

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК КРЕМНИЯ НА СЛУЖЕБНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРИД-ТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

*И.И. Аксёнов, В.А. Белоус, Ю.А. Заднепровский, В.И. Коваленко, Н.С. Ломино
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

Показано, что небольшие добавки кремния (до 3 вес. %) в покрытиях на основе нитридов титана приводят к значительным изменениям характеристик (стойкости против износа трением и против ионного распыления, эрозионной стойкости, шероховатости) получаемых конденсатов по сравнению с покрытиями на основе «чистых» нитридов титана. Так, с ростом концентрации кремния в покрытии повышается стойкость к износу трением и к ионному распылению, а стойкость к кавитационному износу падает. Наличие существенных внутренних напряжений в покрытиях, синтезируемых в области давлений азота около 10^{-3} Торр, приводит к ограничениям на предельную толщину конденсатов вследствие возникновения разрушений в виде поверхностных сколов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Расширение сфер применения микро- и наноматериалов, а также технологий их синтеза в последнее время послужило мотивацией к интенсивным исследованиям и разработкам в области формирования композитных наноструктурированных и нанослоистых пленок (покрытий), осуществляемых, главным образом, PVD-методами. Анализ литературных данных показывает, что большая часть публикаций на эту тему посвящена работам с применением вакуумно-дуговых технологий [1]. Из них наиболее распространённой является методика получения многокомпонентных покрытий, основанная на использовании катодов сложного состава. В наших предыдущих работах исследовались особенности синтеза TiSiN-покрытий, полученных осаждением плазмы вакуумной дуги с композиционным катодом из титана с относительно небольшими добавками кремния (4 и 5 вес. %). Изучался перенос компонентов катодного материала в покрытия, осаждаемые в условиях вакуума 10^{-5} Торр [2] и в присутствии азота при давлениях $10^{-5} \dots 10^{-2}$ Торр [3]. Установлено, что содержание кремния (C_{Si}) в покрытии существенно ниже его содержания в материале катода и составляет примерно не более половины от его концентрации в катоде. При этом процентное содержание кремния в конденсате в функции давления азота $C_{Si}(p)$ имеет немонотонный характер с минимумом в области $\sim 10^{-3}$ Торр [4]. Твёрдость (H_H) покрытий, получаемых в этой области давлений, максимальна и составляет ~ 35 ГПа. В настоящей работе изложены результаты исследований, осуществлённых в продолжение работ, результаты которых опубликованы в статьях [2–4]. Целью исследований было выяснение влияния сравнительно небольших добавок кремния на некоторые функциональные характеристики (стойкость против износа трением и против ионного распыления, эрозионная стойкость, шероховатость) покрытий, осаждённых в указанных выше условиях.

2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для формирования исследуемых покрытий использовался вакуумно-дуговой источник плазмы с магнитной стабилизацией катодного пятна и фокусировкой плазменного потока [5]. В качестве катодных материалов служил титан с 4 и 5 вес.% кремния. Ток вакуумной дуги при осаждении покрытий составлял 90...100 А. Покрытия осаждались на образцы-подложки из нержавеющей стали размером $20 \times 10 \times 1$ мм. Расстояние между катодом и подложкодержателем составляло 350 мм. На подложкодержатель подавался отрицательный относительно стенок камеры потенциал смещения -50 В. Давление азота (p) в рабочей камере в процессе осаждения покрытий в разных режимах регулировалось в диапазоне от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ Торр. Концентрация кремния в покрытиях (C_{Si}) определялась рентгенофлуоресцентным методом с помощью анализатора СПРУТ (производство АО «Укррентген»). Величина C_{Si} определялась без учёта концентрации азота, т. е. за 100 % принималась сумма концентраций титана и кремния. Микротвёрдость покрытий (H_H) измеряли микротвёрдомером ПМТ-3 с пирамидой Виккерса при нагрузках 50 и 100 Г и толщине конденсата ~ 10 мкм.

