

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.23.St, 68.60.Bs, 68.60.Dv, 81.15.Ef, 81.15.Gh, 81.65.Lp

## **Вплив тиску азоту на механічні властивості і термічну стабільність покриттів TiAlSiN, одержаних при вакуумно-дуговому осадженні**

В. А. Білоус, О. С. Купрін, М. С. Ломіно, В. Д. Овчаренко,  
Г. М. Толмачова

*Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»,  
вул. Академічна, 1,  
61108 Харків, Україна*

Вакуумно-дуговою метою в умовах фільтрації плазмового потоку осаджено покриття TiAlSiN з твердістю від 30 до 45 ГПа, залежно від тиску азоту. Досліджено елементний склад покриттів зі зміною параметрів процесу. Показано високу термостабільність одержаних конденсатів до 1000°C.

Вакуумно-дуговим методом в умовах фільтрації плазменного потоку осажені покриття TiAlSiN з твердістю від 30 до 45 ГПа в залежності від тиску азоту. Досліджено елементний склад покриттів з зміною параметрів процесу. Показана висока термостабільність одержаних конденсатів до 1000°C.

Coatings of TiAlSiN with hardness from 30 to 45 GPa are deposited by a vacuum-arc method under conditions of filtration of plasma flow at different pressures of nitrogen. Element composition of coatings is investigated depending on the change of process parameters. High thermal stability of fabricated condensates up to 1000°C is shown.

**Ключові слова:** магнетний фільтер, багатокомпонентні покриття, тиск азоту, твердість, термостабільність.

*(Отримано 2 грудня 2010 р.)*

### **1. ВСТУП**

В даний час підвищений інтерес виявляється до багатокомпонентних наноструктурних покриттів, які мають унікальні властивості. Наприклад, покриття на основі TiAlN при певному співвідношенні

титану та алюмінію мають високу твердість, зносостійкість, стійкість до окиснення, термостабільність та низький коефіцієнт тертя [1]. Ще більш привабливими з точки зору надтвердих властивостей та термостабільності виявляються конденсати на основі TiAlSiN [2]. Одним зі способів одержання таких покриттів є вакуумно-дугова метода, яка для формування якісних конденсатів вимагає фільтрації плазмового потоку від крапель і макрочастинок.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАВА

Метою даної роботи було дослідження впливу тиску азоту на синтезу та властивості покриттів TiAlSiN, одержаних вакуумно-дуговою методою з використанням в якості фільтра системи формування радіальних потоків [3].

Експерименти з вакуумно-дугового осадження покриттів виконані на установі типу «Булат». За допомогою магнетних соленоїдів в центральній частині вакуумної камери створювалася конфігурація магнетних силових ліній коркової або гострокутової геометрії [3]. Потік металевої плазми, утворений вакуумно-дуговим джерелом, рухався в аксіальному магнетному полі, і на виході з соленоїда заряджена компонента цього потоку, прямуючи вздовж магнетних силових ліній, потрапляла на зразки, закріплені на підложжяутримувачі. Підложжяутримувач мав довжину 240 мм і розташовувався вздовж проміжку між соленоїдами на віддалі  $R = 175$  мм від осі системи.

У якості матеріялу катоди використовувався стоп Ti78%–Al16%–Si6%. Покриття осідали на платівки з неіржавійної криці розміром  $20 \times 10 \times 1$  мм. Початковий тиск у камері становив  $5 \cdot 10^{-6}$  торр. При одержанні покриттів у робочу камеру напускали реактивний газ (азот), тиск якого змінювався в межах  $P = 10^{-5} - 10^{-2}$  торр.

Струм дуги підтримувався на рівні 80 А, напруга зміщення на підкладці змінювалась у межах 50–250 В. Елементний склад покриттів досліджували за допомогою рентгенофлюоресцентної методи на приладі «Спрут». Нанотвердість і Юнгів модуль вимірювали за допомогою Nanoindenter G200 з Берковичевим діамантовим індентором методою CSM.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ

З ростом тиску газу, що напускається в камеру, швидкість осадження  $v$  змінюється внаслідок розсіяння потоку металевої плазми на газовій цілі, але в умовах цього експерименту така зміна не була істотною. Насправді, як випливає з рис. 1, при збільшенні тиску більше, ніж на три порядки за величиною, швидкість осадження

