

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА СМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Ti – Al – C – N

¹И.М. Климович, ¹В.А. Зайков, ¹Ф.Ф. Комаров, ^{1,2}А.К. Кулешов, ¹Л.В. Баран

¹Белорусский государственный университет

²Институт прикладных физических проблем им. Севченко
г. Минск, Республика Беларусь

Исследовано влияние потенциала смещения подложки на состав, структуру и коэффициент трения наноструктурных покрытий Ti – Al – C – N. Установлено, что с ростом потенциала смещения происходит уменьшение соотношения между интенсивностями рефлексов $I_{(111)}/I_{(200)}$. При увеличении потенциала смещения от –90 до –200 В структура покрытия изменяется от столбчатой к мелкозернистой. Обнаружено, что наименьший коэффициент трения соответствует покрытию, осажденному при напряжении смещения –150 В.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление, растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, трение

INFLUENCE OF BIAS POTENTIAL ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Ti – Al – C – N COATINGS

¹I.M. Klimovich, ¹V.A. Zaikov, ¹F.F. Komarov, ^{1,2}A.K. Kuleshov, ¹L.V. Baran

¹Belarusian State University,

²A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems,
Minsk, Republic of Belarus

The influence of the substrate bias potential on the composition, structure, and coefficient of friction of nanostructured coatings of Ti – Al – C – N was studied. It was established that the ratio between thereflexes intensities $I_{(111)}/I_{(200)}$ decreases with increasing bias potential. With increasing bias potential from –90 to –200 V, the structure of the coating varies from columnar to fine-grained. It was found that the smallest coefficient of friction corresponds to the coating deposited at a bias voltage of –150 V.

Keywords: reactive magnetron sputtering, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction, friction

E-mail: imklimovich@gmail.com

Введение

Твердые покрытия широко применяются для упрочнения различных режущих инструментов, для снижения износа, коррозии и продления срока службы устройств,

работающих при высоких температурах и в химически активных средах. Бинарное соединение TiN является одним из наиболее широко используемых для этих целей покрытий. В настоящее время в покрытие TiN вводят различные элементы, такие как Al и C, при этом образуются твердые растворы замещения с улучшенными трибологическими свойствами и высокой термической стабильностью [1, 2]. Добавление Al повышает коррозионную стойкость покрытия и его термическую стабильность [1]. Добавление C эффективно для уменьшения коэффициента трения [3]. Более того, когда Al и C одновременно присутствуют в TiN, то образующиеся четвертичные наноструктурные покрытия Ti – Al – C – N (карбонитриды) обладают уникальной комбинацией свойств, таких как высокая термическая стабильность и оптимальные трибологические характеристики [4]. Покрытия на основе карбонитридов переходных металлов являются малоизученным материалом из-за ограниченных данных о взаимосвязи между химическим, фазовым составом и микроструктурой таких покрытий. Поэтому их механические и трибологические свойства не могут быть точно предсказаны до осаждения.

В настоящее время большое внимание уделяется поиску оптимальных композиций Ti – Al – C – N, а также стабилизации режимов их осаждения, позволяющих поддерживать постоянство состава реактивного газа, температуры и потенциала смещения [5, 6]. Подача потенциала смещения на подложку может быть использована для повышения адгезии, улучшения структуры и повышения уровня механических напряжений в покрытиях. Целью данной работы являлось определение зависимости элементного, фазового составов, микроструктуры и коэффициента трения наноструктурных покрытий Ti – Al – C – N от потенциала смещения в процессе осаждения покрытий.

Методы исследований

Осаждение покрытий проводили методом реактивного магнетронного распыления с предварительной ионной очисткой подложек в едином вакуумном цикле. Режим работы ионного источника «Радикал» задавался следующими параметрами: давление аргона $P = 6,0 \cdot 10^{-2}$ Па; ток разряда $I = 20$ мА; напряжение разряда $U = 2,4$ кВ; время очистки $t = 5$ мин. Выбор параметров разряда и времени очистки обусловлен стабильным горением разряда, а также удалением адсорбированного слоя и частичным распылением подложки, что значительно увеличивает адгезию покрытий.

