

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ АЗОТА ПРИ ОСАЖДЕНИИ СВЕРХТВЕРДЫХ TiN ПОКРЫТИЙ НА ИХ СВОЙСТВА

А.А. Андреев, В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань*, В.А. Столбовой

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"

Украина

**Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича (Киев)*

Украина

Поступила в редакцию 23.10.2007

Исследована зависимость твердости наструктурных вакуумно-дуговых TiN покрытий от давления азота в процессе осаждения в диапазоне 0,02 ÷ 1 Па. Показано, что в отличие от обычных вакуумно-дуговых TiN покрытий явно выраженной зависимости от давления не имеется, однако заметна тенденция к повышению твердости с его увеличением. Количество капельной фазы в покрытиях, осажденных при низком давлении азота (0,02 Па), остается относительно большим, несмотря на наличие высоковольтных импульсов на подложке в процессе осаждения. В покрытиях, осажденных при давлении 0,66 Па и более, капельная фаза отсутствует.

ВВЕДЕНИЕ

Вакуумно-дуговые TiN покрытия широко применяются для увеличения износостойкости и коррозионной стойкости изделий, а также улучшения их декоративных свойств. Наибольшее распространение они получили в машиностроении, где их применение на режущих инструментах из быстрорежущих сталей и твердых сплавов позволило увеличить их стойкость в 2 ÷ 6 и более раз [1].

Микротвердость TiN покрытий зависит от давления азота в вакуумной камере в процессе осаждения. При увеличении давления азота до 0,01 Па микротвердость покрытий монотонно возрастает до 35 ÷ 53 ГПа. С увеличением давления азота до ~0,5 Па микротвердость покрытий снижается до 22 ÷ 25 ГПа, они становятся монофазными (TiN), устойчивыми к износу при резании и эрозии, в них существенно уменьшаются количество и размеры капельной фазы [1, 2, 3]. При дальнейшем увеличении давления твердость несколько увеличивается, а количество и размеры капель продолжают уменьшаться. При давлениях $p > 1$ Па на внутренних поверхностях вакуумной камеры осаждается полидисперсная пыль с незначительной адгезией к этим поверхностям. Рентгеноструктурный анализ образцов, приготовленных из этой пыли, демонстрирует наличие фазы TiN. На подложке при отрицательном потенциале пыль не осаждается, видимо, вследствие кулоновского

отталкивания. При этом наблюдается существенное снижение скорости осаждения покрытия [4].

При изменении давления азота меняется фазовый состав покрытий. При отсутствии азота в камере покрытие представляет собой α -Ti с кубической решеткой. По мере повышения давления появляется фаза Ti_2N с гексагональной решеткой, а затем TiN с ГЦК-решеткой [5]. Область гомогенности фазы Ti_2N крайне узка, она образуется в узком диапазоне давлений азота (около 0,01 Па). Поэтому в этом диапазоне давлений покрытия обычно состоят одновременно из смеси фаз Ti_2N с α -Ti или с TiN, при этом они имеют максимальную микротвердость и большие внутренние напряжения. Такие покрытия в качестве износостойких практически неработоспособны из-за их высокой хрупкости, вызванной, вероятно, присутствием двух фаз, а также из-за большого количества полидисперсной капельной фазы. Необходимо отметить, что физико-механические свойства таких покрытий не стабильны, и при хранении в течение года при комнатной температуре их микротвердость снижается на 25 ÷ 30 %.

Оптимальная температура подложки, при которой обеспечиваются указанные величины микротвердости и высокая адгезия покрытий TiN составляет 450 ÷ 500 °С. При снижении температуры подложки увеличивается хрупкость покрытий, ухудшается адгезия, а

при температурах ниже 200 °С покрытие самопроизвольно разрушается в процессе осаждения, поскольку внутренние напряжения превышают предел прочности.

