

ТВЕРДЫЕ ПОКРЫТИЯ Ti-Al-N, ОСАЖДЕННЫЕ ИЗ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ

В.А. Белоус, В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк,
В.Е. Стрельницкий, Г.Н. Толмачева, В.С. Голтвяница*, С.К. Голтвяница*
Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”

Украина

*ООО “Риал” (Запорожье)

Украина

Поступила в редакцию 15.09.2009

Представлены результаты экспериментов по синтезу Ti-Al-N покрытий из фильтрованного от макрочастиц потока плазмы вакуумно-дугового разряда с Ti-36 вес.% Al катодом. Состав и структура покрытий изучены методами рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализа. Твердость покрытий определялась путем наноиндентирования. Обнаружено, что в пленках, полученных в диапазоне давления N_2 $(2 - 20) \cdot 10^{-2}$ Па при “плавающем” потенциале смещения на подложке – (15 – 30) В, концентрация алюминия по отношению к титану близка к значению в катод. Подача отрицательного потенциала смещения –150 В приводит к снижению концентрации Al до (28 – 33) вес.%. Установлено, что в основной фазой в пленках является твердый раствор (Ti,Al)N с кубической структурой типа NaCl и размером областей когерентного рассеяния (15 – 20) нм. Синтезированные пленки имеют высокую нанотвердость (40 – 50) ГПа независимо от структурных особенностей фазы (Ti,Al)N, обусловленных влиянием потенциала смещения на подложке.

Ключевые слова: поток плазмы, вакуумно-дуговой разряд, потенциал смещения, нанотвердость.

Представлені результати експериментів по синтезу Ti-Al-N покриттів з фільтрованого від макрочастинок потоку плазми вакуумно-дугового розряду з Ti-36 ваг.% Al катодом. Склад та структура покриттів вивчені методами рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного аналізу. Твердість покриттів визначалась шляхом наноіндентування. Виявлено, що для плівок, отриманих у діапазоні тиску N_2 $(2 - 20) \cdot 10^{-2}$ Па при „плаваючому” потенціалі зміщення на підкладці – (15 – 30) В, концентрація Al по відношенню до Ti близька до значення у катоді. Подача негативного потенціалу зміщення – 150 В призводить до зниження концентрації Al до (28 – 33) ваг.%. Встановлено, що основною фазою в плівках є твердий розчин (Ti, Al)N з кубічною структурою типу NaCl і розміром областей когерентного розсіювання (15 – 20) нм. Синтезовані плівки мають високу нанотвердість (40 – 50) ГПа незалежно від структурних особливостей фази (Ti, Al)N, що обумовлені впливом потенціалу зміщення на підкладці.

Ключові слова: потік плазми, вакуумно-дуговий розряд, потенціал зміщення, нанотвердість.

The results of experiments on synthesis of Ti-Al-N coatings from the filtered plasma of the vacuum-arc source with the cathode of Ti-36 wt% Al alloy. The composition and structure of the coatings were studied by XRA and XRD methods. The hardness of the coatings was measured with the nanoindenter. At floating substrate potential – (15 – 30) V in N_2 pressure range of $(2 - 20) \cdot 10^{-2}$ Pa the concentration of Al in the coatings relative to titanium is nearly equal to that in the cathode material. At substrate potential value of – 150 V the concentration of Al diminishes to (28 – 33) wt.%. The solid solution (Ti,Al)N of NaCl type structure was found to be the main phase of the coating. The size of coherent scattering zone of the identified phases was found to be of (15 – 20) nm. The coatings deposited in various employed regimes have high nanohardness of (40 – 50) GPa, regardless the structural features of the (Ti, Al)N phase caused by the variations of the negative substrate bias value.

Keywords: plasma flow, vacuum-arc discharge, displacement potential, nanohardness.