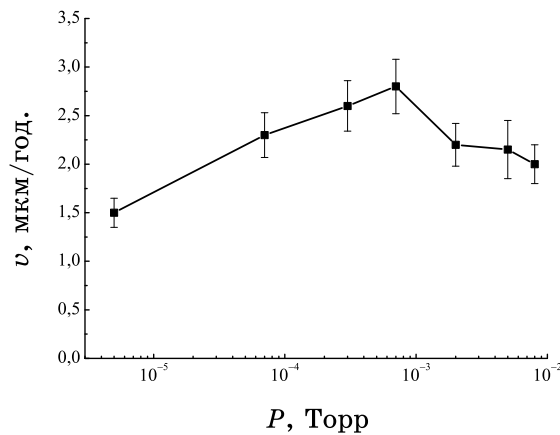


Рис. 1. Швидкість осадження покриттів TiAlSiN від тиску азоту.

(при  $d = 80$  мм) змінювалася менше, ніж в два рази.

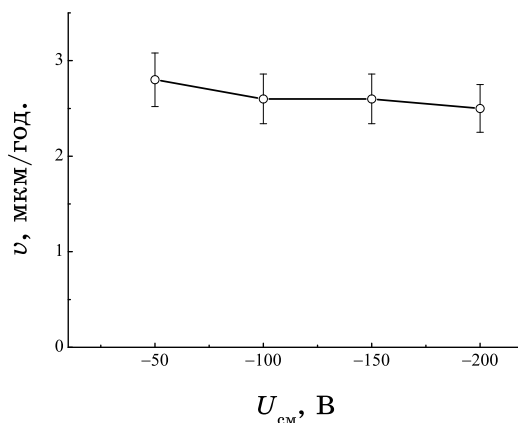
У високому вакуумі (при  $P = 5 \cdot 10^{-6}$  торр,  $\nu = 1,5$  мкм/год.) відхід потоку зарядженої компоненти від первинного привісного напрямку пов'язаний тільки з його рухом уздовж силових ліній магнетного поля, що розходяться на виході з соленоїда. З ростом тиску газу розсіювання на газовій цілі також сприяє відхиленню плазми в перпендикулярному напрямку по відношенню до початкового і швидкість осадження на зразках, що знаходяться збоку від прямого потоку (на  $R = 175$  мм), зростає до величини 2,8 мкм/год.

Подальше збільшення тиску призводить до розсіювання плазми на ближчих віддалях від катоди, що призводить до зниження швидкості осадження (при  $P = 8 \cdot 10^{-3}$  торр,  $\nu = 2$  мкм/год.).

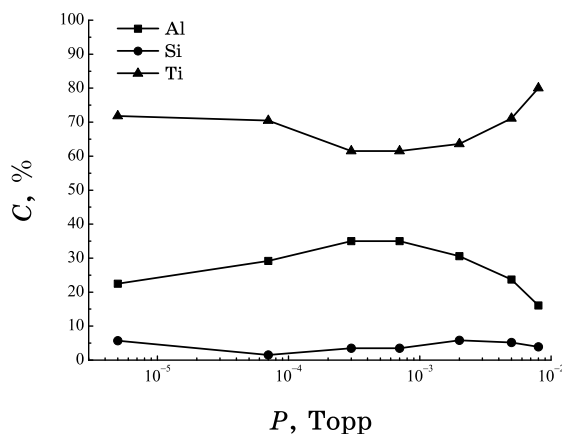
Товщина покриття залежить як від інтенсивності потоку металевої плазми, так і від розпорощення одержуваного конденсату при його бомбардуванні налітним потоком. Енергія частинок  $\epsilon$  в цьому потоці визначається умовою  $\epsilon = \epsilon + ze\phi$ , де  $\epsilon$  — енергія в області їх народження (тобто на поверхні катоди),  $\phi$  — потенціал, що прикладається до зразка, а  $z$  — середній заряд йона. Таким чином, енергія частинок у налітному потоці може досягати сотень еВ, що досить, щоб справити за наявності в конденсаті нестійких з'єднань помітний розпорощувальний ефект.

На рисунку 2 представлена залежність швидкості осадження TiAlSiN покриття, одержаного при тиску азоту  $P = 3 \cdot 10^{-4}$  торр, від потенціалу на підкладці. Видно, що в досить широких межах зміни потенціалу, в межах похибки експерименту, швидкість осадження, практично, залишається без змін, що свідчить про низьке розпорощення конденсатів.