В качестве датчика расхода аргона использовался вакуумметр ВИТ-3 с ионизационной лампой ПМИ-51. Контроль расхода аргона осуществлялся с помощью обратной связи между выходным сигналом вакуумметра и сигналом на натекатель аргона, что позволяет поддерживать в вакуумной камере требуемую величину суммарного давления смеси газов аргон-реактивный газ.

Для контроля расхода азота использовалась зависимость характеристик спектра оптического излучения разряда от содержания азота в вакуумной камере. Количество углерода в составе покрытий контролировалось соотношением парциальных давлений реактивных газов N_2/C_2H_2 , которое задавалось в пропорции 1/1.

Основой мозаичной мишени являлся титан марки ВТ1-00 (ГОСТ 19807-91) диаметром 110 мм. Цилиндрические вставки (8 шт. диаметром 8 мм) были изготовлены из алюминиевого сплава АК1.0 (ТУ ВУ 100 185 302.098-2015), и расположены по среднему диаметру зоны эрозии (66 мм). Алюминиевый сплав АК1.0 содержит примеси Si ($1,0 \pm 0,1$ %), Cu ($< 0,005$ %), Ti ($< 0,005$ %), Mg ($< 0,005$ %), Mn ($< 0,005$ %), Fe ($< 0,005$ %) и Na ($< 0,005$ %).

Были выбраны следующие режимы реактивного магнетронного нанесения: суммарное давление аргон-реактивный газ $P = 7,0 \cdot 10^{-2}$ Па; напряжение на источнике

питания $U = 440\text{--}470$ В; ток разряда $I = 1,5$ А = const; температура нагрева подложки $T = 440$ °С. Для определения влияния потенциала смещения $U_{см}$ на структуру и свойства покрытий выбирали три значения $U_{см}$: -90 В, -150 В и -200 В. Время осаждения Ti – Al – C – N покрытий равнялось 20 мин. Адгезионные подслои TiAl и TiAlN осаждались в течение 1 мин каждый.

Морфология и микроструктура исследуемых покрытий на кремниевых подложках изучались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi S-4800. Толщина покрытий измерялась с помощью РЭМ на сколах образцов. Скорость осаждения рассчитывалась на основе полученных из РЭМ значений толщины. Микроскоп оснащен датчиком рентгеновского излучения (энергодисперсионным спектрометром), позволяющими определять элементный состав исследуемых покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

Морфология поверхности пленок Ti – Al – C – N на кремниевых подложках исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью микроскопа Solver P47 Pro в полуконтактном режиме. Перед проведением исследований АСМ проводилась очистка поверхности покрытий от масел и органических загрязнений путем их кипячения в диметилформамиде в течение 5 мин. Рельеф поверхности характеризовался величинами среднеарифметического отклонения S_a и среднеквадратичным параметром шероховатости S_q , которые рассчитывались на площади 5×5 мкм² на каждом образце.

Фазовый состав Ti – Al – C – N покрытий на кремниевых подложках исследовался с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием установки, оборудованной Cu-K α источником излучения с длиной волны 0,15406 нм.

Процесс трения выполнялся на воздухе в условиях сухого скольжения вращающегося диска (контртела) относительно неподвижного образца при следующих параметрах: время испытаний – 300 с, нагрузка – 200 мН. В качестве образцов для испытаний использовались покрытия Ti – Al – C – N на подложках из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Результаты и обсуждение

Данные по элементному составу, скорости осаждения a_D и толщине h исследуемых покрытий, сформированных при различных потенциалах смещения $U_{см}$, приведены в табл. 1. Энергия осаждаемых частиц при магнетронном осаждении регулируется давлением рабочего газа в вакуумной камере, расстоянием мишень-подложка и температурой подложки. Подача отрицательного потенциала смещения дает дополнительную энергетическую стимуляцию процесса осаждения. Бомбардировка растущей поверхности ионами рабочего газа, в первую очередь Ar^+ , приводит к быстрой диффузии адатомов, росту дефектов упаковки и частичному распылению поверхности. Как видно из табл. 1, в покрытиях Ti – Al – C – N соотношение между металлическими компонентами Al/Ti уменьшается и $(Al + Ti)/(C + N)$ увеличивается с ростом потенциала смещения. Полученные результаты можно объяснить преимущественным распылением ионами аргона более легкого компонента в растущей пленке при росте $U_{см}$, вследствие чего уменьшается доля Al по отношению к Ti и уменьшается отношение металлической компоненты $(Al + Ti)$ к реактивной $(C + N)$.