Износостойкость получаемых покрытий исследовалась на специальном стенде с использованием в качестве контртела вращающегося диска из резины с абразивным включением, прижимаемого к поверхности образца с заданным усилием (100 Г).

Для сравнения стойкости материалов покрытий к действию кавитации определялась скорость разрушения покрытий в кратерах, возникающих на поверхности после кавитационного воздействия на специальном стенде.

Шероховатость покрытий исследовалась с помощью профилометра.

Эксперименты по определению стойкости покрытий различного состава к распылению были выполнены с использованием ионов Ti, генерируемых вакуумно-дуговым источником плазмы с начальной энергией ~ 100 эВ. Ионы

доускорялись в дебаевском слое у поверхности образцов, к которым прикладывался отрицательный потенциал смещения -1 кВ. Распылению подвергались Ti-, TiN- и TiSiN-покрытия толщиной 10 мкм. Регистрация распыления осуществлялась методом взвешивания образцов на аналитических весах до и после их бомбардировки ионами титана с нормировкой разницы весов на единицу площади (мм^2) и времени (ч).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сравнительные данные по абразивному износу трением TiN- и TiSiN-покрытий в зависимости от длительности испытаний приведены на рис. 1. Из рисунка следует, что рост содержания кремния в покрытии приводит к увеличению стойкости исследуемых материалов к истиранию. Качественно это согласуется с имеющимися литературными данными [6].

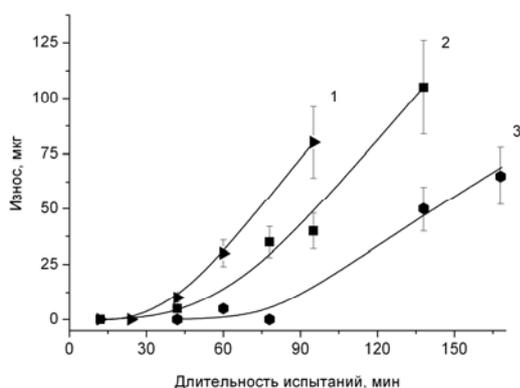


Рис. 1. Износ покрытий в зависимости от длительности испытаний: 1 – TiN; 2 – $(\text{Ti}_{0,99}\text{Si}_{0,01})\text{N}$; 3 – $(\text{Ti}_{0,971}\text{Si}_{0,029})\text{N}$

Результаты испытаний конденсатов (σ) на стойкость к абразивному износу в зависимости от содержания кремния в покрытиях совместно с зависимостью $H_{\mu}(C_{\text{Si}})$ приведены на рис. 2. С ростом концентрации кремния в составе конденсатов до 2,5 % износостойкость покрытий возрастает по линейному закону, а последующее увеличение C_{Si} в покрытии приводит к резкому усилению зависимости $\sigma(C_{\text{Si}})$.

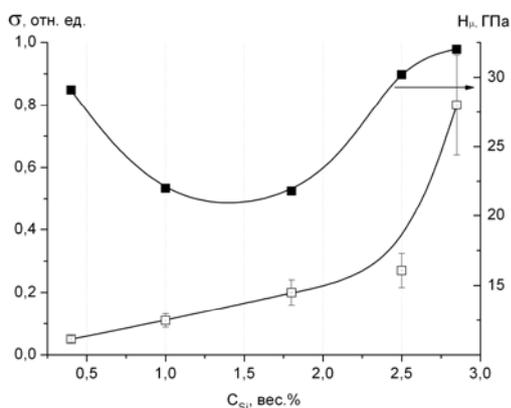


Рис. 2. Износостойкость и микротвёрдость покрытий TiSiN в зависимости от процентного содержания Si

Ход кривой зависимости микротвёрдости от концентрации кремния в покрытии также

характеризуется наличием двух участков: с увеличением C_{Si} примерно до 1,5...2 % микротвёрдость H_{μ} снижается, а дальнейшее повышение содержания кремния приводит к росту микротвёрдости.