За допомогою рентгенофлуоресцентної методи виконано дослідження елементного складу покриттів TiAlSiN у широкому діапа-



**Рис 2.** Швидкість осадження покриттів TiAlSiN від потенціалу зміщення на підложжі ( $P_{N_2} = 3 \cdot 10^{-4}$  Торр).



**Рис 3.** Концентрація Ti, Al і Si в покриттях TiAlSiN від тиску азоту ( $U_{cm} = -100$  В).

зоні тиску азоту, що напускається в камеру, та потенціалу, що прикладається до зразка в процесі нанесення покриттів. Відповідні результати наведені на рис. 3 і 4.

З рисунка 3 випливає, що при використанні катод багатокомпонентного складу в застосованій системі фільтрації плазми вакуумно-дугового розряду в присутності азоту в якості реакційного газу елементний склад одержуваних покриттів не є ідентичним матеріалу катоди і залежить від тиску газу. Так, в наших умовах, з використанням катод складу Ti-78% Al-16% Si-6% одержували покриття, в яких зазначені елементи змінювалися у наступних межах: 62-80% Ti, 16-35% Al, 0,3-6% Si.

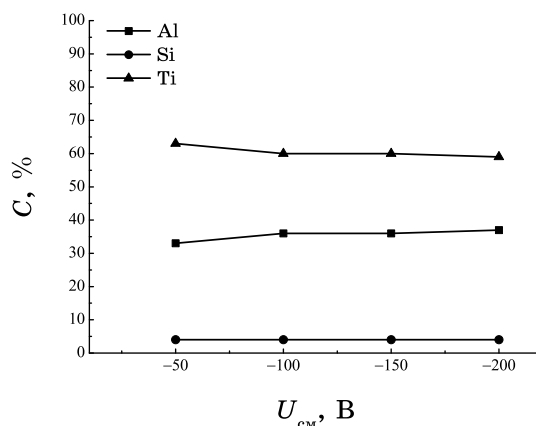


Рис. 4. Концентрація Ti, Al і Si в покриттях TiAlSiN від потенціалу зміщення на підложжі ( $P_{N_2} = 3 \cdot 10^{-4}$  торр).

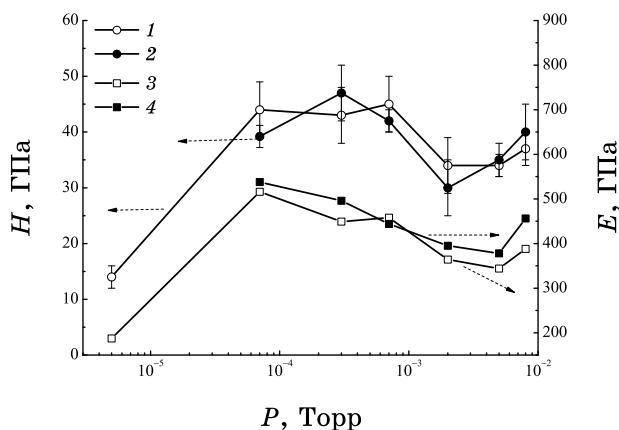
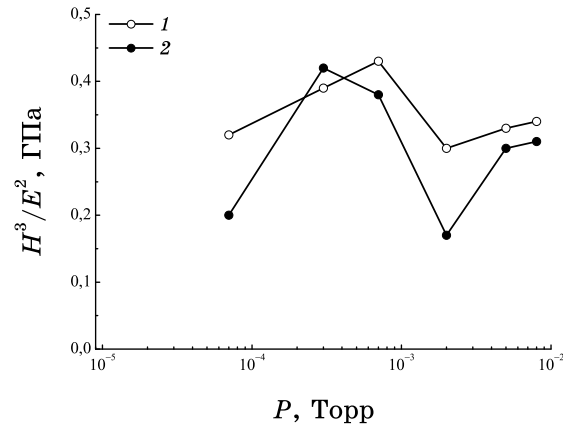


Рис. 5. Твердість (1, 2) і Юнгів модуль (3, 4) покриттів TiAlSiN від тиску азоту: 1, 3 — після осадження; 2, 4 — після вакуумного відпалу.

Елементний склад покриттів практично не залежить від потенціалу зміщення на підложжі (рис. 4), що також вказує на стійкість одержаних конденсатів до процесу розпорошення.