ВВЕДЕНИЕ

Покрытия TiN широко используют для упрочнения режущего инструмента благодаря уникальному сочетанию свойств нитрида титана:

высокой твердости, коррозионной стойкости и достаточно низкому коэффициенту трения. Вакуумно-дуговым методом такие покрытия получают, осаждая продукты эрозии титано-

вого катода в атмосфере азота. Их структура и свойства сильно зависят от параметров осаждения: величины тока дуги, давления рабочего газа в вакуумной камере, потенциала смещения на подложке и ее температуры и т.д. Особенностью дуговых источников является наличие в плазменном потоке капельной составляющей, которая приводит к ухудшению качества изделий, однако количество капель в покрытии можно минимизировать путем оптимизации параметров осаждения. Монофазные покрытия TiN устойчивы к различным типам износа. Как правило, они характеризуются столбчатой микроструктурой, их твердость близка к твердости массивного TiN – (22 – 25) ГПа. Однако диапазон рабочих температур для таких покрытий ограничен 500 °С из-за окисления на воздухе и старения [1 – 3].

За последнее десятилетие были достигнуты большие успехи в совершенствовании вакуумно-дугового способа осаждения покрытий на основе TiN. Следует выделить три основных приема, которые зачастую комбинируют в экспериментах: осаждение из фильтрованных от макрочастиц потоков плазмы [4], синтез при подаче высоковольтных импульсов на подложку [5, 6], создание многокомпонентных покрытий на основе нитридов [1, 7]. Существенно улучшить эксплуатационные характеристики изделий позволяют покрытия системы Ti-Al-N. К их основным преимуществам относятся лучшая по сравнению с TiN стойкость к окислению, повышенная твердость, стабильность при повышенных температурах. Полагают, что при нагреве в воздухе поверхность Ti-Al-N покрывается слоем оксида алюминия, который препятствует дальнейшему окислению и адгезионному взаимодействию с обрабатываемым материалом. Такие покрытия особенно эффективны при резании материалов с низкой теплопроводностью – нержавеющей сталей, титановых и никелевых сплавов [1].

Новый виток интереса к исследованиям многокомпонентных покрытий на основе нитридов возник, когда С. Вепрек [8] сообщил о свойствах Ti-Si-N нанокмполитов с твердостью вплоть до 70 GPa и предложил свою концепцию получения сверхтвердых

покрытий [9]. Согласно концепции формирование нанокмполитов, которые состоят из аморфной ковалентной матрицы и нанокристаллических выделений металлического нитрида, происходит при распаде пересыщенных твердых растворов. Синтез нанокмполитов требует равномерного распределения элементов в покрытии и присутствие макроскопических капель в покрытиях нежелательно. Однако изготовление из фильтрованных вакуумно-дуговых потоков покрытий системы Ti-Si-N сталкивается с рядом трудностей, обусловленных в первую очередь несоответствием состава катода и пленок. Содержание Si в пленках нитридов оказывается существенно ниже, чем в катоде, а изготовление катодов с большим содержанием Si является достаточно сложной задачей [10]. В этой связи система Ti-Al-N представляется более перспективной. Такие покрытия можно получать с использованием двух катодов из Ti и Al [11, 12]. Более простая схема предполагает использование одного катода из сплава Ti-Al [13].

В покрытиях состава $Ti_{1-x}Al_xN$ максимальная твердость (до 40 ГПа) достигается, когда значение параметра x в формуле нитрида составляет 0,5 – 0,6. В неравновесных условиях вакуумно-дугового осаждения именно этот диапазон концентраций является критическим с точки зрения растворимости элементов в решетках нитридов. При более низком содержании Al формируется твердый раствор на базе кубического TiN со структурой типа NaCl. При более высоком – гексагональная структура вюрцита, характерная для AlN [14]. Имеющиеся литературные сведения в большинстве случаев касаются покрытий, полученных из потока нефильтованной вакуумно-дуговой плазмы. Использование фильтра позволяет увеличить срок службы режущего инструмента с покрытием состава $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ в 4 раза по сравнению с напылением без фильтрации, однако особенности синтеза таких покрытий изучены не достаточно [15, 16].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния параметров осаждения на структуру и твердость покрытий системы Ti-Al-N, полученных из фильтрованной плазмы вакуумно-дугового разряда. В качестве таких параметров были выбраны давление N_2 в ва-