На рис. 3 приведены результаты кавитационных испытаний образцов с покрытиями с различным содержанием кремния. Видно, что стойкость покрытий к кавитационному воздействию снижается с ростом C_{Si} в их составе, и наилучший результат при этом достигается для покрытия из «чистого» TiN.

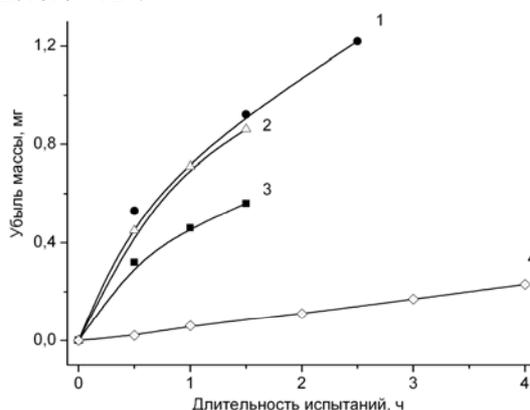


Рис. 3. Износ покрытий TiSiN с различным содержанием Si в зависимости от времени кавитационной обработки: 1 – $(\text{Ti}_{0,984}\text{Si}_{0,016})\text{N}$; 2 – $(\text{Ti}_{0,976}\text{Si}_{0,024})\text{N}$; 3 – $(\text{Ti}_{0,99}\text{Si}_{0,01})\text{N}$; 4 – TiN

Диаграмма, иллюстрирующая результаты испытаний образцов с покрытиями и без покрытий при их распылении ионами титана (ускоряющий ионы отрицательный потенциал на подложке равен -1 кВ), показана на рис. 4. По оси отложена убыль массы материалов подложки и покрытий разных составов при одинаковых дозах ионного облучения. Из рисунка видно, что наименьшую стойкость к распылению демонстрирует материал подложки (X18H10T), а осаждённые на него покрытия имеют существенно более высокую стойкость. При этом наиболее стойким к распылению является TiSiN-покрытие с 2,9 % Si.

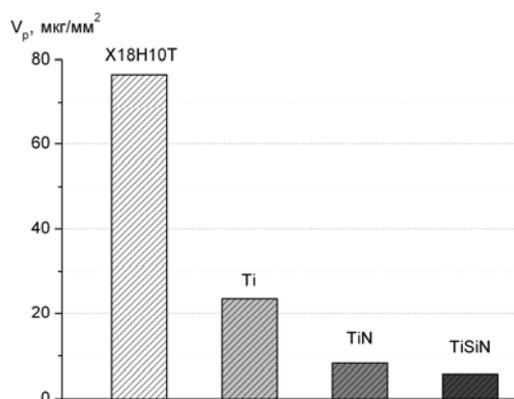


Рис. 4. Удельный унос массы материалов покрытий и подложки (X18H10T) в результате облучения ионами титана при ускоряющем потенциале на подложке -1000 В

Шероховатость R_a покрытий TiN и TiSiN исследована в диапазоне давлений азота $10^{-5} \dots 10^{-2}$ Торр, и соответствующие результаты приведены на рис. 5.

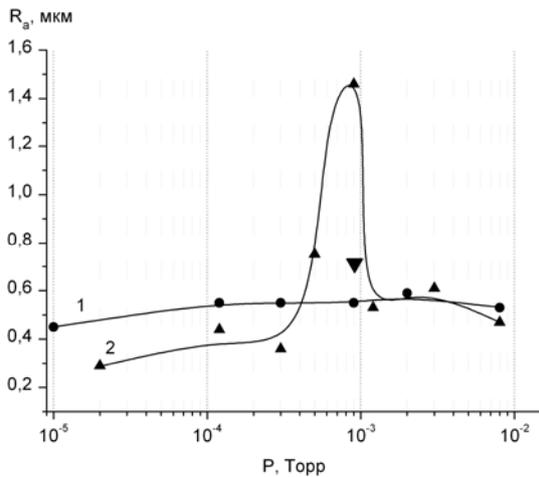


Рис. 5. Шероховатость TiN- и TiSiN-покрытий в зависимости от давления азота в процессе осаждения: точка \blacktriangledown соответствует TiSiN-покрытию толщиной 9 мкм, а точки \blacktriangle – покрытиям толщиной 12 мкм. Толщина TiN-покрытий 10 мкм

