

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ZrSiN, СФОРМИРОВАННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

В.И. Шиманский¹⁾, И.А. Солодухин¹⁾, G. Abadias²⁾, С.Н. Дуб³⁾, А. Michel²⁾

^{1)Белорусский государственный университет,}

пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, shymaniskiv@mail.ru, solodukhin@bsu.by

^{2)Institut P', Université de Poitiers-CNRS-ENSMA, SP2MI, Téléport 2,}

F86962 Chasseneuil-Futuroscope, France

^{3)Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев, Украина}

В работе представлены результаты исследования элементного состава, структурно-фазового состояния и механических (твердость, модуль упругости, коэффициент трения) свойств покрытий на основе ZrSiN, сформированных методом магнетронного распыления. Повышение концентрации кремния в покрытиях от 3,2 до 22,2 ат. % приводит к формированию аморфной матрицы на основе Si-N с включенными кристаллитами кубического нитрида циркония. Проведенные трибологические испытания показали снижение коэффициента трения до значения 0.15 в покрытиях, содержащих 3,2 ат. % кремния, что связано с улучшением упруго-пластических характеристик.

Введение

В ряде работ было продемонстрировано, что добавление третьего элемента (например, Si, В) в процессе синтеза покрытий на основе нитридов переходных металлов (TiN, CrN, NbN, ZrN и др.) позволяет формировать покрытия, микроструктура которых может изменяться от нанокристаллической к наноконпозиционной в зависимости от соотношения металлической и неметаллической компонент. Как показано в работах [1, 2], такие покрытия обладают повышенной твердостью, термической стабильностью структурно-фазового состояния и стойкостью к окислению.

Однако в научной литературе содержится недостаточно экспериментальных данных относительно трибологических свойств таких покрытий. Целью данной работы являлось установление особенностей структурно-фазового состояния покрытий ZrSiN в зависимости от содержания в них кремния, а также изучение их механических и трибологических характеристик.

Методика эксперимента

Покрытия ZrSiN были сформированы на подложках монокристаллического кремния с преимущественной ориентацией (001) с помощью реактивного несбалансированного магнетронного распыления циркониевой и кремниевой мишеней в плазме Ar+N₂. Вариация соотношения элементов (Zr и Si) в покрытиях достигалась за счет изменения мощности на кремниевом катоде от 0 до 250 Вт при постоянной мощности на циркониевом катоде, равной 300 Вт. Парциальное давление азота (p_N) в камере составляло 4.3-10.8 мПа. Толщина покрытий, определенная по поперечным сколам образцов, составляет 230-300 нм.

Элементный состав покрытий определялся на основе волнового дисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Структурно-фазовое состояние покрытий исследовалось с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV Rigaku в фокусировке Брэгга-Брентано с использованием параллельного рентгеновского пучка в излучении Cu_{Kα} (λ=0.15406 нм). Для изучения особенностей микроструктуры сформированных покрытий использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Определение твердости и модуля упругости покрытий осуществлялось на основе наноиндентирования на твердомере Nano Indenter-G200 с использованием алмазного индентора Берковича. Трибологические испытания покрытий проводились на трибометре УИПТ-001 в условиях сухого трения при возвратно-поступательном движении индентора, изготовленного из сплава ВК8. Скорость движения индентора составляла 4 мм/с, нагрузка на индентор 0.2 Н. Испытания проводились при комнатной температуре при относительной влажности воздуха 40-50 %.

Результаты и их обсуждение

В результате совместного распыления мишеней Zr и Si в азотсодержащей плазме были сформированы тонкопленочные покрытия, элементный состав которых определяется мощностями, прикладываемыми к соответствующим катодам (таблица).

Таблица. Параметры осаждения, элементный состав и толщина покрытий ZrSiN

Мощность на мишенях, Вт		p _N , мПа	Концентрация элементов, ат. %			Толщина покрытий, нм
Zr	Si		Zr	Si	N	
300	–	4.3	46.3	–	53.7	274
300	40	7.9	46.7	3.2	50.1	234
300	100	8.2	42.5	12.3	45.2	258
300	150	9.2	38.7	17.2	44.1	289
300	200	9.9	34.1	22.1	43.8	296
300	250	10.8	24.9	22.2	52.9	294

Анализ фазового состава (рис. 1) показал, что в случае распыления только циркониевой мишени в покрытиях происходит формирование кубического нитрида циркония ZrN, параметр решетки которого составляет 0.4580 нм. Следует отметить, что сформированные покрытия ZrN характеризуются преимущественной кристаллографической ориентацией (111), соответствующей равновесному процессу роста. Добавление в покрытие атомов кремния сопровождается переходом к преимущественной кристаллографической ориентации кристаллитов (200).