З метою перевірки покриттів TiAlSiN, одержаних у широкому діапазоні тисків азоту, на термостабільність виконувався їх вакуумний відпал при температурі 1000°C впродовж трьох годин. Механічні властивості покриттів досліджувались за допомогою наноіндентора. Результати з вимірів твердості і Юнґового модуля від тиску азоту наведено на рис. 5.

З рисунка видно, що високу твердість > 40 ГПа мають покриття, одержані в діапазоні тисків від  $7 \cdot 10^{-5}$  торр до  $7 \cdot 10^{-4}$  торр, причому



**Рис. 6.** Міцність ( $H^3/E^2$ ) покриттів TiAlSiN від тиску азоту: 1 — після осадження; 2 — після вакуумного відпалу.

після вакуумного відпалу їх твердість змінюється не більше ніж на 10%. Така поведінка твердості свідчить, що вона зумовлена не стільки стискальними внутрішніми напруженнями, які після відпалу релаксують, а швидше пов'язана з утворенням сполук з розмірами кристалітів нанорозмірного діапазону [4].

У роботі [5] було запропоновано використовувати в якості кількісної характеристики для оцінки опору пластичній деформації тонкоплівкових покриттів і для передбачення їх зносостійкості величину, яка визначається як міцність:  $H^3/E^2$ , де  $H$  — твердість, а  $E$  — Юнгів модуль пружності. Згідно з цим параметром, високе значення  $H^3/E^2$  відповідає значному опору покриттів пластичній деформації і, ймовірно, високій зносостійкості та низькій крихкості [6, 7].

На рисунку 6 наведено залежність міцності покриттів TiAlSiN до і після вакуумного відпалу від тиску азоту, при якому сформовані ці покриття. Для покриттів, одержаних при тисках азоту  $P = 7 \cdot 10^{-5}$  торр і  $P = 2 \cdot 10^{-3}$  торр, спостерігається зниження відношення  $H^3/E^2$  до 0,2 і 0,16 відповідно, що є, напевно, наслідком збільшення їх крихкості.

Після відпалу міцність TiAlSiN у широкому діапазоні використовуваних тисків азоту вища, ніж для покриттів інших складів, наприклад, для нітриду титану TiN цей параметер дорівнює 0,23, а для багаточасткового TiN/CrN  $H^3/E^2 = 0,24$  [8]. Відомо, що в багатокомпонентних системах з сильною термодинамічною сегрегацією, тобто з мінімальною розчинністю, можуть утворюватися наноструктури з високими значеннями твердості, які характеризуються високою термостабільністю до  $1000^\circ\text{C}$  [9]. Спонтанне формування таких наноструктур викликається спинодальним розпадом, який від-

бувається в процесі осадження. Але при порівняно низьких температурах конденсації формування наноструктур може бути не завершено. Відпал, що виконується при більш високій температурі, призводить до структурної релаксації цих наноструктур, що супроводжується збільшенням твердості, яка зберігається до температур  $\cong 1000^{\circ}\text{C}$ .

#### 4. ВИСНОВКИ

З використанням фільтрованої плазми синтезовано композитні надтверді (понад 45 ГПа) покриття на основі сполучень TiAlSiN. У цій системі, що фільтрує плазму від макрочастинок, знайдені умови створення таких покриттів та продемонстровано їх високу термостабільність при відпалі у вакуумі до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Ці властивості конденсатів напевно свідчать про нанорозмірну структуру покриттів.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. PalDey and S. C. Deevi, *Materials Science and Engineering A*, **342**: 58 (2003).
2. C. Fernandes, S. Carvalho, L. Rebouta, F. Vaz et al., *Vacuum*, **82**: 1470 (2008).
3. I. I. Aksenov, V. M. Khoroshikh et al., *IEEE Transactions on Plasma Science*, **27**, No. 4: 1026 (1999).
4. S. Veprek, G. Maritza et al., *Thin Solid Films*, **476**, No. 1: 1 (2005).
5. T. Y. Tsui, G. M. Pharr, W. C. Oliver et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **383**: 447 (1995).
6. J. Soldán and J. Musil, *Vacuum*, **81**: 531 (2006).
7. S. Yang, Y. Chang, D. Lin, D. Wang, and W. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 2176 (2008).
8. Q. Yang and L. R. Zhao, *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 1709 (2005).
9. H.-D. Mannling, D. S. Patil, K. Moto, M. Jilek, and S. Veprek, *Surf. Coat. Technol.*, **146–147**: 263 (2001).