куумной камере и потенциал смещения на подложке.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Осаждение покрытий системы Ti-Al-N проводилось на вакуумно-дуговой установке “Булат”, оснащенной T-образным магнитоэлектрическим фильтром макрочастиц [17]. Катод был изготовлен из сплава Ti+36 вес.% Al, что соответствует равной атомной концентрации элементов – $Ti_{0,5}Al_{0,5}$. Покрытия толщиной около 1 мкм были получены на полированных подложках из молибдена и нержавеющей стали при варьировании давления азота в вакуумной камере в интервале $(1 \div 20) \cdot 10^{-2}$ Па и двух значениях отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку: “плавающим” – (15 – 30) В и принудительно заданном –150 В. Ток дуги составлял 70 А.

Для определения элементного состава образцов применялся метод рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА). В пленках системы Ti-Al-N весовая концентрация алюминия по отношению к титану C_{Al} была рассчитана по интенсивности характеристических линий Ti- K_{α} и Al- K_{α} без учета содержания азота. При определении состава пленок из рассмотрения исключались линии подложки, присутствующие на спектральных кривых, и использовалась поправка, учитывающая влияние толщины пленки на интенсивность характеристических линий.

Рентгеноструктурные исследования проводились на аппарате ДРОН-3 в фильтрованном излучении Cu- K_{α} . Оказалось, что структура пленок определяется параметрами осаждения, а тип подложки на нее существенно не влияет. По положению дифракционных линий твердого раствора (Ti,Al)N со структурой типа NaCl проводилось определение периода кристаллической решетки (a) в направлении нормали к поверхности пленки. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) в пленках (L) определялся по уширению линии (111) из соотношения Селякова-Шеррера.

Нанотвердость (H) покрытий на стальных подложках измеряли наноиндентором G200 производства фирмы MTS методом CSM (непрерывного измерения жесткости). Значение H брали на глубине индентации, равной 10%

от толщины пленки. На каждом образце проводилось по 10 измерений, а результаты усреднялись.

Толщина покрытий контролировалась с помощью интерференционного микроскопа (МИИ-4). Исходя из толщины и времени осаждения, оценивалась скорость осаждения покрытий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости скорости осаждения V покрытий Ti-Al-N от параметров процесса приведены на рис. 1а. При плавающем потенциале смещения на подложке скорость осаждения практически не зависит от давления азота и составляет (8 – 10) мкм/час. Подача потенциала смещения –150 В приводит к снижению скорости, особенно при низком давлении. Такую зависимость можно объяснить преимущественным распылением легких частиц алюминия с поверхности растущей пленки в