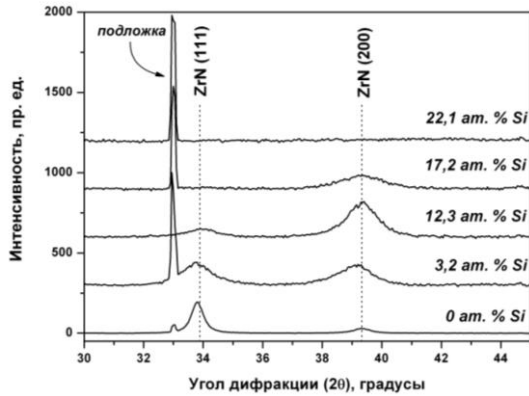


Рис. 1. Участки рентгенограмм покрытий ZrSiN с различным содержанием кремния.

Атомы кремния содержанием до 3 ат. % растворяются в кристаллической решетке кубического ZrN [3], образуя твердый раствор по типу замещения (атомы Si замещают атомы Zr) уменьшая тем самым параметр решетки до 0.4570 нм вследствие меньшего атомного радиуса кремния. При увеличении концентрации кремния свыше 3 ат. % их избыток сегрегирует на межзеренных границах, образуя самостоятельную фазу на основе Si-N.

Из представленных на рисунке 1 рентгенограмм следует, что с увеличением концентрации кремния в системе ZrSiN происходит снижение размера кристаллитов нитрида, о чем свидетельствует увеличение ширины соответствующих дифракционных линий. Оценка размеров кристаллитов ZrN по соотношению Дебая-Шеррера указывает на их размер, равный 8-20 нм. Вследствие растворения атомов Si в решетке ZrN уширение дифракционных линий также может быть обусловлено наличием внутренних микронапряжений, однако, так как исследуемый диапазон концентраций кремния превышает предел его растворимости в ZrN, их влиянием на отмеченное уширение дифракционных линий можно пренебречь.

При концентрации кремния свыше 22.1 ат. % ($C_{Si}/C_{Zr} > 0.65$) структура сформированных покрытий становится рентгеноаморфной.

Отсутствие на рентгенограммах (рис. 1) дифракционных рефлексов, соответствующих кремний-содержащим фазам, позволяет сделать вывод об их аморфном состоянии. Согласно литературным источникам [3, 4], при формировании нанокомпозитов на основе нитридов металлов и кремния в системах происходит формирование нитрида кремния Si_3N_4 , который обнаруживался с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Таким образом, можно предполагать, что кремний в покрытиях ZrSiN входит в состав аморфной матрицы Si_3N_4 .

Полученные данные согласуются с известными модельными представлениями о структуре ZrSiN покрытий, согласно которым добавление в ZrN атомов кремния в количестве, меньшем его предела растворимости, позволяет формировать покрытие с нанокристаллической структурой. Превышение содержания кремния предела растворимости в ZrN способствует формированию

аморфной фазы (матрицы) на основе Si_3N_4 , окружающей растущие кристаллиты ZrN. При этом следует ожидать, что при увеличении концентрации кремния объемная доля аморфной фазы увеличивается, препятствуя тем самым росту самих кристаллитов и, как следствие, уменьшению их размеров.

На рисунке 2 представлено изображение фрагмента покрытия, полученное с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Можно видеть отдельные кристаллические области со средним размером от 4 до 10 нм, разделенные между собой аморфной матрицей.

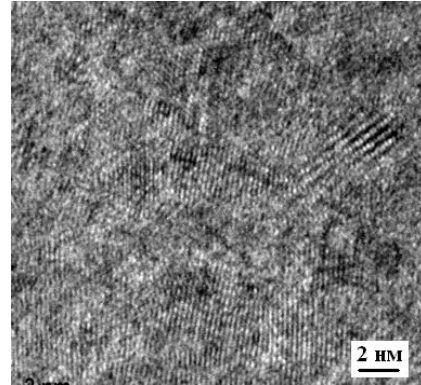


Рис. 2. ПЭМ-изображение участка покрытия ZrSiN ($C_{Si}=12.3$ ат. %).

Покрытия ZrN обладают твердостью 22 ГПа, которая незначительно повышается до 24 ГПа при добавлении кремния с концентрацией 3.2 ат. % (рис. 3). Согласно [5], увеличение твердости в данном случае может быть обусловлено твердорастворным механизмом упрочнения, связанным с растворением атомов кремния в решетке нитрида циркония.

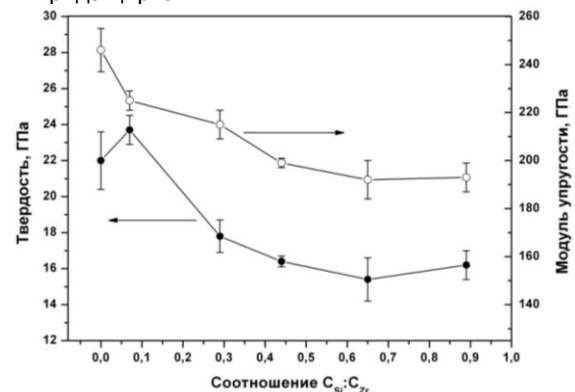


Рис. 3. Зависимость твердости и модуля упругости покрытий ZrSiN от соотношения C_{Si}/C_{Zr} .

