

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
УДК 533.924 : 621.793

Лам Нгок Нам

**Формирование износостойких покрытий на основе многокомпонентных
нитридов методами ионно-плазменного распыления**

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-39 80 03 «Электронные системы и технологии»

Научный руководитель
кандидат технических наук, доцент
Голосов Дмитрий Анатольевич

Минск 2021

ВВЕДЕНИЕ

Эффективным методом повышения срока службы режущего инструмента для высокоскоростной обработки резанием без применения смазочно-охлаждающих жидкостей является нанесение упрочняющих износостойких покрытий. Такие покрытия должны обладать высокой износостойкостью, низким коэффициентом трения, высокой стойкостью к окислению при повышенных температурах (до 800°C) и прочно сцепляться с телом инструмента.

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 °C, что значительно ограничивает область их возможного применения. Одним из способов повышения температурной стойкости бинарных нитридных покрытий, улучшения их механических и триботехнических характеристик является добавление в состав пленок дополнительных легирующих элементов (Al, Cr, Si, Cu, и др.). 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 .

Расширение диапазона решаемых задач и стремление перейти к непрерывным технологическим процессам существенно повысили интерес к получению износостойких покрытий ионно-плазменными методами. Последними тенденциями развития технологии ионно-плазменного нанесения тонких пленок является внедрение в промышленность современных методов реактивного распыления. Наиболее стабильные электрофизические свойства пленок достигается применением реактивного магнетронного распыления. Этот метод, обеспечивая высокую скорость осаждения пленок, позволяет получать пленки с высокой химической чистотой, плотностью, адгезией к подложке и равномерностью физических свойств по площади поверхности подложки. Однако до настоящего времени трудно представлять реактивное распыление как широко распространенный промышленный процесс. Это объясняется сложностью физико-химических процессов в плазме. Реализация метода реактивного магнетронного распыления осложнена отсутствием обобщенной методики, позволяющей обоснованно провести корректный выбор диапазонов изменения основных технологических параметров при разработке конкретного процесса. Полученные в последнее время результаты позволяют предположить,

что исследование распыления многокомпонентных материалов и механизмов физико-химических процессов в плазме позволит улучшить технологию формирования многокомпонентных тонких пленок и сделать ее воспроизводимой и высокопроизводительной.

Таким образом, разработка методов ионно-плазменного нанесения износостойких покрытий на основе многокомпонентных нитридов методами реактивного ионно-плазменного распыления, методов контроля и управления их физическими свойствами является актуальной задачей, которая требует решения.

Библиотека БГУИР

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта БРФФИ Т20Р-199 «Формирование защитных и износостойких покрытий на титановых сплавах при сочетании электронно-лучевого форвакуумного и ионно-плазменного нанесения» (2020–2022 г.г.).

Актуальность темы исследования

Традиционно для повышения срока службы режущего инструмента используются покрытия нитрида титана. Значительное улучшение характеристик нитрида титана достигается при его легировании некоторыми металлами. С развитием методов ионно-плазменного распыления широкое развитие получила технология нанесения защитных и упрочняющих покрытий. Универсальные свойства получаемых покрытий позволяют использовать их для увеличения износостойкости, снижения коэффициента трения и защиты от коррозии. Повышение эксплуатационной стойкости деталей трения, режущего и металлообрабатывающего инструмента из быстрорежущей стали и твердых сплавов, позволяет снизить дефицит таких материалов, как W, Mo, Ni, Co и существенно увеличить срок службы механизмов и инструмента.

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка методов ионно-плазменного нанесения износостойких покрытий на основе многокомпонентных нитридов, методов контроля и управления их составом, структурой, электрофизическими свойствами, которые определяют возможность использования данного класса пленок в качестве защитных, коррозионностойких и износостойких слоев режущего инструмента и деталей трения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработать комплекс экспериментального оборудования для нанесения износостойких покрытий методами ионно-плазменного распыления;
- разработать методы определения механических и трибологических свойств износостойких тонких пленок;
- установить особенности процессов формирования тонких пленок нитридов методом реактивного магнетронного распыления и влияние на них свойства технологических параметров нанесения и последующего отжига;

– разработать методы выбора и контроля режимов нанесения износостойких пленок методом реактивного магнетронного распыления.

Объектом исследования являются бинарные и тройные соединения на основе нитридов, процессы реактивного магнетронного, защитные и износостойкие слои деталей трения.

