

УДК 621.793

Комаровская В. М., Латушкина С. Д., Мартинкевич Я. Ю.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОКРЫТИЙ

(Ti,Al,V)N ОСАЖДЕННЫХ

МАГНЕТРОННЫМ МЕТОДОМ

БНТУ, г. Минск, Республика Беларусь

Формирование покрытий (Ti,Al,V)N осуществлялось в вакууме 10^{-3} Па посредством магнетронного распыления мишени, полученной прессованием смеси: TiN – 41 вес. %, TiB₂ – 23 вес. %, Al – 36 вес. %. Мишень имела размеры: диаметр 46 мм, толщина 2,5 мм. Расстояние между подложкой и мишенью составляло 40 мм. В качестве реакционного газа использовался азот, а работа магнетрона осуществлялась на постоянном токе.

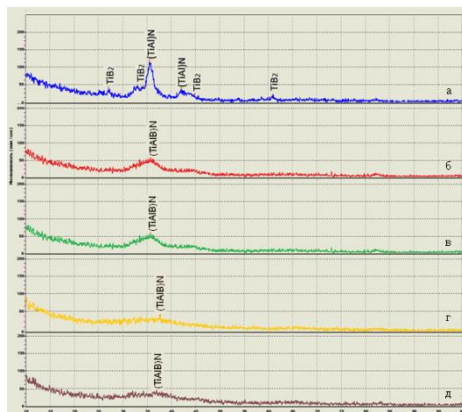
Подложками являлись пластины твердого сплава ВК-3М, монокристаллического кремния с ориентацией (100) и нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т.

После осаждения покрытий были произведены исследования структуры, элементного и фазового состава покрытий.

Как показали результаты количественного анализа содержания химических элементов, в составе покрытий, кроме основных элементов Ti, Al, V, N покрытия содержат также небольшое (2–3 at. %) количество примесей кислорода и углерода. Наличие примесей в составе покрытий обусловлено загрязнением порошковых компонентов исходной мишени окислами и углеводородами во время ее прессования.

Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что рентгеновские спектры свеженапыленных образцов покрытий не имеют ярко выраженных пиков дифракции, что свидетельствует о рентгеноаморфности покрытий и большой дисперсности их структуры (рисунок 1). Такое структурное состояние покрытий сохраняется при их отжиге вплоть до температур 800 °С. Как видно из рентгенодифрактограмм, в покрытии

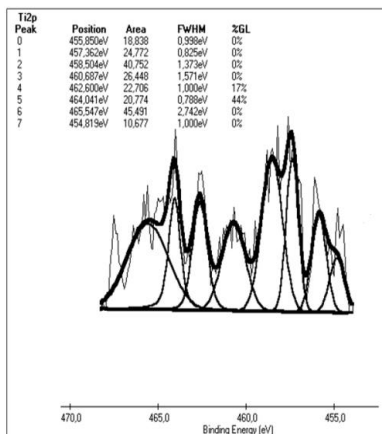
наблюдается только возрастание «аморфного фона» в области углов дифракции 30–40 градусов. Образование кристаллических фаз при этих температурах отжига не идентифицируется. И только при температуре отжига 900 °С на дифрактограммах наблюдаются ярко выраженные пики дифракции которые согласно данным [1] соответствуют фазам твердого раствора (Ti,Al)N и соединения TiB₂.



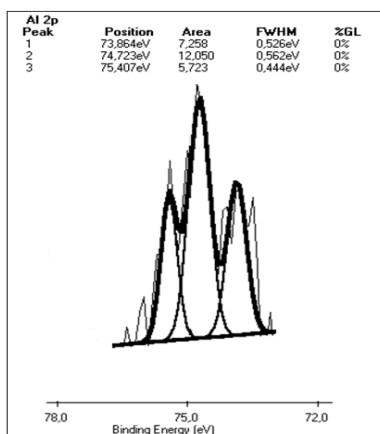
а – 900; б – 800; в – 700; г – 600; д – 25

Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы покрытий (Ti,Al,B)N после отжига в течение 30 минут при различных температурах, °С