Видно, что среднеарифметическое отклонение профиля для обоих типов покрытий находится в пределах 0,3...0,6 мкм при всех давлениях газа, кроме сранительно узкого промежутка вблизи $p = 10^{-3}$ Торр, при котором для покрытий на основе TiSiN зафиксировано существенное превышение измеряемой величины R_a . Снимки поверхности образцов, полученных при двух давлениях азота, показаны на рис. 6.

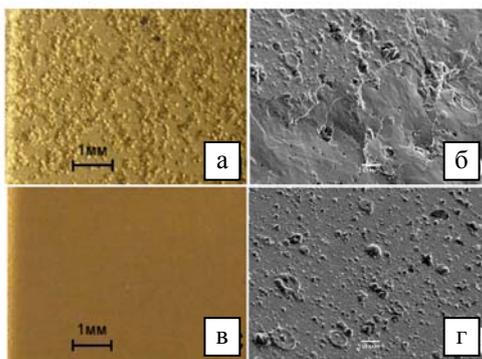


Рис. 6. Поверхность образцов с TiSiN-покрытиями, полученными при давлениях азота $5 \cdot 10^{-4}$ (а и б) и $8 \cdot 10^{-3}$ Торр (в и г). Увеличение: а и в – при 10^{\times} ; б и г – при 1000^{\times} . (Катод – Ti + 4 вес.% Si)

Для демонстрации отличий в структуре покрытий с различным содержанием кремния были получены изломы покрытий и их соответствующие фотографии представлены на рис. 7. При малых концентрациях C_{Si} (см. рис. 7,а) на изломе присутствует типичная для «чистых» TiN-покрытий столбчатая структура с характерными размерами порядка ста и более нанометров. При большем содержании Si (см. рис. 7,б) в покрытии происходит,

с одной стороны, укрупнение структурных элементов, а с другой стороны, покрытие по сечению излома становится более однородным с сохранением элементов столбчатости (неполная изотропность морфологии).

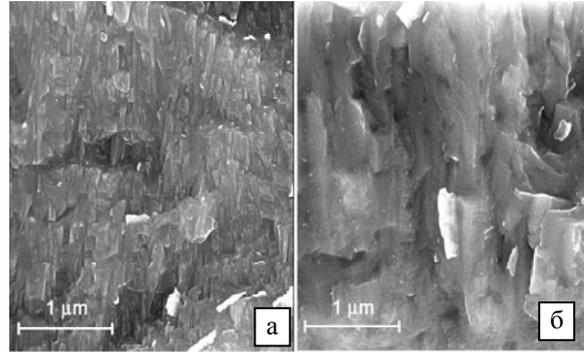


Рис. 7. Структура покрытий по излому: а – $(Ti_{0,995}Si_{0,005})N$, $p = 9 \cdot 10^{-4}$ Торр; б – $(Ti_{0,971}Si_{0,029})N$, $p = 8 \cdot 10^{-3}$ Торр

