, защитных и коррозионностойких. [1–5]. Все существующие вакуумные методы осаждения можно разделить на две группы: методы физического распыления и методы физического осаждения из газовой фазы. Среди методов физического распыления хотелось бы отметить метод КИБ (конденсация в условиях ионной бомбардировки). Магнетронное распыление позволяет осаждать слои толщиной от нескольких нанометров до микрометров, при этом свойства и структура полученных покрытий характеризуется высокой поверхностной однородностью и стабильностью фазового состава. Применение в качестве рабочей атмосферы смеси инертного (Ar) и реактивного газа (N_2 , C_2H_2) позволяет осаждать покрытия со сложным элементным, фазовым составом и стехиометрией.

Отличие метода КИБ от магнетронного метода заключается в высокой стабильности в процессах реактивного распыления, высоких скоростях роста, однако при этом формируется покрытия с высокой поверхностной шероховатостью и неоднородностью структуры.

Данные методы широко применяются для осаждения покрытий на основе нитридов и карбидов переходных металлов. В промышленности широко используются покрытия на основе TiN. Для изменения его механических свойств как правило применяют легирование нитрида титана такими элементами как Al, Cr, Cu и др. Формирование композиционных нитридов типа AlTiN, согласно данным работ [1–3], позволяет изменить структуры нитридного слоя TiN, что приводит к увеличению срока службы, за счет формирования различных нитридных фаз в объёме покрытия. Наличие в покрытии нитридных зерен различного размера, а также металлических кластеров (образованных

металлом, не вступившим в реакцию с азотом), позволяет изменить трибомеханические свойства. За счет образования в объеме покрытия твердых нанокристаллов TiN/AlN и металлической компоненты сложные нитридные покрытия на их основе характеризуются оптимальным отношением твердости и ударной вязкости.

Целью данной работы является анализ поверхностной структуры и механических свойств AlTiN покрытий в зависимости от метода осаждения.

1. Методика получения покрытий и исследования их свойств

Осаждение покрытий методом магнетронного распыления постоянного тока проводили при парциальном давлении смеси Ar+N₂ равном $2 \cdot 10^{-2}$ Па напряжении разряда 400В и тока разряда 500 мА. В качестве мишени для распыления использовали композиционную мишень, изготовленную из алюминия и титана. Для сравнения структуры и механических свойств были осаждены с использованием КИБ метода покрытия на основе AlTiN, при давлении азота равном 10^{-2} Па и токе дуги 70 А.

Морфологию поверхности покрытий изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режимах измерения топографии и фазового контраста (площадь сканирования 3Ч3 мкм) с использованием Solver-PRO P47 (NT-MDT, Россия).

Измерение твердости Н и модуля упругости Е проводили с использованием наноиндентора «НаноСкан 4D» производства ФГБНУ «ТИСНУМ» (г. Троицк, РФ). В качестве индентора использовали алмазную трехгранную пирамидку Берковича. Измерения проводили в режиме однократного нагружения разгружения в 15 разных точках на поверхности образца при максимальной нагрузке на индентор 40 мН. После этого полученные результаты усредняли.

2. Полученные результаты и их анализ

На рисунках 1 и 2 и в таблице 1 приведены результаты исследования поверхностной структуры AlTiN покрытий методом АСМ.

Как видно из данных приведенных на рисунке 1 для покрытий, полученных методом КИБ характерно наличие на поверхности капель размером до 200 нм, которые образуются в результате испарения композиционного Ti-Al катода с дугой постоянного тока. Наличие магнитной сепарации плазменного потока существенно снижает концентрацию частиц в поступающем на подложку плазменном потоке. Изображение фазового контраста (рисунок 1, б) показывает, что на

поверхности покрытий присутствует несколько фаз, что в отличие от изображения поверхности AlTiN покрытий (рисунок 2, б) указывает на формирование как металлической (Ti, Al), так и нитридной AlN, TiN компонент покрытия. Данные (рисунок 2) показывают, что поверхность покрытия, полученного магнетронным методом, характеризуется высокой однородностью за счет эффекта «плазменного перемешивания» на стадиях осаждения и послойного роста покрытий.