Предметом исследования являются процессы ионно-плазменного нанесения тонких пленок, элементный состав, структура, механические и трибологические свойства износостойких покрытий.

Научная новизна диссертационной работы в установлении закономерностей трибологических и механических характеристик износостойких пленок TiN , $Ti_xAl_{1-x}N_y$, $Ti_xZr_{1-x}N_y$ от параметров процесса реактивного магнетронного распыления и последующего отжига.

Магистерская диссертация выполнена самостоятельно, проверена в системе «Антиплагиата». Процент оригинальности составил 75,63%. Заимствования, самоцитирования и цитирования обозначены ссылками на публикации, указанные в «Списке литературы».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально установленные закономерности процессов реактивного магнетронного распыления Ti и $Ti-Al$, $Ti-Zr$ мишеней в среде Ar/N_2 рабочих газов, показывающие, что метод распыления мозаичных мишеней обеспечивает получение качественных многокомпонентных покрытий с высокой плотностью и гомогенностью структуры на различных подложках, и имеют большие перспективы для нанесения износостойких тонких пленок;

2. Результаты экспериментальных исследований особенностей процесса реактивного магнетронного распыления Ti , $Ti-Al$ и $Ti-Zr$ мишеней мозаичных мишеней в среде Ar/N_2 рабочих газов, показывающих, что скорость нанесения пленок снижалась при увеличении концентрации азота. При концентрации азота $\Gamma_{N_2} = 2\%$ для Ti мишени максимальная скорость нанесения составляла $v = 1,27$ нм/с, при концентрации азота $\Gamma_{N_2} = 0\%$ для $TiAl-20$ мозаичной мишени максимальная скорость нанесения $v = 1,82$ нм/с, при концентрации азота $\Gamma_{N_2} = 2\%$ для $TiZr-70$ мозаичной мишени максимальная скорость нанесения $v = 2,3$ нм/с. При низких концентрациях азота и высоких скоростях нанесения пленки имеют высокую адгезию;

3. Результаты экспериментальных исследований влияния параметров

процесса нанесения на микротвердость и износостойкость нанесенных пленок TiN, $Ti_xAl_{1-x}N_y$, $Ti_xZr_{1-x}N_y$ показывающие, что для концентрации азота в пленке имеется оптимум, при котором достигается максимальная твердость H_k , низкие коэффициент трения K_T и объемный износ W . Пленки TiN при $\Gamma_{N_2} = 3,8 - 5,67 \%$ имеют твердость H_k до 21,92 ГПа, K_T менее 0,2. Тонкие пленки $Ti_xAl_{1-x}N_y$ при $\Gamma_{N_2} = 5 - 10 \%$ имеют $H_k = 23,5 - 25,34$ ГПа, $K_T = 0,082 - 0,15$. Тонкие пленки $Ti_xZr_{1-x}N_y$ при $\Gamma_{N_2} = 6 - 8 \%$ имеют H_k до 25,69 ГПа, K_T менее 0,15. Такие пленки имеют W менее 10^{-7} мм³ за двойной проход;

4. Результаты экспериментальных исследований влияния отжига на механические трибологические характеристики пленок $Ti_xAl_{1-x}N_y$ и $Ti_xZr_{1-x}N_y$ показывающие, что при увеличении температуры отжига микротвердость пленок снижалась. При этом коэффициент трения и объемный износ пленок имели сильную зависимость от температуры отжига. При $T > 300$ °C коэффициент трения и объемный износ пленок $Ti_xAl_{1-x}N_y$ и $Ti_xZr_{1-x}N_y$ имели высокие значения ($K_T = 0,85 - 1$ и $W > 10^{-6}$ мм³).

Апробация диссертации и информации об использовании ее результатов

Результаты исследований, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на 56-й и 57-й научных конференциях студентов, магистрантов и аспирантов БГУИР (2020 и 2021); международной юбилейной научно-практической конференции, посвященная 90-летию со дня образования Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины (2020); республиканской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Интеллектуальные системы» (2021).