На рис. 1 приведены изображения поверхности и сколов Ti – Al – C – N покрытий, сформированных при различных потенциалах смещения – $U_{см}$. Для образцов, осажденных при $U_{см} = -90$ В характерна столбчатая структура, расширяющаяся по мере роста покрытий (рис. 1, а). Рост $U_{см}$ до -150 В приводит к изначальному формирова-

нию зернистой структуры, которая по мере увеличения толщины пленки переходит в столбчатую (рис. 1, б), причем поперечный размер столбцов меньше по сравнению с пленкой, сформированной при более низком значении $U_{см} = -90$ В (рис. 1, а). С увеличением $U_{см}$ до -200 В морфология поверхности изменяется от столбчатой структуры к мелкозернистой, при этом размер зерен увеличивается по мере увеличения толщины пленки от подложки к поверхности (рис. 1, в).

Табл. 1

**Элементный состав, скорость осаждения α_D и толщина h покрытий
Ti – Al – C – N, полученных в различных режимах осаждения**

$U_{см},$ В	Элементный состав, ат. %											$\alpha_D,$ нм/ мин	$h,$ нм
	C	N	O	Mg	Al	Si	Ti	Cu	Ar	Al/Ti	(Al + Ti)/ (C + N)		
-90	14,67	27,11	2,85	0,11	14,84	5,31	34,33	0,28	0,16	0,43	1,18	50,59	1113
-150	6,29	26,05	1,16	0,19	15,87	0,33	49,19	0,21	0,76	0,32	2,01	58,18	1280
-200	8,16	20,27	1,24	0,13	14,16	2,48	52,09	0,24	1,23	0,27	2,33	54,55	1200

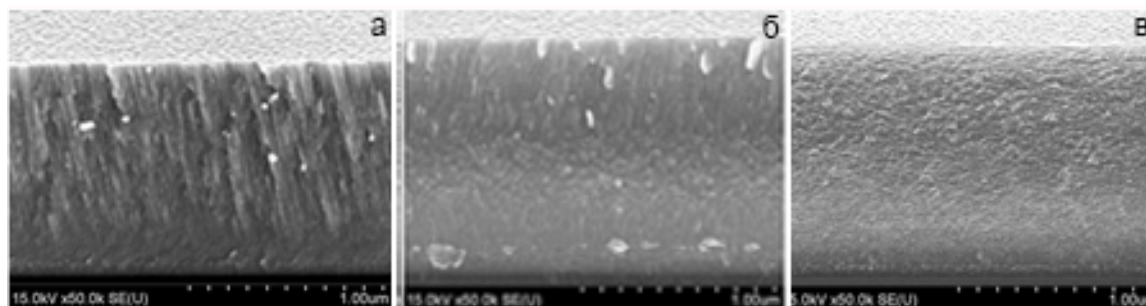


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности и сколов Ti – Al – C – N покрытий, сформированных при различных $U_{см}$: а – $U_{см} = -90$ В; б – $U_{см} = -150$ В; в – $U_{см} = -200$ В

Для наших условий осаждения отношение температуры подложки к температуре плавления пленки составляет $T_s/T_m \approx 0,25$ и модель Торнтон предсказывают столбчатую структуру пленки, расширяющуюся по мере роста пленки [7]. Однако, эта модель не учитывает вклада потенциала смещения в формирование структуры пленки: при $U_{см} > -90$ В ионизированные частицы плазмы способны передать больший импульс и энергию подложке и тем самым резко увеличить подвижность адатомов, способствуя ограничению роста столбцов. Таким образом, миграция и реструктуризация границ зерен становятся преобладающими и приводят к менее текстурированной структуре при $U_{см} = -150$ В и отсутствию столбчатой структуры при $U_{см} = -200$ В.