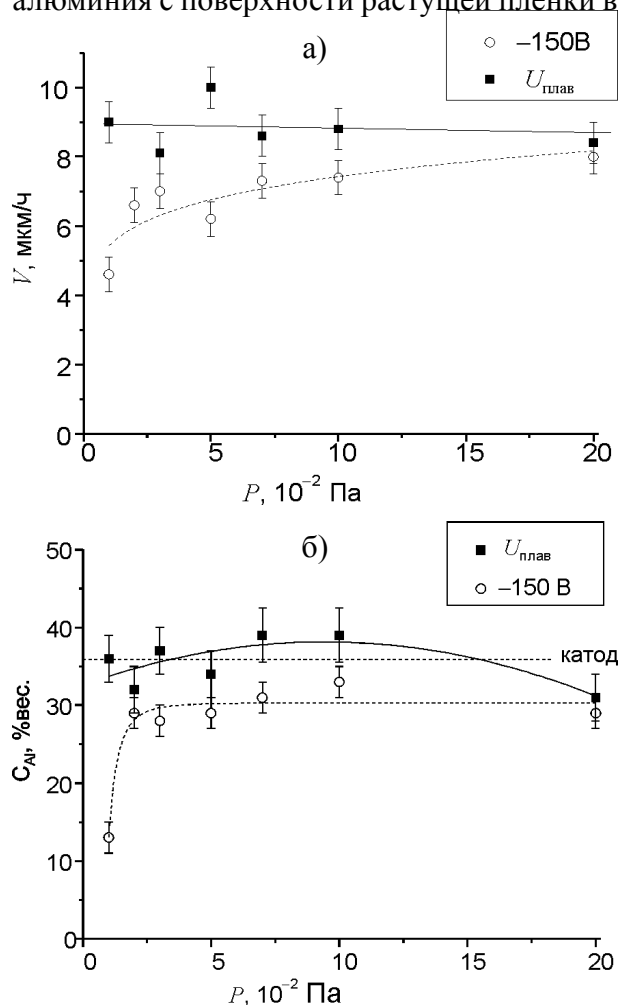


Рис. 1. Влияние давления азота и потенциала смещения на подложке на скорость роста (а) и концентрацию алюминия по отношению к титану (б) для вакуумно-дуговых покрытий Ti-Al-N.

результате ионной бомбардировки. С повышением давления энергия осаждаемых частиц уменьшается за счет рассеяния на молекулах газа, что приводит к ослаблению эффекта распыления и, соответственно, к увеличению скорости осаждения. Эти предположения подтверждаются результатами анализа состава пленок.

Согласно данным РФА, в пленках Ti-Al-N, полученных при потенциале смещения – 150 В, концентрация алюминия по отношению к титану несколько ниже, чем в катоде, составляет (28 – 33) вес.% в диапазоне давления азота $(2 – 20) \cdot 10^{-2}$ Па и падает до 13 вес.% при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па. При плавающем потенциале, когда энергия осаждаемых частиц на порядок ниже и селективного распыления алюминия не происходит, концентрация Al в пленках близка к значению в катоде – 36 вес.% (рис. 1б). Таким образом, для системы Ti-Al-N в диапазоне давления азота $(2 – 20) \cdot 10^{-2}$ Па наблюдается значительно лучшая воспроизводимость состава катода в вакуумно-дуговых покрытиях, чем для системы Ti-Si-N [10].

Дифрактограммы полученных покрытий представлены на рис. 2. Видно, что при “плавающем” потенциале смещения и давлении 110^{-2} Па в пленках формируется рентгено-

аморфная структура. По-видимому, это связано с недостатком азота, о чем свидетельствуют светло-серый цвет пленки и крайне слабая линия азота на спектре рентгеновской флуоресценции. Весьма вероятно, что в пленке все же формируются мелкокристаллические фазы (соединений на основе Ti_2N , TiN, AlN и системы Ti-Al), однако интенсивность линий на рентгенограмме тонкой пленки при одновременном существовании нескольких фаз слишком мала. С увеличением давления до $(3 – 20) \cdot 10^{-2}$ Па содержание азота в пленках растет, и они приобретают темно-серый оттенок. На рентгенограммах таких пленок появляются линии кристаллической фазы (Ti, Al)N, которая представляет собой твердый раствор Al в решетке TiN с кубической структурой типа NaCl (структурный тип B1). Соотношение интенсивностей линий этой фазы на рентгенограммах свидетельствует о присутствии текстуры в пленках и изменяется с ростом давления. В диапазоне давлений $(2 – 5) \cdot 10^{-2}$ Па между собой конкурируют преимущественные ориентации кристаллитов плоскостями (220) и (111) параллельно поверхности. При давлении $(8 – 20) \cdot 10^{-2}$ Па наиболее вероятной становится ориентация (200).