Одним из путей снижения внутренних напряжений в покрытиях и температуры подложки является применение метода осаждения из плазмы с ионной имплантацией в процессе осаждения покрытий (plasma-based ion implantation with deposition {РВИИД}), позволяющий получать плотные твердые покрытия с хорошей адгезией в широком диапазоне температур подложки (>100 °С) [6]. Суть метода состоит в том, что в процессе осаждения покрытий из плазменного состояния на подложку подают одновременно с постоянным отрицательным потенциалом короткие (несколько десятков микросекунд) высоковольтные импульсы амплитудой 0,2 ÷ 20 кВ. Осаждающаяся пленка подвергается бомбардировке интенсивной ионами металла и газа. Высокоэнергетичные столкновения, порождающие температурные пики со временем жизни, большим времени релаксации напряжений в покрытии, являются эффективным способом снять внутренние напряжения во время процесса осаждения [8]. В промежутках между импульсами покрытие подвергается бомбардировке ионов с энергиями, определяемыми, в основном, потенциалом смещения, что, в свою очередь, определяет величину внутренних напряжений и твердость покрытий, а также температуру подложки. При этом покрытия с твердостью 21 ГПа и удовлетворительными физико-механическими характеристиками могут быть получены при температурах подложки >150 °С [9].

В частности, при вакуумно-дуговом осаждении TiN покрытий при постоянном отрицательном потенциале 20 ÷ 230 В на подложке, подаче на нее отрицательных импульсов с амплитудой 2 кВ и давлении азота в камере 0,66 Па были получены образцы с твердостью 41 ÷ 68 ГПа при температурах подложки 120 ÷ 370 °С [10, 11.]

Как было сказано выше, твердость и другие свойства обычных вакуумно-дуговых TiN покрытий сильно зависят от давления в камере в процессе осаждения. Поэтому представ-

ляет интерес выяснение связи между давлением азота в камере и характеристиками сверхтвердых покрытий, что и является целью данной работы.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ

Покрытия TiN были нанесены с использованием серийной вакуумно-дуговой установки “Булат-6”. Испаряемый материал – титановый сплав ВТ1-0. Ток дуги составлял 85 А, давление азота в камере – 0,665 Па, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм. Подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, а также медной фольги 0,2 мм.

В процессе осаждения на подложку подавали отрицательные импульсы напряжения 10 мксек с частотой 7 кГц и постоянное напряжение 230 В.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в фильтрованном Си-Кб излучении.

Морфология поверхности и характер распределения частиц капельной фазы исследовалась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

Наноиндентирование проводили с помощью наноиндентора “Микрон-Гамма” с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 40 г с автоматически выполняемым нагружением и разгрузением на протяжении 30 сек, а также записью диаграмм нагружения и разгрузения в координатах $F-h$. Точность определения нагрузки F составляла 10^{-3} Н, глубины индентора $\pm 2,5$ нм. Значения характеристик F , h_{\max} , h_p , h_c , H_{IT} , E_{IT} , E_{IT}^* определялись и вычислялись автоматически по стандарту ISO 14577-1:2002.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пользуясь диаграммой автоматического индентирования определены величины и, уровень сопротивления пластической деформации полученных покрытий.

Обычные TiN покрытия, осажденные при давлении азота 0,66 Па показали твердость 25 ÷ 27 ГПа при модуле упругости $E = 320$ ГПа. Величина отношения H/E^*

составила $0,089 \div 0,1$. Покрытия, осажденные с ионной имплантацией при том же давлении азота показали твердость $41 \div 68$ ГПа при модуле упругости $410 \div 440$ ГПа. Соответственно, соотношение H/E^* достигало $0,100 \div 0,149$.

Не отмечено четкой связи между твердостью покрытий и давлением азота в диапазоне $0,01 \div 1$ Па в процессе осаждения, хотя имеется тенденция к увеличению твердости с увеличением давления (рис. 1).

