

УДК 533.9.924+621.793.18

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЛЕГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕМ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА-АЛЮМИНИЯ

Д. А. ГОЛОСОВ^{а+}, Е. М. ОКС^б, В. А. БУРДОВИЦИН^б, Т. Д. НГУЕН^а, С. Н. МЕЛЬНИКОВ^а,
С. М. ЗАВАДСКИЙ^а, И. Л. ПОБОЛЬ^в, Н. А. КАНАНОВИЧ^в, К. ТИАН^г, Н. Н. ЛАМ^а

Проведены исследования механических и триботехнических характеристик плёнок нитрида титана-алюминия, нанесённых методом реактивного магнетронного распыления из Ti-Al мозаичных мишеней с различной концентрацией алюминия. Получены зависимости элементного состава, микротвёрдости, коэффициента трения от степени легирования плёнок алюминием и концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов процессе нанесения плёнок. Установлено, что увеличение содержания алюминия в плёнке приводит к увеличению твёрдости плёнок и снижению коэффициента трения. Для концентрации азота в плёнке имеется оптимум, при котором достигается максимальная твёрдость и низкие значения коэффициента трения. Максимальная твёрдость H_K 23,5 ГПа и минимальный коэффициент трения 0,082 получены для плёнок состава Ti₅AlN_{1,33}, которые имели соотношение Ti/Al 5:1 и недостаток азота.

Ключевые слова: тонкие плёнки, износостойкие покрытия, нитрид титана-алюминия, реактивное магнетронное распыление, мозаичная мишень, микротвёрдость, износостойкость.

DOI: 10.32864/0202-4977-2020-41-4-420-426

Введение. Эффективным методом повышения срока службы режущего инструмента для высокоскоростной обработки резанием без применения смазочно-охлаждающих жидкостей является нанесение упрочняющих износостойких покрытий [1]. Такие покрытия должны обладать высокой износостойкостью и адгезией, низким коэффициентом трения, высокой стойкостью к окислению при повышенных температурах (до 800 °С). Традиционно для повышения срока службы режущего инструмента используются покрытия нитрид титана (TiN). Нитрид титана имеет сравнительно высокую твёрдость (20—30 ГПа) и износостойкость. Главным недостатком нитрида титана является его низкая термическая стойкость. Покрытия TiN окисляются при температурах 500—550 °С [2]. Одним из способов повышения температурной стойкости бинарных нитридных покрытий, улучшения их характеристик является добавление в состав плёнок дополнительных легирующих элементов (Al, Cr, Si, Cu, и др.) [3]. При легировании в плёнках формируется сложная многофазная нанокристаллическая или аморфная структура, которая обеспечивает повышение микротвёрдости, снижение коэффициента трения, повышение термической стабильности и стойкости к окислению при высоких температурах.

а Белорусский Государственный Университет Информатики и Радиоэлектроники. Беларусь, 220013, г. Минск, ул. Петруся Бровки, 6.

б Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 40.

в Физико-технический институт НАН Беларуси. Беларусь, 220141, г. Минск, ул. Академика Купревича, 10.

г Harbin institute of technology. China, 150001, Harbin, Heilongjiang province, 92 Xidazhi St.

+ Автор, с которым следует вести переписку. e-mail: dmgolosov@gmail.com.

Значительное улучшение эксплуатационных характеристик покрытий нитрида титана достигается при его легировании алюминием. Покрытия $Ti_xAl_{(1-x)}N_y$ практически не окисляются вплоть до температуры 800 °С [4]. Это обусловлено формированием при повышенных температурах на поверхности покрытия тонкого плотного слоя оксида алюминия, который выполняет роль диффузионного барьера [5]. Наряду с увеличением коррозионной стойкости легирование алюминием обеспечивает повышение его твёрдости и износостойкости покрытий на основе нитрида титана.

В большинстве случаев упрочняющие покрытия на основе многокомпонентных нитридов наносят методом дугового испарения [6] или реактивного магнетронного распыления [7]. При этом для получения многокомпонентного состава плёнок используются сораспыление из отдельных источников [8] или распыление сплавных металлических мишеней [7]. Метод сораспыления имеет ряд существенных недостатков и ограничений. Прежде всего, существуют большие сложности обеспечения гомогенного перемешивания компонентов, особенно при большом наборе компонентов и сложных формах обрабатываемых деталей. Метод распыления сплавных мишеней даёт хорошие результаты в случае, когда возможно получение сплава или твёрдых растворов необходимых элементов. Однако в ряде случаев в состав наносимых слоёв входят разнородные материалы с низкой взаимной растворимостью или большой разницей в температурах плавления.