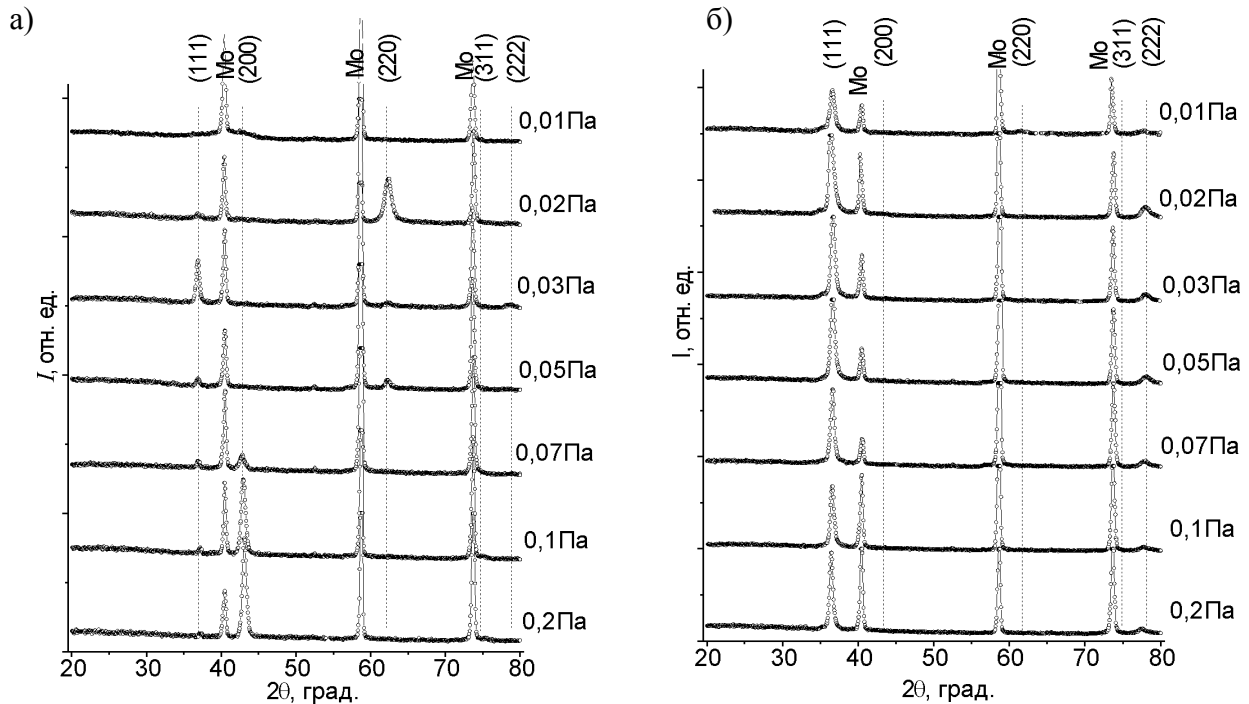


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий (Ti,Al)N, осажденных на подложки из молибдена при различном давлении азота и двух значениях отрицательного потенциала смещения на подложке: а) – “плавающий” потенциал (15 – 30) В; б) – 150 В.

По положению дифракционных линий нитрида (Ti,Al)N был определен период кристаллической решетки в направлении нормали к поверхности пленки, а по уширению линии (111) оценивался размер ОКР. Результаты расчетов приведены на рис. 3.