На рис. 2 показаны топографические АСМ-изображения поверхности исследуемых Ti – Al – C – N покрытий. При потенциале смещения $U_{см} = -90$ В пленки состоят из мелких зерен и имеют гладкую и плотную поверхность (рис. 2, а). Потенциалу смещения $U_{см} = -200$ В соответствуют более крупные зерна. Рост размера зерен объясняется более высокой энергией ионов, падающих на поверхность пленки с увеличением напряжения смещения, и, соответственно, увеличением подвижности адатомов, способствующей миграции частиц на границы зерен и росту этих зерен. При изменении $U_{см}$ от -90 В до -200 В среднеквадратичная шероховатость поверхности увеличивается от 2,15 нм до 3,04 нм. Повышенная шероховатость поверхности при $U_{см} = -200$ В объясняется усилением эффекта ионного травления, происходящего преимущественно по границам зерен.

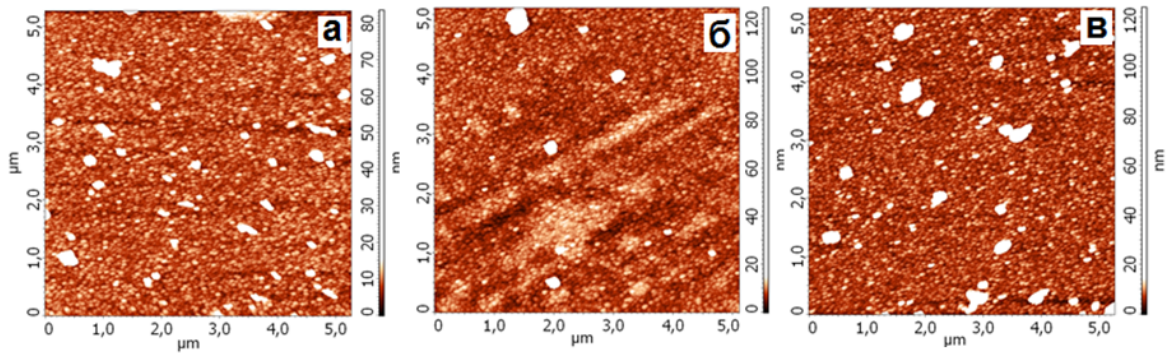


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности Ti – Al – C – N пленок, сформированных при различных U_{CM} :
 а – $U_{CM} = -90$ В; б – $U_{CM} = -150$ В; в – $U_{CM} = -200$ В

Эволюция текстуры во время роста пленок предполагает конкуренцию между поверхностной энергией и энергией деформации, суммарное значение которых представляет собой полную энергию. В нитридах со структурой типа NaCl плоскость (111) имеет наименьшую энергию деформации, а плоскость (200) – наименьшую поверхностную энергию [8]. Рост пленки в условиях ионной бомбардировки с относительно высокими энергиями падающих ионов приводит к высокой подвижности адатомов. В этом случае будет наблюдаться преимущественный рост вдоль плоскостей с низкой поверхностной энергией и соответствующим развитием текстуры (200) [8].

На рис. 3 приведены результаты рентгеноструктурного анализа.

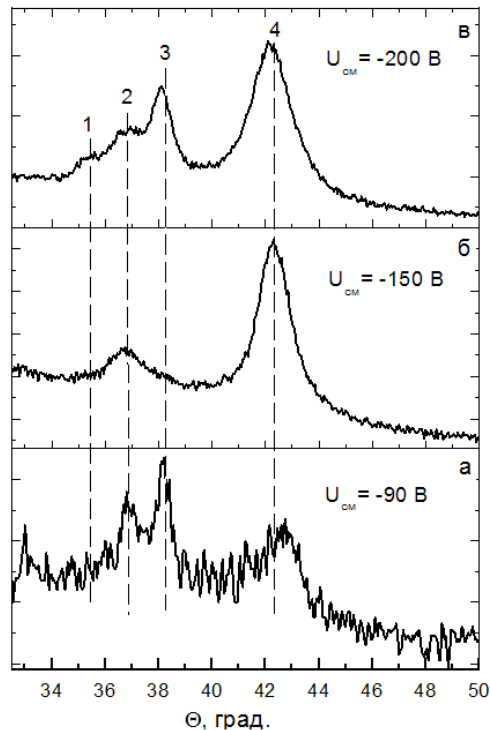


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм покрытий Ti – Al – C – N, сформированных при различных U_{CM} :
 а – $U_{CM} = -90$ В; б – $U_{CM} = -150$ В; в – $U_{CM} = -200$ В (дифракционные пики:
 1 – TiC (111); 2 – (Ti,Al)(C,N) (111); 3 – TiN (111); 4 – (Ti,Al)(C,N) (200))

На участках рентгеновских дифрактограмм (рис. 3) указаны положения рефлексов, соответствующих образованию фаз ГЦК TiC (111), (Ti,Al)(C,N) (111), TiN (111) и (Ti,Al)(C,N) (200). Дифракционных пиков от фазы AlN, типа вюрцита, не наблюдается.

