

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА-АЛЮМИНИЯ

Д.А. Голосов¹⁾, Е.М. Окс²⁾, В.А. Бурдовицин²⁾, Т.Д. Нгуен¹⁾,
С.Н. Мельников¹⁾, С.М. Завадский¹⁾, Н.А. Каганович³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, dmgoosov@mail.ru

²⁾Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
пр. Ленина 40, 634050 Томск, Россия, oks@fet.tusur.ru

³⁾Физико-технический институт НАН Беларуси,
ул. Академика Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, nikita.kaganovich@gmail.com

Проведены исследования механических и триботехнических характеристик пленок нитрида титана-алюминия, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления Ti-Al мозаичной мишени в Ar/N₂ смеси газов. Получены зависимости элементного состава, микротвердости, коэффициента трения и объемного износа от концентрации азота в смеси газов в процессе нанесения. При содержании азота 7.4 % получены покрытия с твердостью 1250 НК, коэффициентом трения 0.12 – 0.13 и объемным износом менее 6.3×10⁻¹¹ мм³ при нагрузке 500 мН. Анализ полученных результатов показал, что наибольшей твердостью и износостойкостью обладают покрытия с недостатком азота в пленках состава Ti₅Al_{0.6}N.

Ключевые слова: пленки; износостойкие покрытия; нитрид титана-алюминия; реактивное магнетронное распыление; мозаичная мишень; микротвердость; износостойкость.

MECHANICAL AND TRIBOTECHNICAL CHARACTERISTICS OF TITANIUM-ALUMINUM NITRIDE FILMS

Dmitriy Golosov¹⁾, Efim Oks²⁾, Victor Burdovitsin²⁾, Tuyen Nguyen¹⁾,
Sergei Melnikov¹⁾, Sergey Zavatski¹⁾, Nikita Kaganovich³⁾

¹⁾Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Brovka Str., 220013 Minsk, Belarus, dmgoosov@mail.ru

²⁾Tomsk State University of Control System and Radioelectronics,
40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia, oks@fet.tusur.ru

³⁾Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
10 Kuprevich Str., 220141 Minsk, Belarus, nikita.kaganovich@gmail.com

Mechanical and tribological characteristics of titanium-aluminum nitride films deposited by reactive magnetron sputtering of a Ti-Al mosaic target in an Ar/N₂ gas mixture were studied. The dependences of the elemental composition, microhardness, friction coefficient and volume wear on the nitrogen concentration in the gas mixture during the deposition process are obtained. When the nitrogen content in the Ar/N₂ gas mixture was 7.4 %, coatings with a hardness of 1250 НК, a friction coefficient of 0.12 – 0.13 and a volume wear of less than 6.3×10⁻¹¹ mm³ at a load of 500 mN were obtained. An analysis of the results showed that coatings with a nitrogen deficiency in films of composition Ti₅Al_{0.6}N have the greatest microhardness and wear resistance.

Keywords: thin films; wear-resistant coatings; titanium-aluminum nitride; reactive magnetron sputtering; mosaic target; microhardness; wear resistance.

Введение

Эффективным способом повышения срока службы режущего инструмента для высокоскоростной сухой обработки резанием без применения смазочно-охлаждающих жидкостей является нанесение упрочняющих износостойких покрытий [1]. Такие покрытия должны прочно сцепляться с телом инструмента, обладать высокой износостойкостью, низким коэффициентом трения, высокой стойкостью к окислению при повышенных температурах (до 800 °С). Традиционно уже несколько десятилетий для повышения срока службы режущего инструмента используются покрытия нитрид титана (TiN). Нитрид титана имеет сравнительно высокую твердость (20 – 30 ГПа) и износостойкость. Главным недостатком нитрида титана является его низкая термическая стойкость. Покрытия TiN окисляются при температурах 500 – 550 °С, что значительно ограничивает область их возможного применения [2]. Одним из способов повышения темпе-

ратурной стойкости бинарных нитридных покрытий, улучшения их механических и триботехнических характеристик является добавление в состав пленок дополнительных легирующих элементов (Al, Cr, Si, Cu, и др.) [3]. При легировании в пленках формируется сложная многофазная нанокристаллическая или аморфная структура, что обеспечивает повышение микротвердости, снижение коэффициента трения и повышение стойкости к окислению при высоких температурах [4]. Значительное повышение эксплуатационных характеристик покрытий нитрида титана достигается при его легировании алюминием. Покрытия Ti_xAl_(1-x)N практически не окисляются вплоть до температуры 800 °С [5]. Это обусловлено формированием при повышенных температурах на поверхности покрытия тонкого плотного слоя Al₂O₃, который выполняет роль диффузионного барьера, препятствуя проникновению кислорода в покрытие. Наряду с увеличением коррозионной стойкости легирование алюминием