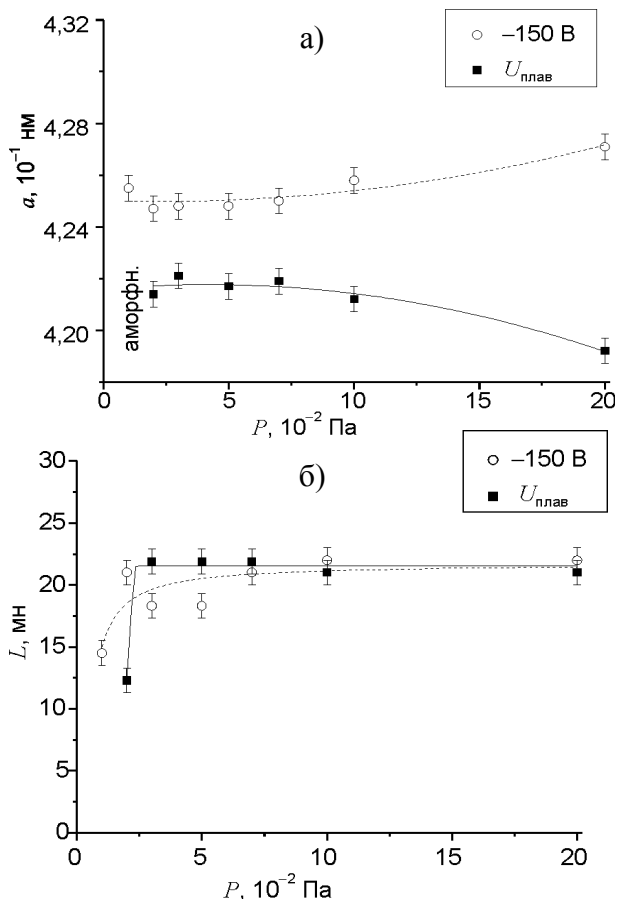


Рис. 3. Зависимости периода решетки (а) и размера ОКР (б) нитрида (Ti,Al)N от параметров осаждения пленок.

При плавающем потенциале в широком диапазоне давления азота $(3 - 20) \cdot 10^{-2}$ Па размер ОКР практически не меняется и составляет 21 – 22 нм. Период решетки с ростом давления немного уменьшается от 0,421 нм до 0,419 нм. Полученные значения периода существенно ниже, чем в массивном TiN стехиометрического состава (0,424 нм) и вакуумно-дуговых конденсатах Ti-N, осажденных из сепарированных потоков плазмы [10]. Такое уменьшение периода обусловлено замещением атомов Ti в структуре TiN меньшими по размеру атомами Al. Полученные результаты согласуются с литературными данными, где показано, что пленка Ti-Al-N характеризуется кубической структурой TiN с уменьшенным

периодом решетки, если атомная концентрация Al не превосходит 60% [12 – 16].

Кубический нитрид (Ti,Al)N формируется и в покрытиях, осажденных при потенциале смещения на подложке -150 В. При этом пленка с низким содержанием Al, полученная при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па, имеет золотистый цвет нитрида титана. С ростом давления (и концентрации Al) пленки приобретают темно-серый цвет, такой, как и при плавающем потенциале. Основными (а в большинстве случаев и единственными) линиями на рентгенограммах пленок, полученных при потенциале -150 В, являются отражения (111) и (222). Анализ кривых качания показал, что формируется достаточно сильная аксиальная текстура с осью [111] в направлении нормали к поверхности пленки и углом рассеяния (13 – 18) град.

При потенциале -150 В период решетки твердого раствора (Ti,Al)N составляет (0,425 – 0,427) нм, что ниже значений, характерных для пленок Ti-N [10], однако превосходит значения, полученные для пленок Ti-Al-N, осажденных при плавающем потенциале (рис. 3а). Ранее было показано, что подача на подложку потенциала смещения $-(75 - 150)$ В приводит к формированию в пленках Ti-N сильной текстуры и крайне высоких сжимающих напряжений, а значит увеличению периода решетки в направлении нормали к поверхности [10]. Поэтому можно с высокой долей вероятности утверждать, что повышенные значения периода решетки (Ti, Al)N в пленках, полученных при потенциале смещения на подложке -150 В, обусловлены высоким уровнем сжимающих напряжений. Размеры ОКР в этих пленках близки к соответствующим значениям, полученным для плавающего потенциала (рис. 3б).

Следует отметить, что (Ti,Al)N является единственной фазой, которая выявляется в пленках методом рентгеноструктурного анализа, однако, высока вероятность того, что образцы, полученные при “плавающем” потенциале смещения, являются гетерофазными и могут содержать иные, аморфные или кристаллические фазы. Об этом свидетельствует низкая интенсивность отражений фазы (Ti, Al)N на дифрактограммах таких пленок.

Для характеристики содержания в пленках фазы (Ti,Al)N используем параметр $\Sigma I^{(hkl)}/t$, равный отношению суммы интегральных интенсивностей первых трех отражений нитрида (Ti,Al)N к толщине пленки. Поскольку вариации концентрации Al в исследованных пленках малы, и они являются тонкими для рентгеновского излучения, этот параметр в первом приближении пропорционален количеству фазы (Ti,Al)N. На кривой зависимости этого параметра от давления (рис. 4а) для потенциала -150 В виден максимум в области низких давлений, который соответствует условиям осаждения, обеспечивающим преимущественное формирование кристаллической фазы (Ti, Al)N. Для плавающего потенциала значения параметра $\Sigma I^{(hkl)}/t$ в большинстве случаев намного меньше, чем для -150 В. Особенно низким содержание фазы (Ti, Al)N оказывается в диапазоне давлений азота $(3 - 7) \cdot 10^{-2}$ Па.