Опубликование результатов диссертации

По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ, из них 4 доклада в материалах научных конференций, 2 статьи в периодическом научном журнале.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 5 глав с выводами по каждой главе, заключение, библиографического списка и приложений. Общий объем диссертации составляет 123 страницы включая 70 иллюстраций, 5 таблиц, библиографический список из 50 наименований, список собственных публикаций соискателя из 6 наименований и 2 приложения.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрены преимущества применения пленок нитридов, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **первой главе** дается краткий обзор кристаллических структур и физических свойств нитрида титана и влияния легирования на характеристики пленок нитрида титана. Проведен анализ методов формирования и областей применения износостойких покрытий на основе многокомпонентных нитридов.

Во **второй главе** представлена методика подготовки поверхности титановых подложек и получения покрытий методом реактивного магнетронного распыления с воспроизводимыми свойствами. Определены методики для измерения и испытания свойств тонких пленок. Помимо свойств, связанных с износостойкостью тонких пленок, таких как микротвердость, коэффициент трения и объемный износ, также адаптировано оборудование для кристаллизационного отжига пленок, измерения толщины нанесенных слоев, элементного состава, структуры и фазового состава нанесенных пленок.

В **третьей главе** приведены результаты экспериментального исследования влияния параметров процесса импульсного реактивного магнетронного распыления на характеристики пленок нитрида титана. В главе подробно рассмотрены особенности зависимости механических и трибологических свойств от концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов. Определены оптимальные параметры технологии нанесения для получения качественных пленок.

В **четвертой главе** приведены результаты экспериментального исследования влияния параметров процесса реактивного магнетронного распыления на характеристики пленок нитрида титана-алюминия. Разработаны и изготовлены мозаичные мишени, которые позволяют получать многокомпонентные пленки с произвольным количеством и содержанием элементов при использовании одного магнетрона. В главе диссертации представлены:

- зависимости механических и трибологических свойств пленок от концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов и концентрации алюминия.
- сравнения адгезии, механических и трибологических свойств пленок к разным металлическим подложкам
- сравнения механических и трибологических характеристик полученных покрытий нитрида титана-алюминия с традиционным нитридом титана.
- результаты исследования влияния повышенных температур на процессы кристаллизации и изменения характеристик нанесенных пленок произволился их отжиг.

В **пятой главе** приведены результаты экспериментального исследования влияния параметров процесса импульсного реактивного магнетронного распыления на характеристики пленок нитрида титана-циркония. В главе диссертации представлены:

- зависимости механических и трибологических свойств пленок от концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов;
- сравнения механических и трибологических характеристик пленок нитрида титана-циркония с нитридом титана и нитридом титана-алюминия;
- изменения характеристик нанесенных пленок при разных температурах процесса отжига.

В **заключении** сформулированы основные результаты диссертации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ методов повышения работоспособности инструментов показывает, что одним из наиболее эффективных и прогрессирующих способов обработки рабочей поверхности инструмента является нанесение на эту поверхность износостойких покрытий из твердых соединений. Данный способ позволяет резко повысить эксплуатационные качества режущего инструмента тем самым, расширяя его область применения. Выполнен обзор кристаллической структуры, механических и трибологических свойств износостойких покрытий на основе бинарных и многокомпонентных нитридов. Проведен анализ методов нанесения износостойких покрытий и использования мозаичных мишеней при импульсном реактивном магнетронном распылении.

Разработан комплекс рекомендаций по составу и техническим характеристикам экспериментального технологического оборудования для формирования износостойких покрытий на основе многокомпонентных нитридов методами ионно-плазменного распыления. Разработаны методики исследования свойств формируемых износостойких покрытий. Проведены исследования процессов формирования износостойких покрытий на основе нитрида титана, нитрида титана-алюминия, нитрида титана-циркония, нанесенных методом импульсного реактивного магнетронного распыления. Получены зависимости влияния параметров процесса реактивного магнетронного нанесения, а также типы подложек на механические и трибологические свойства износостойких слоев на основе нитридов. Получены изменения свойств износостойких слоев на основе нитрида титана-алюминия, нитрида титана-циркония после отжига при разных температурах.