4. ОБСУЖДЕНИЕ

В основу предполагаемых физических процессов, ответственных за изменения служебных характеристик, описанных выше, могут быть положены явления, рассмотренные в работе [4], в которой, в частности, показано следующее. Процентное содержание кремния C_{Si} в TiSiN-конденсате существенным образом зависит от давления реакционного газа (азота) в объеме вакуумной камеры в процессе его (конденсата) осаждения (рис. 8). С ростом давления вплоть до величины $p = 10^{-3}$ Торр происходит «обеднение» конденсата кремниевым компонентом, а при более высоких давлениях содержание кремния в покрытии возрастает. При этом спад C_{Si} был объяснен преимущественным рассеянием ионов кремния при взаимодействии с газовой мишенью и селективным распылением кремния налетающим потоком плазмы на поверхность конденсата. В этом диапазоне давлений в покрытиях не было обнаружено никаких фаз нитрида кремния, и, по-видимому, кремний в осаждаемых покрытиях находится в твердом растворе TiSiN. Величина давления, при которой спадающая ветвь характеристики $C_{Si}(p)$ переходит в растущую, составляет 10^{-3} Торр. При более высоких давлениях азотной атмосферы ($p > 10^{-3}$ Торр) большая плотность потока атомов азота на подложку в процессе роста покрытия позволяет формироваться не только нитриду титана, но и второй фазе с более высокой энергией образования Si_3N_4 . (Подобные структуры исследованы в [7], а в работе [8] существование этой фазы наблюдалось рентгенографически при использовании катодов с большим содержанием Si). Образование такой стабильной фазы способствует удержанию большей относительной концентрации атомов кремния в формируемом покрытии. Максимальное значение C_{Si} при этом не превышает 50 % от содержания кремния в катоде.

В интервале давлений $10^{-4} \dots 10^{-3}$ Торр ход зависимостей содержания кремния в TiSiN-конденсатах и их микротвердости находится «в

противофазе»: с уменьшением C_{Si} наблюдается рост H_{μ} . При более высоких давлениях азота в связи с образованием фазы Si_3N_4 поведение H_{μ} начинает коррелировать с содержанием кремния в покрытии.

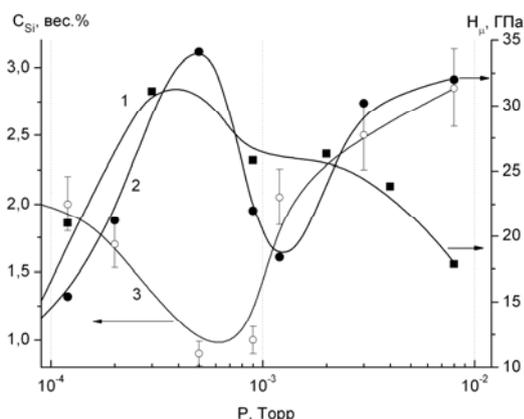


Рис. 8. Микротвёрдость покрытий TiN (1), TiSiN (2) и относительное содержание кремния в конденсатах TiSiN (3) в зависимости от давления азота

Обобщая полученные данные по фазовому анализу исследования элементного состава и твердости, авторы работы [4] отмечают, что повышение твердости при одновременном относительном уменьшении Si в интервале давлений $10^{-5} \dots 7 \cdot 10^{-4}$ Торр коррелирует с эволюцией фазового состава от низшей по азоту Ti_2N -фазы до стабильной стехиометрической TiN-фазы с кубической решеткой. Вследствие высокого выигрыша энергии при образовании нитрида титана ($-807,33$ кДж/моль) в этом интервале давлений кремний, попадающий в покрытие, из-за относительно невысокого потока атомов азота на подложку, может образовывать только мононитрид кремния с относительно невысокой энергией образования и массой. Такой кремний может достаточно интенсивно десорбировать с поверхности в результате вторичного распыления более тяжелыми атомами титана. Этим можно объяснить понижение относительного содержания Si в покрытии (левая часть кривой 3 на рис. 8). Высокая твердость при этом обусловлена в основном формированием преимущественно ориентированных кристаллитов ($10 \dots 12$ нм) нитрида титана с высокой энергией связи.

При более высоком давлении азотной атмосферы большая плотность потока азотных атомов на подложку в процессе роста покрытия позволяет формироваться не только нитриду титана, но и второй фазе с высокой энергией образования Si_3N_4 . Формирование такой стабильной фазы способствует удержанию большей относительной концентрации атомов Si в формируемом покрытии. В частности, при давлениях свыше 10^{-3} Торр, высокий выигрыш свободной энергии при образовании фазы Si_3N_4 ответственен, по-видимому, за повышение относительного содержания кремния в покрытии. Действительно, в этом случае образование связанного комплекса атомов с высокой суммарной массой должно приводить к снижению

распыляющего воздействия атомами титана как в процессе конденсации, так и в процессе испытаний на стойкость к распылению ионами титана, доускоренными на 1 кВ (см. рис. 4).