обеспечивает повышение его твердости и износостойкости покрытий на основе нитрида титана. Одной из последних тенденций развития методов формирования износостойких покрытий является использование для нанесения многокомпонентных тонких пленок, так называемых “мозаичных” мишеней, т.е. мишеней, состоящих из матрицы одного металла со вставками других металлов. Метод позволяет получать многокомпонентные пленки с произвольным количеством и содержанием элементов при использовании одного магнетрона. При этом распыление материала идет с одной мишени при одних и тех же условиях. Преимущество метода особенно проявляется в случаях, когда необходимо получить пленки, в состав которых входят элементы с низкой взаимной растворимостью или большой разницей в температурах плавления.

Таким образом, целью работы было исследование особенностей процесса реактивного магнетронного нанесения пленок нитрида титана-алюминия при распылении Ti-Al мозаичной мишени и влияние параметров процесса нанесения на состав, механические и триботехнические характеристики пленок.

Эксперимент

Схема экспериментальной установки для нанесения слоев $Ti_xAl_{(1-x)}N$ методом реактивного магнетронного распыления приведена на рис. 1. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-2МП. Камера вакуумной установки была оборудована магнетронной распылительной системой (МРС) МАС-80 с мишенью \varnothing 80 мм и ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем (ИИ). Для распыления использовалась составная мозаичная мишень, которая представляла собой Ti основу (99.95 % чистоты) \varnothing 80 мм и толщиной 5 мм в которую по диаметру 46 мм впрессованы четыре цилиндрических Al вставки \varnothing 6 мм (рис. 2). При этом расчетное отношение соотношения Al/Ti в наносимых пленках должно было составлять 1:9.

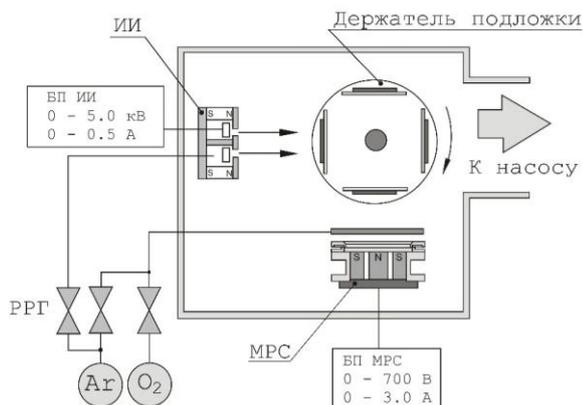


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения слоев нитрида титана-алюминия методом реактивного магнетронного распыления

Fig.1 Experimental setup for deposition of titanium-aluminum nitride films by the method of reactive magnetron sputtering

Пленки $Ti_xAl_{(1-x)}N$ наносились на подложки из нержавеющей стали 12X18Н10Т. В ходе экспериментов подложки устанавливались на расстоянии

85 мм от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па и производилась предварительная ионная очистка подложек. Для этого рабочий газ Ar подавался ионным источником до рабочего давления 2.0×10^{-2} Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли соответственно 5 мин (режим вращения подложкодержателя), 500 эВ, 70 мА соответственно.

Затем производилось нанесение слоев нитрида титана-алюминия. Для этого подложки последовательно подводились в зону нанесения. В газораспределительную систему магнетрона подавались рабочие газы. Распыление мишени осуществлялось в Ar/N₂ смеси газов. Расход Ar во всех процессах поддерживался постоянным и составлял $Q_{Ar} = 50$ мл/мин. Расход азота изменялся от 0 до 20 мл/мин. Для поддержания заданного расхода газов использовались автоматические регуляторы расхода газа РРГ-1 (РРГ). Питание МРС осуществлялось с помощью источника питания постоянного тока мощностью 1.5 кВт. В процессе нанесения ток разряда магнетрона поддерживался постоянным $I_t = 1.5$ А. При этом напряжение разряда в зависимости от содержания N₂ в смеси газов изменялось от 465 до 510 В. Время нанесения во всех экспериментах было постоянным и составляло 15 мин. При этом толщина нанесенных пленок составляла 600 – 800 нм.