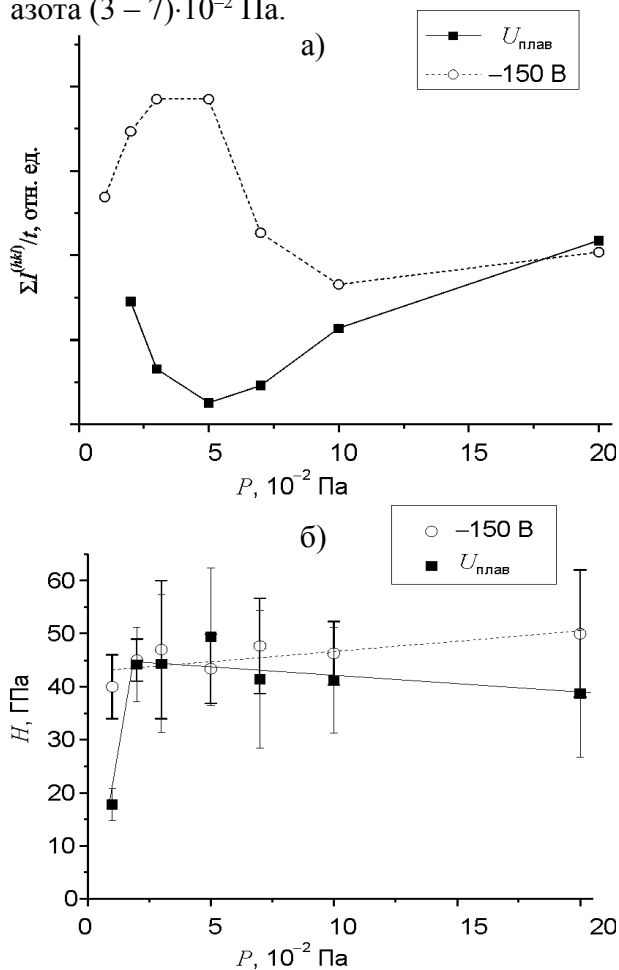


Рис. 4. Влияние параметров осаждения на механические и структурные характеристики покрытий Ti-Al-N а) – суммарная интегральная интенсивность первых трех отражений нитрида (Ti,Al)N, нормированная на толщину пленки; б) – нанотвердость покрытий.

На рис. 4б представлены зависимости нанотвердости полученных покрытий от параметров осаждения. Видно, что во всем диапазоне давления азота средние значения нанотвердости пленок находятся в диапазоне $(40 - 50)$ ГПа независимо от потенциала смещения на подложке. Исключение составляет рентгеноаморфная пленка с твердостью 19 ГПа, полученная при плавающем потенциале и давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па. По-видимому, высокая твердость кристаллических пленок связана с двумя разными факторами упрочнения материала [9]. При плавающем потенциале смещения основной фактор, обеспечивающий высокую твердость, связан с гетерофазной наноструктурой образцов. При принудительном потенциале смещения -150 В упрочнение, главным образом, обусловлено высокими сжимающими напряжениями в пленках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Покрытия системы Ti-Al-N получены из фильтрованной плазмы вакуумно-дугового разряда со сплавным Ti-Al катодом при разных параметрах осаждения. Обнаружено, что при “плавающем” потенциале смещения на подложке в диапазоне давлений азота в вакуумной камере $(2 \div 10) \cdot 10^{-2}$ Па скорость осаждения покрытий достигает $(8 - 9)$ мкм/час. Подача принудительного потенциала смещения -150 В приводит к снижению скорости осаждения до $(6 - 7)$ мкм/час в первую очередь из-за распыления частиц алюминия с поверхности растущей пленки в результате ионной бомбардировки.