Одной из последних тенденций развития методов формирования многокомпонентных износостойких покрытий является использование для нанесения тонких плёнок, так называемых составных или “мозаичных” мишеней, т. е. мишеней, состоящих из матрицы одного металла со вставками других металлов [9]. Данный метод позволяет получать многокомпонентные плёнки с произвольным количеством и содержанием элементов при использовании одного магнетрона. При этом распыление материала идёт с одной мишени при одних и тех же условиях. Преимущество метода особенно проявляется в случаях, когда необходимо получить плёнки, в состав которых входят элементы с низкой взаимной растворимостью или большой разницей в температурах плавления. Однако, несмотря на очевидный научный и практический интерес, практические отсутствуют сведения об использовании данного метода для нанесения плёнок нитрида титана-алюминия и связи концентрации азота и легирующих добавок алюминия с механическими и триботехническими характеристиками наносимых слоёв.

Цель работы — исследование особенностей процесса реактивного магнетронного нанесения плёнок нитрида титана-алюминия при распылении $Ti-Al$ мозаичных мишеней и влияния параметров процесса нанесения и степени легирования алюминием на состав, механические и триботехнические характеристики плёнок.

Материалы и методы исследований. Схема экспериментальной установки для нанесения слоёв $Ti_xAl_{(1-x)}N_y$ методом реактивного магнетронного распыления приведена на рис. 1. 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 использовались составные мозаичные $Ti-Al$ мишени и мишень из титана ВТ1-00 (99,5 % чистоты) \varnothing 80 мм и толщиной 5 мм. Мозаичные мишени представляли собой Ti основу \varnothing 80 мм и толщиной 5 мм в которую впрессованы четыре цилиндрических Al вставки. Вставки \varnothing 6 мм или \varnothing 8 мм равномерно распределены по диаметру 46 мм. При этом расчётное отношение соотношения Al/Ti в наносимых плёнках должно было составлять 1:9 ($TiAl-10$) и 2:8 соответственно ($TiAl-20$). Плёнки $Ti_xAl_{(1-x)}N$ наносились на подложки из полированной стали 12Х18Н10Т.

Распыление мишеней осуществлялось в Ar/N_2 смеси газов при постоянном расходе Ar во всех процессах $Q_{Ar} = 50$ мл/мин и постоянном токе разряда $I_t = 1,5$ А. Расход азота изменялся от 0 до 20 мл/мин с использованием автоматических регуляторов расхода газа РРГ-1 (РРГ). Время нанесения изменялось в зависимости от скорости нанесения в диапазоне 15–25 мин. При этом толщина нанесённых плёнок составляла 0,8–1,2 мкм.

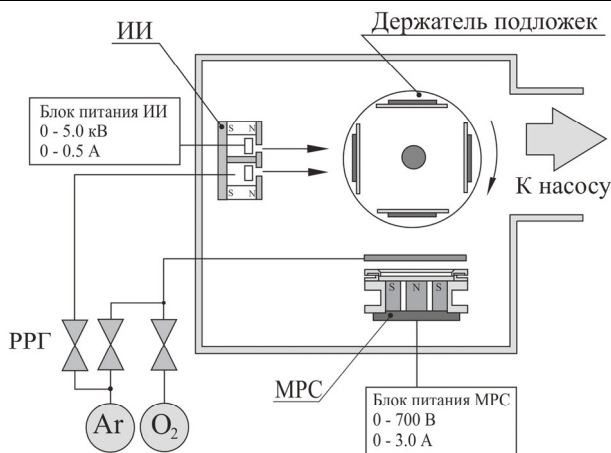


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения слоёв нитрида титана-алюминия методом реактивного магнетронного распыления

Толщина нанесённых слоёв определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08 [10]. Исследования распределения элементного состава покрытий по толщине проводились на оптико-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GD Profiler 2 (HORIBA Jobin Yvon S.A.S.). Твёрдость покрытий измерялась с помощью измерителя микротвёрдости Leika VMHT Mot. Для измерений использовался индентор Кнупа. Измерения производились при нагрузке индентора 10 г и времени сохранения нагрузки 15 с. При измерениях глубина проникновения индентора в плёнку не превышала 30 % от толщины плёнки, что исключало влияние деформации подложки. Измерения коэффициента трения и объёмного износа плёнок проводились на трибометре ТАУ-1Н методом истирания плёнки 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. Объёмный износ покрытия рассчитывался исходя из ширины и длины дорожки трения.