Рис. 2. Общий вид Ti-Al мозаичной мишени для реактивного магнетронного нанесения пленок $Ti_xAl_{1-x}N$

Fig. 2. Image of a Ti-Al mosaic target for reactive magnetron deposition of $Ti_xAl_{1-x}N$ films

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Исследования распределения элементного состава покрытий по толщине проводились на оптико-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GD Profiler 2 (HORIBA Jobin Yvon S.A.S.). Твердость покрытий измерялась с помощью измерителя микротвердости Leika VMHT Mot. Для измерений использовался индентор Кнупа. Измерения производились при нагрузке индентора 15 г и времени сохранения нагрузки 15 с. При измерениях глубина проникновения индентора в пленку не превышала 30 % от толщины пленки, что исключало влияние деформации подложки. Измерения коэффициента трения и объемного износа

пленок проводились на трибометре ТАУ-1Н методом истирания пленки при возвратно поступательном движении контртела в условиях сухого трения (система трения шарик – плоскость). В качестве контртела использовался шарик \varnothing 6.3 мм из стали ШХ15. Нагрузка индентора составляла 500 мН, скорость скольжения 2 мм/с, длина двойного прохода 14 мм, количество циклов трения – 1000. Объемный износ покрытия рассчитывался исходя из ширины и длины дорожки трения.

Результаты и их обсуждение

Исследованы зависимости элементного состава пленок от концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов в процессе нанесения. На рис. 3 представлены типичные профили распределения элементов по глубине пленки Ti_xAl_(1-x)N. Пленка нанесена при следующих условиях: Q_{Ar} = 50 мл/мин, Q_{N₂} = 2 мл/мин, ток разряда I_t = 1.5 А. Как видно из рисунка распределение концентраций компонентов по глубине имеет равномерный характер. Кроме основных компонентов (Al, Ti, N) в пленке также обнаружено присутствие таких элементов как С, Н, Мп, Fe, Cu, Cr. Однако их концентрация составляла менее 1 %. В поверхностных слоях пленок наблюдалось присутствие кислорода, что, по-видимому, связано с наличием адсорбированного воздуха.

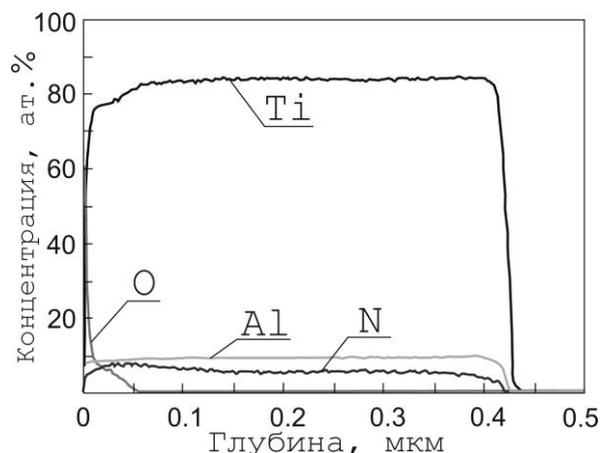


Рис. 3. Распределение концентрации элементов по глубине покрытия Ti_xAl_(1-x)N (Γ_{N_2} = 3.8 %)

Fig. 3. The depth distribution of the elements concentration in the Ti_xAl_(1-x)N film (Γ_{N_2} = 3.8 %)

Анализ зависимостей элементного состава нанесенных пленок от концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов (Γ_{N_2}) показал, что содержание азота в пленках увеличивается практически линейно при увеличении Γ_{N_2} (рис. 4). Причем содержание алюминия в пленке остается примерно постоянным, а увеличение содержания азота достигается за счет уменьшения концентрации титана. Данное поведение, по-видимому, связано с разными скоростями химических реакций образования нитридов титана и алюминия. При реактивном магнетронном распылении для формирования стехиометрического нитрида титана необходимы небольшие концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов, порядка 6 – 8 % [6]. В тоже время формирование стехиометрического нитрида алюминия происходит при концентрациях азота порядка 40 % [7]. Поэтому, при распылении

мозаичной мишени при небольших концентрациях азота с мишени распыляется нитрид титана и частично нитридизированный алюминий.