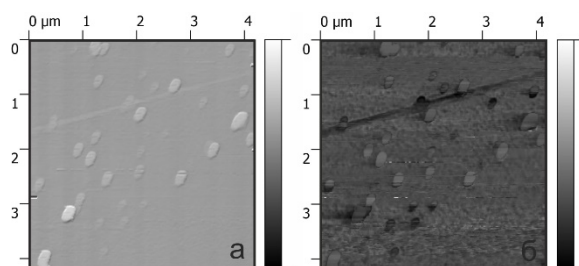


Рисунок 1 – АСМ изображения поверхности покрытий, полученных методом КИБ: а) морфология, б) фазовый контраст

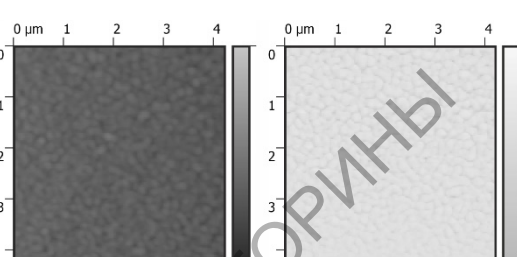


Рисунок 2 – АСМ изображения поверхности покрытий, полученных магнетронным методом: а) морфология, б) фазовый контраст

На рисунке 3 приведены кривые нагрузки – разгрузки, используемые для определения коэффициент упругого восстановления, который совместно с модулем упругости применяется для анализа вязкоупругих свойств покрытий [4].

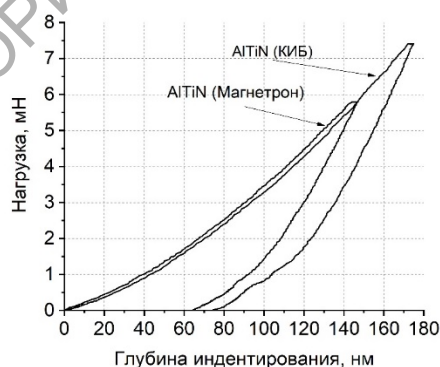


Рисунок 3 – Кривые нагружения-разгрузки для полученных покрытий

В таблице 1 приведены данные по определению твердости и модуля упругости. Уменьшение твердости покрытий, полученных методом КИБ в сравнении с магнетронным методом осаждения, объясняется наличием капельной фазы (макрочастиц) на поверхности и в объеме покрытия (рисунок 1). Макрочастицы, находящиеся в покры-

тии, являются металлическим титаном или алюминием с твердостью ниже, чем твердость нитридной компоненты, при этом являются центрами зарождения трещин, что приводит к уменьшению твердости и износостойкости [5]. Более высокая твердость и модуль упругости для покрытий, полученных методом магнетронного напыления, определяются более совершенной структурой покрытия, минимальным содержанием металлических кластеров титана или алюминия. Как правило, фазовый состав таких покрытий представляет собой нитридные соединения титана и алюминия, а также формирование тернарных систем типа Al-Ti-N/. Также согласно данным АСМ, для AlTiN покрытий, полученных методом магнетронного напыления, характерно образование зерна меньшего размера (таблица 1), что согласно закону Холл-Петча приводит к увеличению твердости.

Таблица 1 – Результаты исследования механических свойств покрытий

Покрытие	Ra, нм	Размер зерна d, нм	E, ГПа	Hв, ГПа	η_{IT} , %
AlTiN (КИБ)	36,2	69,6	256,6	13,1	57,2
AlTiN (Магнетрон)	22,8	38,6	375,4	17,3	53,3

Для твердых покрытий характерны более высокие значения модуля упругости и низкие значения коэффициента упругого восстановления, определяющего пластическую деформацию [6].

Заключение

С использованием вакуумных методов синтеза конденсацией в условиях ионной бомбардировки и магнетронного, получены покрытия на основе AlTiN. Показано изменения поверхностной морфологии покрытий в зависимости от метода осаждения. Установлено, что для магнетронного метода осаждения характерны более низкие значения поверхностной шероховатости в сравнении с покрытием полученным методом конденсации в условиях ионной бомбардировки. Установлено увеличение твердости покрытий, полученных с использованием магнетронного метода осаждения, до значений 17,3 ГПа и модуля упругости, до $375,4 \pm 50,2$ ГПа. Значения коэффициента упругого восстановления достигают 57,2 %. Полученные результаты определяются особенностями осаждения и роста покрытий, а также методом формирования плазменного потока и процессами химического взаимодействия.

Литература

1. Kong, D. J. Friction-wear behaviors of cathodic arc ion plating Al-TiN coatings at high temperatures / D. J. Kong, H. Y. Guo // Tribology International. – 2015. – Vol. 88. – P. 31–39.

2. A comparative research on TiAlN coatings reactively sputtered from powder and from smelting TiAl targets at various nitrogen flow rates / W. P. Zhou [et al.] // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 313. – P. 10–18.

3. A study of TiAlN coatings prepared by RF cosputtering / L. Garcia-Gonzalez [et al.] // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2007. – Vol. 24. – P. 249–257.

4. Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. of Materials Research. – 1992. – Vol. 7. – P. 1564–1583.

5. Wear studies of (Ti–Al)N coatings deposited by reactive magnetron sputtering / K. Singh [et al.] // Wear. – 2005. – Vol.258. – P. 1813–24.

6. Kim, C. W. Anti-oxidation properties of TiAlN film prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition and roles of Al / C. W. Kim, K. H. Kim // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 307. – P.113–119.