Результаты исследований и их обсуждение. Исследованы зависимости элементного состава нанесённых плёнок от концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов в процессе реактивного распыления. На рис. 2 представлены типичные профили распределения элементов по толщине плёнок, полученных при распылении мишеней TiAl-10 и TiAl-20. Плёнки нанесены при следующих условиях: $Q_{\text{Ar}} = 50$ мл/мин, $Q_{\text{N}_2} = 2$ мл/мин, ток разряда $I_r = 1,5$ А. Как видно из рисунка независимо от типа распыляемой мишени распределение концентраций элементов по глубине имело равномерный характер. В поверхностных слоях плёнок наблюдалось присутствие кислорода, что, по-видимому, связано с наличием адсорбированного воздуха.

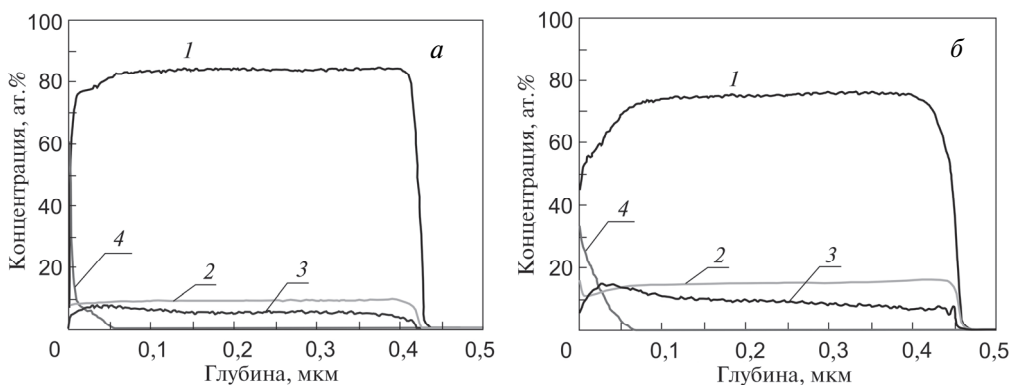


Рис. 2. Распределение концентрации элементов (1 — Ti; 2 — Al; 3 — N; 4 — O) по глубине плёнок, нанесённых при распылении мишеней TiAl-10 (а) и TiAl-20 (б) ($I_{\text{N}_2} = 3,8$ %)

Анализ зависимостей элементного состава нанесённых плёнок от концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов показал, что при увеличении Γ_{N_2} , независимо от используемой мишени, в нанесённых плёнках содержание азота увеличивалось практически линейно (рис. 3). При содержании азота в Ar/N_2 смеси газов 9 % концентрация азота в нанесённых плёнках не превышала 20 %, т. е. плёнки имели недостаток азота. Причём при распылении TiAl мишеней содержание алюминия в плёнке оставалось примерно постоянным, а увеличение содержания азота достигалось за счёт 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/N_2 смеси газов, порядка 5–8 % [11]. В тоже время формирование стехиометрического нитрида алюминия происходит при концентрациях азота порядка 30 % [12]. Таким образом, при распылении мозаичной мишени при больших концентрациях азота с мишени распыляется нитрид титана и частично нитридизированный алюминий.

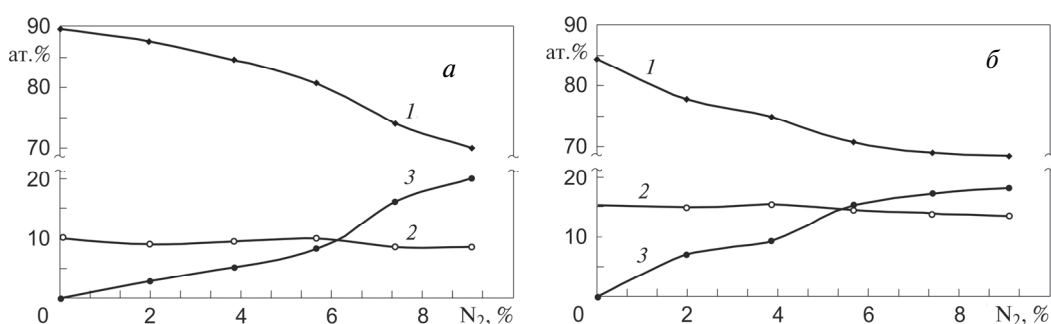


Рис. 3. Зависимость содержания элементов (1 – Ti; 2 – Al; 3 – N) в нанесённой плёнке от содержания азота в Ar/N_2 смеси газов при распылении мишени TiAlN-10 (а) и TiAlN-20 (б)