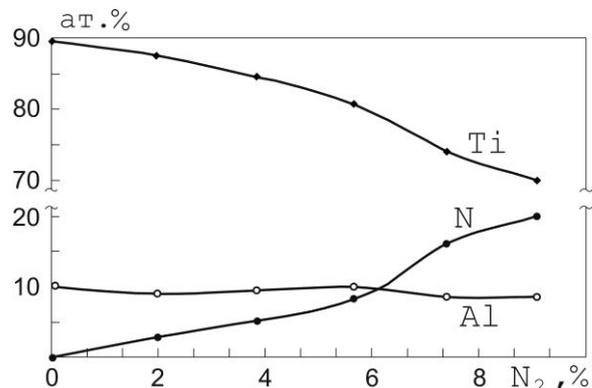


Рис. 4. Зависимость содержания элементов в нанесенной пленке от содержания азота в Ar/N₂ смеси газов

Fig. 4. The dependence of the element concentration in the deposited film on the nitrogen content in the Ar/N₂ gas mixture

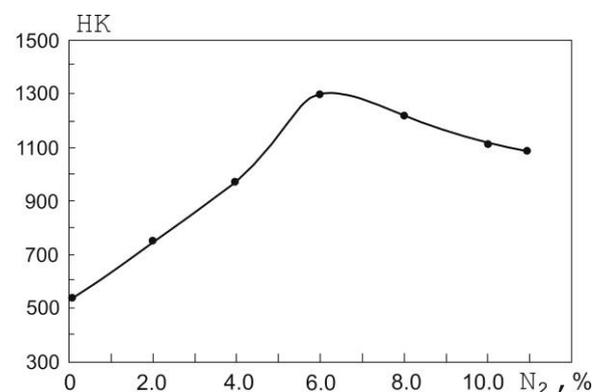


Рис. 5. Зависимость микротвердости по Кнупу пленок нитрида титана-алюминия от содержания азота в Ar/N₂ смеси газов

Fig. 5. Knoop microhardness of titanium-aluminum nitride films as a function of nitrogen content in Ar/N₂ gas mixture

Исследования триботехнических характеристик пленок в условиях сухого трения показали, что пленки, нанесенные при низком содержании азота (менее 2 %) имели сравнительно высокий коэффициент трения K_T = 0.4 – 0.6 (рис. 6, кривая а). Объемный износ (W) таких пленок составлял 10^{-7} – 10^{-6} мм³ за двойной проход (рис. 7). При повышении Γ_{N_2} до 8 % коэффициент трения снижался до 0.12 – 0.25 (кривые б – е). При этом объемный износ пленок резко снижался до 10^{-9} – 10^{-10} мм³ за двойной проход. Анализ зависимостей коэффициента трения от пути трения показал, что после начальной приработки пленки имели практически постоянный K_T на всех участках износа, что свидетельствует об отсутствии слоистой структуры покрытий. При концентрации азота 7.4 % получены пленки с K_T = 0.12 – 0.13 и W = 6.3×10^{-11} мм³. При дальнейшем увеличении концентрации азота (более 8 %) коэффициент начинал резко увеличиваться и при Γ_{N_2} > 10 % превышал 1.0 после 50 – 150 циклов трения. Данное поведение связано с разрушением пленки, имеющей большие внутренние напряжения.

Анализ полученных результатов показывает, что максимальная твердость покрытий $Ti_xAl_{(1-x)}N$ достигается при концентрации азота порядка 6 %. Однако минимальный коэффициент трения и объемный износ получены при Γ_{N_2} около 7.5 %. Таким образом, можно сделать вывод, что для нанесения износостойких покрытий нитрида титана-алюминия с концентрацией алюминия порядка 10 % предпочтительным является диапазон 6 – 8 % N_2 . В данном диапазоне формируются пленки с недостатком азота состава $Ti_5Al_{0.6}N$. Сравнение механических и триботехнических характеристик полученных покрытий нитрида титана-алюминия с традиционным нитридом титана [6] показывает, что легирование алюминием позволяет практически в два раза увеличить микротвердость и износостойкость покрытий.

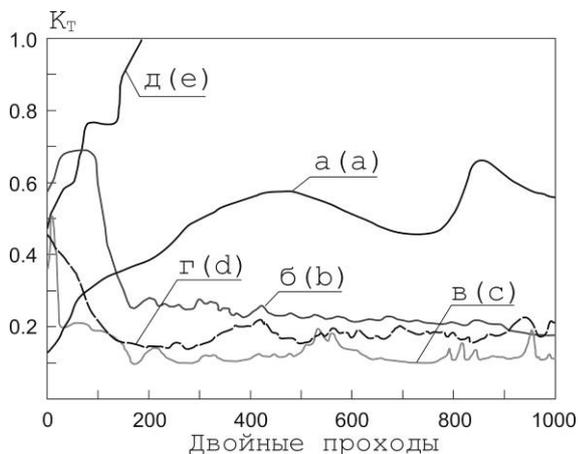


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от пути трения пленок нитрида титана-алюминия, нанесенных при различной концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов: а – 0 %, б – 2 %, в – 3.9 %, г – 7.4 %, д – 10.7 %