На основе экспериментальных исследований установлено, что:

- при низких концентрациях азота и высокой скорости нанесения, получены пленки TiN с мелкозернистой структурой и с высокой адгезией. При концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов около 3,8 – 5,67 % метод обеспечивает формирование однородных по толщине пленок с твердостью до 21,92 ГПа, коэффициентом трения менее 0,2 и объемом износа менее 10⁻⁷ мм³ за двойной проход. Данные пленки имеют недостаток азота;

- механические и триботехнические характеристики пленок Ti_xAl_{1-x}N_y зависят как от концентрации азота, так и концентрации алюминия в нанесенной пленке. Увеличение содержания алюминия приводит к увеличению твердости пленок и снижению коэффициента трения. Пленки наносились на разные металлические подложки, имеющие высокую адгезию, максимальные твердости 23,5 – 25,34 ГПа и минимальные коэффициенты трения 0,082 – 0,15 получены

при распылении мишени TiAl-20 при концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов около 5 – 10 %. В данном диапазоне Γ_{N_2} формировались пленки с недостатком азота;

- при концентрации азота в Ar/N₂ смеси газов около 6 – 8 % метод обеспечивает формирование однородных по толщине пленок Ti_xZr_{1-x}N_y с твердостью до 25,69 ГПа, коэффициентом трения менее 0,15 и объемом износа менее 10⁻⁷ мм³ за двойной проход. Данные пленки имеют недостаток азота;

- при отжиге пленок Ti_xZr_{1-x}N_y и Ti_xAl_{1-x}N_y отсутствовало отслоение пленок от подложки. При увеличении температуры отжига микротвердость пленок Ti_xAl_{1-x}N_y достигала 20 – 25 ГПа и пленок Ti_xZr_{1-x}N_y снижалась и достигала значения менее 5 ГПа при T = 500 °С. Однако коэффициент трения и объемный износ пленок имели сильную зависимость от температуры отжига. При высокой температуре отжига (T > 300°С) коэффициент трения и объемный износ пленок имели высокие значения ($K_T = 0,85 - 1$ и $W > 10^{-6}$ мм³). Это можно связать с окислением поверхности кристаллов и образованием пленок из оксидов титана, циркония и алюминия.

Значительное улучшение эксплуатационных характеристик и температурной стойкости нитрида титана достигалось при его легировании алюминием и цирконием. На основе полученных экспериментальных данных установлено, что использование метода реактивного магнетронного распыления позволяет эффективно контролировать процесс реактивного магнетронного распыления и управлять механическими, трибологическими свойствами износостойких тонких пленок наносимых на рабочие поверхности деталей трения и инструмента.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

1. Влияние степени легирования алюминия на механические и триботехнические характеристики пленок нитрида титана алюминия / Д.А. Голосов [и др.] // Трение и износ. – 2020. – Том 41, № 4. – С. 420–426.

2. Лам, Н.Н. Исследование микротвердости тонких пленок нитрида титана-алюминия / Н.Н. Лам // Электронные системы и технологии : сборник тезисов докладов 56-ой научной конференция аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 18–20 мая 2020 г. – Минск : БГУИР, 2020. – С. 346–347.

3. Вилья Н. Формирование пленок оксида тантала на подложка диаметром 200 миллиметров / Н. Вилья [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2020. – № 1 (42). – С. 12–17.

4. Лам Н.Н. Формирование защитных покрытий на титане методом импульсного реактивного магнетронного распыления / Н.Н. Лам [и др.] // Международная юбилейная научно-практическая конференция, посвященная 90-летию со дня образования Гомельского Государственного университета имени Франциска Скорины (Гомель, 19–20 ноября 2020 г.) : материалы : в 3 ч. Ч. 3 редкол. : С. А. Хахомов (гл. ред.) [и др.]. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2020. – С. 134–138.

5. Доан Х. Т. Формирование пленок оксида гафния-циркония методом реактивного магнетронного распыления комбинированной мишени / Х. Т. Доан, Н. Вилья, С. С. Пивоварчик, Н. Н. Лам // Интеллектуальные, сенсорные и мехатронные системы - 2021 [Электронный ресурс]: сборник научных трудов (по материалам студенческих научно-технических конференций) / Белорусский национальный технический университет, Кафедра "Интеллектуальные и мехатронные системы"; редкол.: В. М. Зайцев, В. А. Гулай, А. В. Дубовик. – Минск : БНТУ, 2021. – С. 93–97.

6. Лам, Н.Н. Исследование влияния отжига на механические и трибологические характеристики пленок нитрида титана-циркония / Н.Н. Лам // Электронные системы и технологии : сборник тезисов докладов 57-ой научной конференция аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 19–23 апреля 2021 г. / редкол.: Д. В. Лихачевский [и др.]. – Минск : БГУИР, 2021. – С. 200–203.