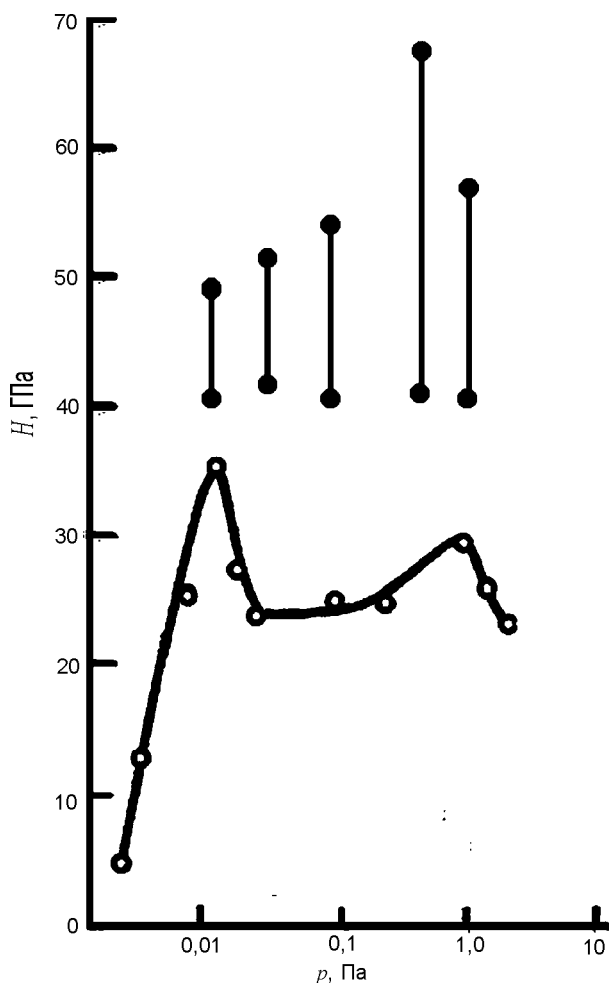


Рис. 1. Зависимость твердости покрытий TiN от давления азота в процессе осаждения. о – TiN при постоянном смещении 230 В; • – TiN при постоянном смещении 230 В и подаче импульсов 2 кВ и 7 кГц.

Это может быть связано не столько с твердостью самого покрытия TiN, сколько с тем известным фактом [1], что с уменьшением давления азота существенно увеличивается количество мягкой капельной фазы в покрытии, что, несомненно, отражается на величине общей твердости и точности измерений. На рис. 2, 3 приведены фрактограммы изло-

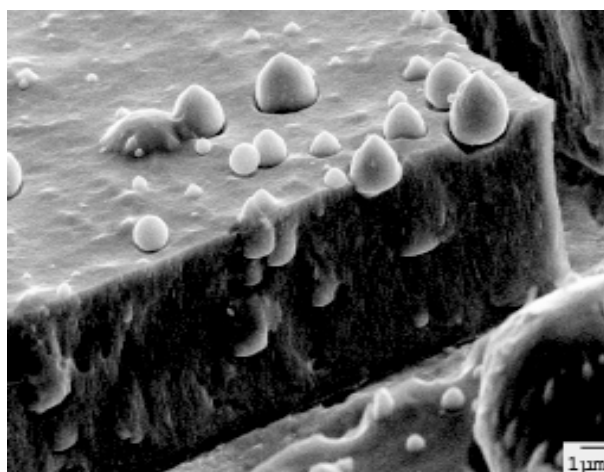


Рис. 2. Фрактограмма излома покрытия, осажденного при давлении азота 0,02 Па при постоянном отрицательном смещении 230 В и импульсами 2 кВ. Твердость покрытия 41 ГПа.

мов покрытий, полученных при давлениях $1,2 \cdot 10^{-4}$ Па (рис. 2) и 0,66 Па (рис. 3). Видно, что при низком давлении капли имеются как на поверхности покрытий, так и в самих покрытиях, в то время как при давлении 0,66 Па в покрытиях заметны только следы капель.

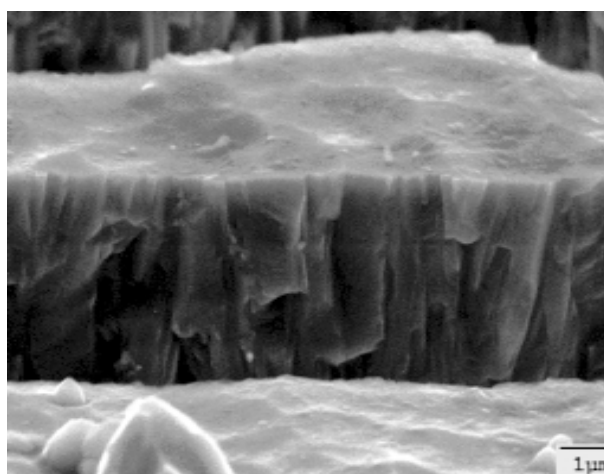


Рис. 3. Фрактограмма излома покрытия, осажденного при давлении азота 0,66 Па при постоянном отрицательном смещении 230 В и импульсами 2 кВ. Твердость покрытия 55 ГПа.