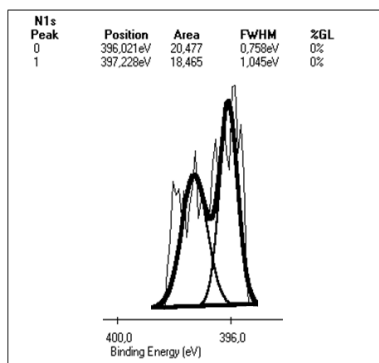
Вследствие наличия аморфной структуры свеженапыленных образцов, идентификация элементного и фазового состава покрытий (Ti,Al,B)N являлась затруднительной, поэтому понадобилось дальнейшее их исследование с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фотоэлектронные спектры были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ЭС2402. При идентификации фотоэлектронных спектров принималось во внимание значение энергии связи электронов остовых уровней C1s, O1s, Ti2p, Al2p, B1s и N1s. Спектры этих уровней приведены на рисунке 2 (а–г), где для всех уровней кроме B1s показано также их разложение на составляющие пики.



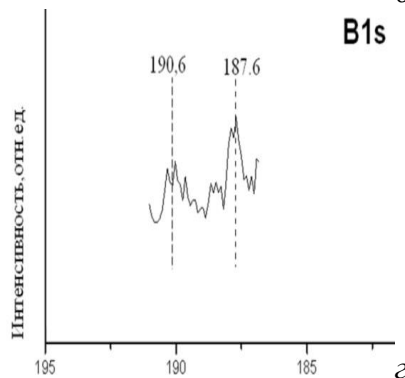
a



б



в



г

a – Ti2p; *б* – Al2p; *в* – N1s; *г* – B1s:

Рисунок 2 – Спектры образцов различных уровней

Спектр титана сложный, содержит много пиков. Для линии 2p спектр титана дуплетный и состоит из двух линий, связанных со спинорбитальным взаимодействием. Разложение спектра с помощью программы XPS_PEAC позволило выделить несколько возможных соединений титана. В исследованном образце титан находится как в связи с азотом (область 455,1–455,8 эВ) так и, возможно, незначительное количество атомов титана связано с кислородом (пики в области 456,8–457 эВ). Это значение превышает $E_{св}$ для TiO и TiN, но меньше, чем

для TiO_2 [1]. В области 453,3 эВ наблюдается также неявный пик, энергия связи которого близка энергии связи титана в TiB_2 [1]. В спектре $\text{Ti}2p$ линии, соответствующие связям свободного титана в решетке металла, не обнаружены.

Максимум пика $\text{Al}2p$ (73,7 эВ) и наличие в спектре азота, составляющей в области 396–397 эВ, указывают на образование нитрида алюминия. Из вида спектра $\text{Al}2p$ в области 74,2–75,4 эВ следует, что в покрытии возможно присутствие оксидных и оксинитридных соединений алюминия. Кроме того, в спектре алюминия можно выделить пик в области меньших значений (72,5–72,7 эВ), что соответствует значению энергии связи металлического алюминия.

Спектр азота линии $\text{N}1s$ содержит два пика. Основной пик с $E_{св}$ в 396 эВ, обычно присущ соединениям азота с титаном и алюминием. Для соединений TiN и AlN спектральные линии смещены друг относительно друга всего на 0,1 эВ [1]. Пик с энергией связи 397,3 эВ можно отнести к соединению бора с азотом BN .

Спектр линии $\text{B}1s$ содержит два пика, соответствующих энергиям 187,6 и 190,6 эВ, эти значения энергии связи соответствуют соединениям BN и TiB_2 .

Таким образом, результаты РФЭС покрытий системы $(\text{Ti,Al,B})\text{N}$ позволяют сделать вывод, что при распылении мишени состава (TiN – 41 вес. %, TiB_2 – 23 вес. %, Al – 36 вес. %) фазовый состав покрытий включает в себя, во-первых, соединения $(\text{Ti,Al})\text{N}$ в виде твердых растворов замещения титана алюминием со структурой нитрида титана TiN и решеткой ГЦК типа и, во-вторых, в дополнение к данным рентгенодифрактометрии в исследуемых покрытиях помимо соединения бора с азотом и титаном TiB_2 возможно образование соединения BN .

ЛИТЕРАТУРА

1. Циркин, А.В., Износостойкие покрытия: свойства, структура, технологии получения / А.В. Циркин, Ю. П. Маишев. – Ульяновск, 2005. – 27 с.