Fig. 6. Dependence of the friction coefficient on the friction path of titanium-aluminum nitride films deposited at different nitrogen content in Ar/N_2 gas mixture: а – 0 %, б – 2 %, в – 3.9 %, г – 7.4 %, д – 10.7 %

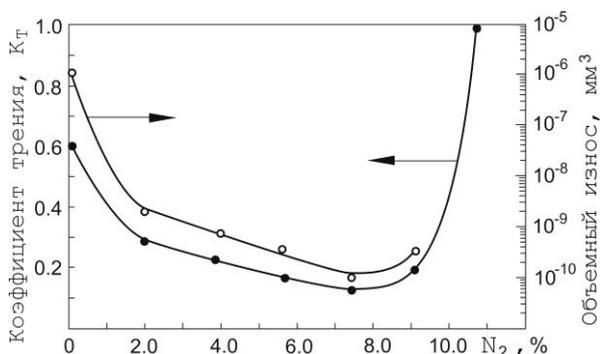


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения и объемного износа пленок нитрида титана-алюминия от процентного содержания азота в Ar/N_2 смеси газов

Fig. 7. Dependence of the friction coefficient and volume wear of titanium-aluminum nitride films on nitrogen concentration in Ar/N_2 gas mixture

Заключение

Установлено, что метод реактивного магнетронного распыления мозаичной мишени является

эффективным способом для формирования многокомпонентных износостойких покрытий. Методом реактивного магнетронного распыления $Ti-Al$ мозаичной мишени при содержании азота в Ar/N_2 смеси газов 7.4 % получены износостойкие покрытия с твердостью 1250 НК, коэффициентом трения 0.12 – 0.13 и объемным износом менее $6.3 \times 10^{-11} \text{ мм}^3$ при нагрузке 500 мН. Установлено, что наибольшей твердостью и износостойкостью обладают покрытия с недостатком азота в пленках состава $Ti_5Al_{0.6}N$.

Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № Т18Р-092 и РФФИ в рамках научного проекта №18-58-00004 Бел_а.

Библиографические ссылки

1. Inspektor A., Salvador P.A. Architecture of PVD coatings for metal cutting applications: a review, *Surf. Coat. Technol.* 2014; 257: 138-153.
2. Chim Y.C., Ding X.Z., Zeng X.T., Zhang S. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films* 2009; 517: 4845-4849.
3. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films* 1995; 268: 64-71.
4. Musil J., Vlcek J., Zeman P. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000°C. *Advances in Applied Ceramics* 2008; 107: 148-154.
5. Kawate M., Hashimoto A.K., Suzuki T. Oxidation resistance of $Cr_{1-x}Al_xN$ and $Ti_{1-x}Al_xN$ films. *Surf. Coat. Technol.* 2003; 165(2): 163-167.
6. Ермоленко М.В., Завадский С.М., Голосов Д.А., Мельников С.Н., Замбург Е.Г. Триботехнические характеристики покрытий TiN, полученные методом реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении. *Трение и износ* 2016; 37(3): 369-373.
7. Svadkovski I.V., Zhu Chang, Golosov D.A., Zavatskiy S.M. Mechanical and tribological properties of AlN thin films. *Journal of Xi'an institute of technology* 2006; 26(3): 237-240.

References

1. Inspektor A., Salvador P.A. Architecture of PVD coatings for metal cutting applications: a review, *Surf. Coat. Technol.* 2014; 257: 138-153.
2. Chim Y.C., Ding X.Z., Zeng X.T., Zhang S. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films* 2009; 517: 4845-4849.
3. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films* 1995; 268: 64-71.
4. Musil J., Vlcek J., Zeman P. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000°C. *Advances in Applied Ceramics* 2008; 107: 148-154.
5. Kawate M., Hashimoto A.K., Suzuki T. Oxidation resistance of $Cr_{1-x}Al_xN$ and $Ti_{1-x}Al_xN$ films. *Surf. Coat. Technol.* 2003; 165(2): 163-167.
6. Ermolenko M.V., Zavadski S.M., Golosov D.A., Melnikov S.N., Zamburg E.G. Tribologicheskie kharakteristiki pokrytiy TiN, poluchennye metodom reaktivnogo magnetronnogo raspyleniya pri ponizhenom davlenii [Tribological behavior of TiN films deposited by reactive magnetron sputtering under low pressure]. *Trenie i iznos* 2016; 37(3): 369-373. (in Russian)
7. Svadkovski I.V., Zhu Chang, Golosov D.A., Zavatskiy S.M. Mechanical and tribological properties of AlN thin films. *Journal of Xi'an institute of technology* 2006; 26(3): 237-240.