Дальнейшее повышение содержания кремния приводит к снижению твердости до 16-17 ГПа. Такое поведение твердости обусловлено формированием аморфной матрицы на основе Si_3N_4 , обладающей меньшей твердостью по сравнению с нитридом циркония. Более того, образование нанокомпозиционной структуры в системе ZrSiN при содержании кремния свыше 12.3 ат. % может способствовать снижению внутренних макрона-

пряжений ввиду образования межфазной границы «кристаллическая фаза ZrN / аморфная фаза Si₃N₄», что также будет приводить к уменьшению твердости. Одновременно с этим, добавление кремния в покрытия ZrN приводит к монотонному снижению модуля упругости от 246 до 193 ГПа.

В результате трибологических испытаний покрытий ZrSiN был определен их коэффициент трения (рис. 4). Так, покрытия ZrN характеризуются достаточно длительным участком приработки, равным 7-8 м, коэффициент трения на котором составляет 0.40-0.20. Затем, на протяжении 8 м испытаний, коэффициент трения находится на уровне 0.20, после чего увеличивается до значения 0.30. В случае добавления в покрытия атомов кремния областей приработки не обнаружено, а значение коэффициента трения на протяжении всего участка испытаний (20 м) составляет 0.15-0.18.

Отсутствие ярко выраженного участка приработки и области с увеличивающимся коэффициентом трения для покрытий ZrSiN указывает на их лучшие эксплуатационные свойства по сравнению с покрытием ZrN, что может быть обусловлено снижением уровня макронапряжений в системах ввиду наличия промежуточной аморфной фазы между кристаллитами ZrN.

Согласно [6], для материалов, обладающих высоким значением отношения Н/Е (свыше 0.1) характерна большая степень сопротивления пластической деформации, ответственной за разрушение покрытий при циклических нагрузках. Для покрытий ZrSiN максимальное значение отношения Н/Е (0.105) наблюдается при концентрации кремния 3.2 ат. %. Именно для покрытий такого элементного состава характерен минимальный коэффициент трения, равный 0.15. При повышении концентрации кремния свыше 12.3 ат. % отношение Н/Е снижается до величины 0.080-0.085, при этом значение коэффициента трения для таких покрытий сохраняется на уровне 0.17-0.18.

Заключение

Методом реактивного магнетронного распыления получены покрытия на основе системы

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ZrSiN MAGNETRON SPUTTERED COATINGS

V.I. Shymanski¹, I.A. Saladukhin¹, G. Abadias², S.N. Dub³, A. Michel²

¹Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus;

shymanskiv@mail.ru, solodukhin@bsu.by

²Institut P', Université de Poitiers-CNRS-ENSMA, SP2MI, Téléport 2, F86962 Chasseneuil-Futuroscope, France

³Institute of superhard materials, NAS Ukraine, Kiev

The results of the elemental composition, structure and mechanical (hardness, elastic modulus and friction coefficient) properties investigation of ZrSiN coatings formed by a magnetron sputtering technique are presented. It is found that the increase in Si content from 3.2 to 22.2 at. % results in formation of the amorphous matrix based on Si-N with embedded ZrN crystallites. The tribological tests have shown the decrease in friction coefficient down to the value of 0.15 for ZrSiN coating with 3.2 at. % of Si due to modification of its elastic-plastic properties.

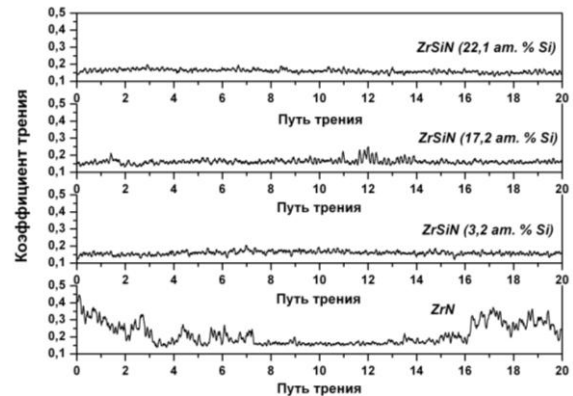


Рис. 4. Зависимости коэффициента трения покрытий ZrSiN от пути трения.

ZrSiN с концентрацией кремния от 3.2 до 22.2 ат. %. Структура покрытий представляет собой аморфную матрицу с включенными в нее кристаллитами ZrN. Формирование данного типа структуры обуславливает улучшение их трибологических характеристик, выражающееся в уменьшении коэффициента трения до значений 0.15 – 0.18.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф15Ф-002).

Список литературы

1. Prochazka J. et al. // Materials Science and Engineering A. 2004. V. 384. P. 102-116.
2. Musil J. et al. // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 3485-3493.
3. Pilloud D. et al. // Surface and Coatings Technology. 2004. V. 180. P. 352-356.
4. Sheng S.H. et al. // Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 4226-4236.
5. Sandu C.S. et al. // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201. P. 4219-4223.
6. Musil J. et al. // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 3485-3493.