Проведены исследования влияния параметров процесса нанесения на микротвёрдость и износостойкость нанесённых плёнок. На рис. 4 представлена зависимость микротвёрдости нанесённых плёнок от содержания азота в Ar/N_2 смеси газов в процессе нанесения. Независимо от типа используемой мишени зависимости микротвёрдости плёнок от Γ_{N_2} имели сходный характер. Твёрдость плёнок первоначально увеличивалась, достигала максимума при определенной концентрации азота и далее снижалась. Так при распылении Ti мишени в среде Ar твёрдость плёнки составляла около 10 ГПа. При увеличении концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов твёрдость увеличивалась, достигала максимума 17 ГПа при Γ_{N_2} порядка 2 % и далее снижалась до 5,5 ГПа при $\Gamma_{N_2} = 9$ %. При распылении мишени TiAl-10 максимальная твёрдость плёнок достигала 21 ГПа при концентрации азота 6,5 %, а для мишени TiAl-20 – 23,5 ГПа при $\Gamma_{N_2} = 9$ %. Для сравнения микротвёрдость исходной подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т составляла 4,55 ГПа. Таким образом, при увеличении концентрации алюминия в исходных мишенях твёрдость нанесённых плёнок увеличивалась, и максимум твёрдости достигался при все больших концентрациях азота.

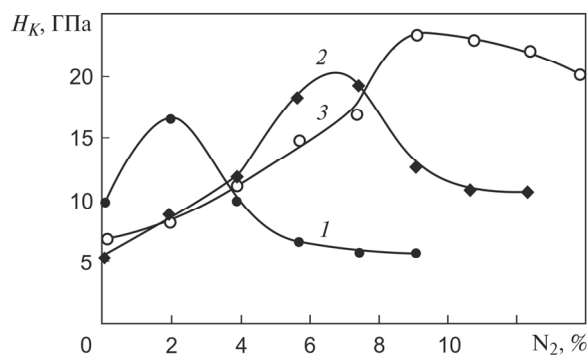


Рис. 4. Зависимость микротвёрдости по Кнупу H_K плёнок нитрида титана-алюминия от содержания азота в Ar/N_2 смеси газов при распылении мишеней различного состава: 1 – Ti; 2 – TiAl-10; 3 – TiAl-20 (нагрузка 10 г)

Исследования триботехнических характеристик плёнок в условиях сухого трения показали, что независимо от типа распыляемой мишени поведение всех нанесённых плёнок $Ti_xAl_{(1-x)}N_y$ имело сходный характер. Для примера на рис. 5 представлены зависимости коэффициента трения K_T от пути трения для плёнок, полученных при распылении мишени TiAl-10. Плёнки, нанесённые при низком содержании азота (менее 2 %) имели сравнительно высокий коэффициент трения $K_T = 0,4-0,6$ (рис. 5, кривая 1). Объёмный износ (W) таких плёнок составлял $10^{-6}-10^{-5}$ мм³ за двойной проход. При повышении Γ_{N_2} коэффициент трения снижался до $0,12-0,25$ (рис. 5, кривые 2-4). При этом объёмный износ плёнок также резко уменьшался до 10^{-10} мм³ за двойной проход. Такие плёнки после начальной приработки имели практически постоянный K_T на всех участках износа, что свидетельствует об отсутствии слоистой структуры покрытий. При концентрации азота 7,4 % получены плёнки с $K_T = 0,12-0,13$ и $W = 6,3 \cdot 10^{-11}$ мм³. При дальнейшем увеличении концентрации азота (более 8 %) коэффициент начинал резко увеличиваться и при $\Gamma_{N_2} > 10$ % достигал 1,0 после 50-150 циклов трения. Данное поведение связано с разрушением плёнки имеющей большие внутренние напряжения.