Следовательно, количество и размеры капель титана при относительно низком ($0,02$ Па) давлении азота столь велико, что применение высоковольтных импульсов не может существенно уменьшить их присутствие в покрытии. При давлении азота 0,66 Па, наличии высоковольтных импульсов и

постоянного отрицательного потенциала 230 В капли в покрытии отсутствуют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия: Монография/А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005.– 236 с.
2. Аксенов И.И., Антуфьев Ю.Н., Брень В.Г., Дикий Н.П., Кудрявцева Е.Е., Кунченко В.В., Осипов В.А., Сопрыкин Л.И., Падалка В.Г., Хороших В.М. Влияние давления газа в реакционном объеме на процесс синтеза нитридов при конденсации плазмы металлов//Химия высоких энергий.– 1986. – Т. 20, № 1. – С. 82-86.
3. Кунченко В.В., Андреев А.А., Картмазов Г.Н. Структура и свойства эрозионно-стойких вакуумно-дуговых покрытий на основе нитридов титана//Научные ведомости (Россия). Серия Физика. – 2001. – № 2(15) – С. 21-25.
4. Lomino N.S., Ovcharenko V.D., Andreev A.A. On Mechanism of Vacuum-Arc Plasma Activation in the Range of Pressures 1-10 Pa//IEEE Transactions on Plasma Science.–2005.–Vol. 33. – No 5. – P. 1626-1630.
5. Ikeda T., Satoh H. Phase formation and characterisation of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method //Thin Solid Films.– 1991.–Vol. 195 – P. 99-110.
6. Pelletier J., Anders A. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology and applications//IEEE Transactions on Plasma Science.–2005. – Vol. 33, No 6. – P. 1944-1959.
7. Marks N.A. Evidence for sub-picosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon//Phys. Rev. B. – 1997. –Vol. 56. – P. 2442-2446.
8. Bilek M.M.M., McKenzie D.R., Tarant R.N., Lim S.H.M., McCulloch D.G. Plasma-based ion implantation utilising a cathodic arc plasma//Surface and Coatings Technology.– 2003. – Vol. 156. – P. 136-142.
9. Perry A.J., Treglio J.R., Tian A.F. Low-temperature deposition of titanium nitride//Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 76-77.– P. 815-820.
10. Шулаев В.М., Горбань В.Ф., Андреев А.А., Столбовой В.А. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов//Физическая инженерия поверхности – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 94-97.
11. Шулаев В.М., Андреев А.А., Неклюдов И.М., Горбань В.Ф., Столбовой В.А. Синтез бескапельных вакуумно-дуговых наноструктурных TiN покрытий, осаждаемых из прямого потока плазмы//Тези 2-ї Міжнародної наукової конференції “Нанорозмірні системи будова-властивості-технології” (Київ). – 2007. – С. 578.

ВПЛИВ ТИСКУ АЗОТУ ПРИ ОСАДЖЕННІ НАДТВЕРДИХ TiN ПОКРИТТІВ НА ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ

А.А. Андреев, В.М. Шулаев,
В.Ф. Горбань, В.А. Столбовий

Досліджено залежність твердості надтвердих вакуумно-дугових TiN покриттів від тиску азоту в процесі осадження в діапазоні 0,02 ÷ 1 Па. Показано, що на відміну від звичайних вакуумно-дугових TiN покриттів явно вираженої залежності від тиску немає, однак помітна тенденція до підвищення твердості з його збільшенням. Кількість краплинної фази в покриттях, осаджених при низькому тиску азоту (0,02 Па), залишається відносно великим, незважаючи на наявність високовольтних імпульсів на підкладці в процесі осадження. У покриттях, осаджених при тиску 0,66 Па й більше, краплинна фаза відсутня.

THE EFFECT OF NITROGEN PRESSURE ON THE PROPERTIES OF SUPERHARD TiN COATINGS DURING THEIR DEPOSITION

A.A. Andreev, V.M. Shulayev,
V.F. Gorban', V.A. Stolbovoy

The hardness of superhard vacuum-arc TiN coatings has been investigated versus nitrogen pressure during deposition in the pressure range from 0,02 to 1 Pa. It has been demonstrated that unlike usual vacuum-arc TiN coatings, the superhard coatings show no pronounced dependence on pressure, though there is a noticeable tendency for hardness to increase with pressure. The quantity of drop phase in the coatings deposited at a low nitrogen pressure (0,02 Pa) remains relatively great despite the presence of high-voltage pulses on the substrate during deposition. In the coatings deposited at a pressure of 0,66 Pa and higher, the drop phase is absent.