В покрытии, полученном при $U_{см} = -90$ В преобладают дифракционные пики (Ti,Al)(C,N) и TiN ориентации (111) (рис. 3, а). Увеличение $U_{см}$ до -150 В приводит к формированию однофазного покрытия, состоящего из раствора замещения (Ti,Al)(C,N), и к увеличению интенсивности рефлекса (200) (рис. 3, б). При дальнейшем росте $U_{см}$ до -200 В происходит появление дополнительных рефлексов, соответствующих фазам TiC (111) и TiN (111) (рис. 3, в). Таким образом, из анализа рис. 3 следует, что фазовый состав и преимущественная ориентация покрытий Ti – Al – C – N существенно зависят от $U_{см}$.

На рис. 4 представлены графики зависимости коэффициента трения от времени нагрузки для исследуемых покрытий Ti – Al – C – N. Коэффициенты трения покрытий, полученные при разных значениях $U_{см}$, находятся в диапазоне значений от 0,25 до 0,35 и слабо зависят от напряжения смещения. Минимальный наблюдаемый коэффициент трения соответствует покрытию с наименьшим значением $U_{см} = -90$ В. Самый высокий коэффициент трения наблюдался на покрытии, полученном при $U_{см} = -150$ В (рис. 3, б). Полученные результаты вероятнее всего связаны с особенностями морфологии поверхности и структуры покрытий.

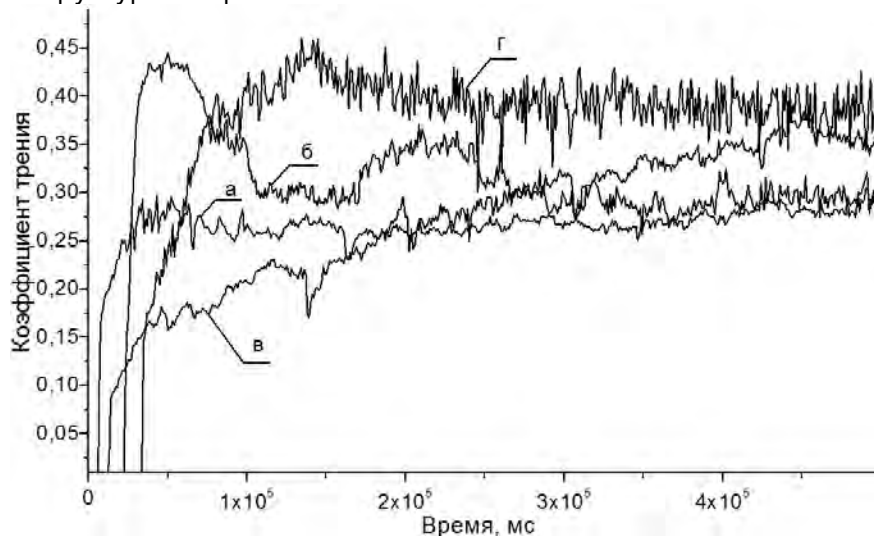


Рис. 4. Зависимость коэффициентов трения от времени нагрузки для покрытий Ti – Al – C – N, сформированных при различных $U_{см}$: а – $U_{см} = -90$ В; б – $U_{см} = -150$ В; в – $U_{см} = -200$ В; г – нержавеющая сталь 12Х18Н10Т

Заключение

Методами ЭДРС и РЭМ установлено, что соотношение между Al/Ti в составе Ti – Al – C – N покрытий уменьшается, а соотношение между металлическими и неметаллическими компонентами (Al + Ti)/(C + N) увеличивается с ростом $U_{см}$.