На рис. 6 представлены зависимости коэффициента трения плёнок $Ti_xAl_{(1-x)}N_y$, полученных при распылении различных мишеней, от процентного содержания азота в Ar/N₂ смеси газов. Анализ зависимостей коэффициента трения от концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов показывает, что K_T нанесённых плёнок зависит как от концентрации азота в процессе нанесения, так и концентрации алюминия в плёнке. Наименьшим коэффициентом трения $K_T = 0,082$ обладали плёнки, нанесённые при распылении мишени TiAl-20 при $\Gamma_{N_2} = 7,5$ %. Следует отметить, что для легированных алюминием плёнок максимум твёрдости и минимум K_T не совпадали.

Анализ полученных результатов показывает, что механические и триботехнические характеристики плёнок $Ti_xAl_{(1-x)}N_y$ зависит как от концентрации азота, так и концентрации алюминия в нанесённой плёнке. Увеличение содержания алюминия приводит к увеличению твёрдости плёнок и снижению коэффициента трения. Для концентрации азота в плёнке имеется оптимум, при котором достигается максимальная твёрдость, низкие K_T и W . Максимальная твёрдость H_K 23,5 ГПа и минимальный коэффициент трения 0,082 получены при распылении мишени TiAl-20 при концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов около 7-10 %. В данном диапазоне Γ_{N_2} формировались плёнки с недостатком азота состава $Ti_5AlN_{1,33}$. Соотношение титана к алюминию немного ниже расчётного 5:1. Сравнение механических и триботехнических характеристик полученных покрытий нитрида титана-алюминия с традиционным нитридом титана показывает, что легирование алюминии-

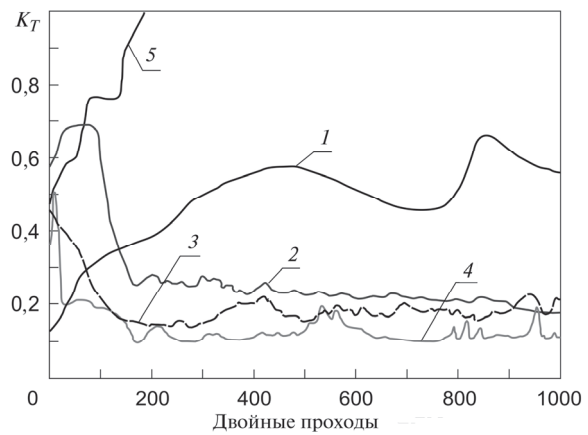


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от пути трения плёнок нитрида титана-алюминия, нанесённых при различной концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов: 1 — 0 %; 2 — 2 %; 3 — 3,9 %; 4 — 7,4 %; 5 — 10,7 % (мишень TiAl-10)

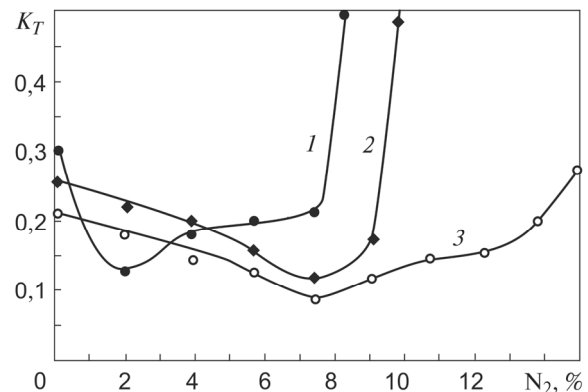


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения K_T плёнок нитрида титана-алюминия, полученных при распылении различных мишеней (1 — Ti; 2 — TiAl-10; 3 — TiAl-20) от процентного содержания азота в Ar/N₂ смеси газов

ем (20 %) позволяет увеличить износостойкость покрытий и практически на 40 % их микротвёрдость. Причём возможно, что дальнейшее увеличение концентрации Al в плёнках может ещё улучшить механические и триботехнические характеристики плёнок $Ti_xAl_{(1-x)}N_y$.

Заключение. Установлено, что метод реактивного магнетронного распыления мозаичной мишени является эффективным способом для формирования многокомпонентных износостойких покрытий. Метод обеспечивает гомогенное перемешивание и формирование однородных по толщине и по площади подложки плёнок. Установлено, что максимальная твёрдость H_K 23,5 ГПа и минимальный коэффициент трения 0,082 получены при распылении мишени TiAl-20 при концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов около 7–10 %. В данном диапазоне f_{N_2} формировались плёнки с недостатком азота состава $Ti_5AlN_{1,33}$.