Получено достаточно хорошее соответствие соотношения концентраций Ti и Al в катоде и пленках. Для пленок, осажденных при плавающем потенциале, концентрация алюминия по отношению к титану близка к значению в катоде – 36 вес.%, что соответствует 50 ат.%. При потенциале смещения -150 В концентрация Al в пленке несколько меньше – $(28 - 33)$ вес.%. Основной фазой в пленках является твердый раствор (Ti,Al)N с кубической структурой типа NaCl и размером ОКР ~ 20 нм. Синтезированные пленки имеют высокую нанотвердость $(40 - 50)$ ГПа независимо от структурных особенностей фазы (Ti,

Al)N, обусловленных влиянием потенциала смещения на подложке, а значит энергии частиц, формирующих пленку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦХФТИ, 2005. – 236 с.
2. Johansen O.A., Dontje J.H., Zenner R.L.D. Reactive arc vapor ion deposition of TiN, ZrN and HfN//Thin Solid Films. – 1987. – Vol. 153. – P. 75-82.
3. Sundgren J.E. Structure and properties of TiN coatings//Thin Solid Films.– 1985. – Vol. 128. – P. 21-44.
4. Martin P.J., Bendavid A., Takikawa H. Ionized plasma vapor deposition and filtered arc deposition; processes, properties and applications// J. Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – Vol. 17, № 4. – P. 2351-2359.
5. Шулаев В.М., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Столбовой В.А. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов//Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 94-97.
6. Lim S.H.N., McCulloch D.G., Bilek M.M., McKenzie D.R. Relation between microstructure and stress in titanium nitride films grown by plasma immersion ion implantation//Jornal of Applied Physics. – Vol. 93, № 7. – P. 4283-4288.
7. Veprek S., Veprek-Heijman M. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings// Surf. And Coat. Technol. – 2008. – Vol. 202. – P. 5063-5073.
8. Veprek S., Reiprich S. A concept for design novel superhard coatings//Thin Solid Films. – 1995. – Vol. 268. – P. 64-71.
9. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – P. 1-29.
10. Васильев В., Лучанинов А., Решетняк Е., Стрельницкий В. и др. Структура и твердость Ti-N и Ti-Si-N покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы// Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 2. – С. 173-180.
11. Mashiki T., Hikosaka H., Tanoue H., Takikawa H. et. al. TiAlN film preparation by Y-shape filtered-arc-deposition system//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 6650-6654.
12. Ding X., Bui C.T., Zeng X.T. Abrasive wear resistance of $Ti_{1-x}Al_xN$ hard coatings deposited by a vacuum arc system with lateral rotating cathodes//Surf. And Coat. Technol. – 2008. – Vol. 203. – P. 680-684.
13. Horling A., Hultman L., Oden M., Sjolen J., Karlsson L. Mechanical properties and machining performance of $Ti_{1-x}Al_xN$ -coated cutting tools. plating//Surf. And Coat. Technol. – 2005. – Vol. 191. – P. 384-392.
14. Шпак А.П., Наконечна О.І., Куницький Ю.А., Соболев О.В. Механічні властивості покриттів на основі титану. – К.: ИМФ НАНУ, 2005. – 96 с.
15. Fox-Rabinovich G.S., Weatherly G.C., Dodonov A.I. et al. Nano-crystalline filtered arc deposited (FAD) TiAlN PVD coatings for high-speed machining applications//Surf. And Coat. Technol. – 2004. – Vol. 177-178. – P. 800-805.
16. Hsu C.H., Lee C.C., Ho W.Y. Filter effects on the wear and corrosion behaviors of arc deposited (Ti,Al)N coatings for application on cold-work tool steel//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 4826-4828.
17. Aksenov I.I., Strelnytskiy V.E., Vasylyev V.V., Voevodin A.A. et al. Filtered Cathodic-Arc Plasma Source. - US Patent №7381311 B26. – 2008.

© В.А. Белоус, В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий, Г.Н. Толмачева, В.С. Голтвяница, С.К. Голтвяница, 2009.