С помощью РСА выявлено, что сформированные покрытия Ti – Al – C – N состоят из фаз с гранецентрированной кубической решеткой. Установлено, что с увеличением $U_{см}$ от -90 В до -200 В соотношение между интенсивностями рефлексов $I_{(111)}/I_{(200)}$ уменьшается, а при $U_{см} = -200$ В происходит также формирование дополнительных фаз TiC (111) и TiN (111), что по данным РЭМ приводит к развитию мелкозернистой структуры.

Показано, что коэффициенты трения пленок Ti – Al – C – N меньше, чем у нержавеющей стали 12Х18Н10Т и слабо зависят от $U_{см}$ в диапазоне значений от -90 В до -200 В. Минимальный наблюдаемый коэффициент трения соответствует покрытию, сформированному при наименьшем значении $U_{см} = -90$ В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / А. Д. Погребняк [и др.] // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179. – №1. – С. 35–64.
2. Structure and Strength Effects in CVD Titanium Carbide and Titanium Nitride Coatings / W. Schintlmeiste [et. al.] // J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology. – 1976. – V.23. – No 6. – P. 924–929.
3. Effect of Al content on structure and properties of TiAlCN coatings prepared by magnetron sputtering / Xuhai Zhang [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2014. No 617. P. 81–85.
4. Structure evolution and properties of TiAlCN/VCN coatings deposited by reactive HIPIMS / Hovsepian P. Eh. [et. al.] // Surface & Coatings Technology. 2014. – No 257. P. 38–47
5. Система контроля расхода газов для применения в технологии реактивного магнетронного распыления / И.М. Климович [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2015. – Т.6. – №2. – С. 139–147.
6. Burmakov, A.P. Spectroscopic system for controlling gas flow and impurity content during magnetron deposition of films / A.P. Burmakov, V.N. Kuleshov // Journal of Applied Spectroscopy. – 2007. – V. 74. – No 3. – P. 459–463.
7. Thornton, J.A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings / J.A. Thornton // J. Vac. Sci. Technol. 1974. Vol. 11, No. 4. P. 666–670.
8. Effects of substrate bias frequencies on the characteristics of chromium nitride coatings deposited by pulsed DC reactive magnetron sputtering / Lee Jyh-Wei. [et. al.] // Surface & Coatings Technology. – 2008. – V. 203. – P. 721–725.

REFERENCES

1. Pogrebnyak A.D., Struktura i svoystva tverdyh i sverhtverdyh nanokompозitnyh pokrytiy [Structure and properties of solid and superhard nanocomposite coatings] / Uspehi fizicheskikh nauk. – 2009. – Т. 179. – №1. – Pp. 35–64. (in Russian)
2. Schintlmeister W., Structure and Strength Effects in CVD Titanium Carbide and Titanium Nitride Coatings / W. Schintlmeiste [et. al.] // J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology. – 1976. – V.23. – No 6. – Pp. 924–929.
3. Xuhai Zhang, Effect of Al content on structure and properties of TiAlCN coatings prepared by magnetron sputtering / Xuhai Zhang [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2014. No 617. Pp. 81–85.
4. Hovsepian P. Eh., Structure evolution and properties of TiAlCN/VCN coatings deposited by reactive HIPIMS / Hovsepian P. Eh. [et. al.] // Surface & Coatings Technology. 2014. No 257. Pp. 38–47
5. Klimovich I.M. [et. al.] Sistema kontrolya rashoda gazov dlya primeneniya v tehnologii reaktivnogo magnetronnogo raspyleniya [Gas flow control system for use in reactive magnetron sputtering technology] / Pribory i metody izmereniy. 2015. V.6. №2, pp. 139–147. (in Russian)
6. Burmakov A.P., Kuleshov V.N., Spectroscopic system for controlling gas flow and impurity content during magnetron deposition of films / A.P. Burmakov, V.N. Kuleshov // Journal of Applied Spectroscopy. 2007. V. 74. No 3. Pp. 459–463.
7. Thornton J.A., Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings / J. Vac. Sci. Technol. 1974. Vol. 11, No. 4. P. 666–670.
8. Lee Jyh-Wei., Effects of substrate bias frequencies on the characteristics of chromium nitride coatings deposited by pulsed DC reactive magnetron sputtering / Lee Jyh-Wei. [et. al.] // Surface & Coatings Technology. – 2008. V. 203. P. 721–725.

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 11.05.18