Финансирование. Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № T18P-092 и РФФИ в рамках научного проекта № 18-58-00004 Бел_а.

Литература

1. **Inspektor A. and Salvador P. A.** Architecture of PVD Coatings for Metal Cutting Applications: a Review // *Surface and Coatings Technology*. — 2014 (**257**), 138–153
2. **Chim Y. C., Ding X. Z., Zeng X. T., and 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. **Musil J. and Vlcek J.** Magnetron Sputtering of Alloy and Alloy-Based Films // *Thin Solid Films*. — 1999 (**343–344**), 47–50
4. **Kawate M., Hashimoto A. K., and Suzuki T.** Oxidation Resistance of $Cr_{1-x}Al_xN$ and $Ti_{1-x}Al_xN$ Films // *Surface and Coatings Technology*. — 2003 (**165**), no. 2, 163–167
5. **PalDey S. and Deevi S. C.** Single Layer and Multilayer Wear Resistant Coatings of (Ti,Al)N: a Review // *Mater. Sci. Eng. A*. — 2003 (**342**), 58–79
6. **Zhirkov I., Petruhins A., and Rosen J.** Effect of Cathode Composition and Nitrogen Pressure on Macroparticle Generation and Type of Arc Discharge in a DC Arc Source with Ti–Al Compound Cathodes // *Surface & Coatings Technology*. — 2015 (**281**), 20–26
7. **Hui-Wen Chang, Ping-Kang Huang, Andrew Davison, Jien-Wei Yeh, Chun-Huei Tsau, and Chih-Chao Yang.** Nitride Films Deposited from an Equimolar Al–Cr–Mo–Si–Ti Alloy Target by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering // *Thin Solid Films*. — 2008 (**516**), 6402–6408
8. **Kong Y., Tian X., Gong C., Tian Q., Yang D., Wu M., Li M., and Golosov D. A.** Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Al-Cr-N Films: Effect of Current of Additional Anode // *Applied Surface Science*. — 2019 (**483**), 1058–1068
9. **Nakano J., Miyazaki H., Kimura T., Goto T., and Zhang S.** Thermal Conductivity of Ytria-Stabilized Zirconia Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering // *J. Ceram. Soc. of Jap.* — 2004 (**112**), S908–S911
10. **Григорьев А. Я.** Приборы и методы исследований контактного взаимодействия твердых тел // *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук*. — 2018 (**63**), № 1, 53–67
11. **Ермоленко М. В., Завадский С. М., Голосов Д. А., Мельников С. Н., Замбург Е. Г.** Трибологические характеристики покрытий TiN, полученные методом реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении // *Трение и износ*. — 2016 (**37**), № 3, 369–373
12. **Svadkovski I. V., Zhu Chang, Golosov D. A., and Zavatskiy S. M.** Mechanical and Tribological Properties of AlN Thin Films // *Journal of Xi'an Institute of Technology*. — 2006 (**26**), no. 3, 237–240

Поступила в редакцию 06.02.19.

После доработки 23.04.20.

Принята к публикации 29.04.20.

Golosov D. A., Oks E. M., Burdovitsin V. A., Nguyen T. D., Melnikov S. N., Zavadski S. M., Pobol I. L., Kaganovich N. A., Xiubo-Tian, and Lam N. N. **The Effect of the Degree of Aluminum Doping on the Mechanical and Tribological Characteristics of Titanium-Aluminum Nitride Films.**

The mechanical and tribological characteristics of titanium-aluminum nitride films deposited by the reactive magnetron sputtering of Ti-Al mosaic targets with different aluminum concentrations were studied. The dependences of the elemental composition, microhardness, friction coefficient on the degree of doping of the films with aluminum and the nitrogen concentration in the Ar/N₂ gas mixture during film deposition were obtained. It was found that an increase in the aluminum content in the film result in the increase of the films hardness and decrease of the friction coefficient. The optimum concentration of nitrogen in the film was achieved at maximum hardness and low values of the friction coefficient. A maximum hardness of 23.5 GPa and a minimum friction coefficient of 0.082 were obtained for the films of the composition Ti₅AlN_{1.33}, which had a Ti/Al ratio of 5:1 and a deficiency of nitrogen.

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