Объяснение поведения хода кривых при испытаниях покрытий на износостойкость (см. рис. 1) и распыление (см. рис. 4) достаточно хорошо укладывается в представлении о роли твердости покрытий, возрастающей в наших экспериментах с увеличением содержания кремния (см. рис. 2): большей твердости соответствует меньший абразивный износ при ионном распылении. Однако в случае кавитационных испытаний (см. рис. 3) наблюдается противоположный эффект, когда менее твердые покрытия лучше сопротивляются этому виду разрушений. По всей видимости, такое различие связано только с характерными особенностями механизмов воздействия на покрытие, проявляемых при таких испытаниях, и требуются дополнительные исследования для подобного объяснения.

Покрытия, осажденные в диапазоне давлений $p = (5 \dots 8) \cdot 10^{-4}$ Торр, обладают пиковыми значениями микротвёрдости ($H_{\mu} > 35$ ГПа). Внутренние напряжения, свойственные таким конденсатам, могут приводить к их масштабным разрушениям, которые проявляются в виде сколов («отстрелов») фрагментов на глубину до нескольких микрометров (см. рис. 6,а,б). Следует отметить, что такая картина эрозионных разрушений наблюдается на покрытиях с толщинами свыше 10 мкм и отсутствует на более тонких конденсатах. Поэтому и значение шероховатости R_a для покрытия толщиной 9 мкм (экспериментальная точка со значком \blacktriangledown на рис. 5) вдвое меньше, чем для покрытия толщиной 12 мкм.

Покрытия, получаемые при более высоких давлениях $p = (5 \dots 8) \cdot 10^{-3}$ Торр, также характеризуются высокой микротвёрдостью, но вследствие того, что в их составе начинает преобладать фаза Si_3N_4 , имеют уровень шероховатости R_a (см. рис. 5), характерный для поверхности, получаемой из нефильтрованных потоков, но без следов «отстрелов» (см. рис. 6,в,г). (В этом диапазоне давлений не исключено появление сколов при толщине выше 10 мкм). Для сравнения: покрытия на основе TiN с ростом давления характеризуются снижением шероховатости (см. кривая 2, рис. 5).

ВЫВОДЫ

Показано, что небольшие добавки кремния (до 3 вес. %) в покрытиях на основе нитридов титана приводят к значительным изменениям служебных характеристик получаемых конденсатов по сравнению с покрытиями на основе «чистого» TiN.

С ростом концентрации кремния в покрытии повышается стойкость к износу трением и к ионному распылению, а стойкость к кавитационному износу — падает.

Наличие избыточных внутренних напряжений в покрытиях может приводить к ограничениям на предельную толщину конденсатов вследствие

возникновения разрушений в виде отслоений («отстрелов») на их поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. Структура и свойства твёрдых и сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий // *УФН*. 2009, т. 1, №1, с. 35-64.
2. І.І. Аксьонов, В.А. Білоус, С.К. Голтвяниця, В.С. Голтвяниця, Ю.О. Задніпровський, О.С. Купрін, М.С. Ломіно, В.Д. Овчаренко. Перенесення катодного матеріалу в процесі вакуумно-дугового формування покриттів // *ВАНТ. Серія «Фізика радіаційних пошкоджень і радіаційне матеріалознавство»*. 2009, №2, с. 181-184.
3. И.И. Аксёнов, В.А. Белоус, С.К. Голтвяниця, В.С. Голтвяниця, Ю.А. Заднепровский, А.С. Куприн, Н.С. Ломино, О.В. Соболев // *ВАНТ. Серія «Фізика радіаційних пошкоджень і радіаційне матеріалознавство»*. 2010, №5, с. 119-125.
4. I.I. Aksenov, V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovskiy, N.S. Lomino, O.V. Sobol. Features of synthesis of the Ti-Si-N coatings made by condensation of plasma of the vacuum arc with the composite cathode // *Functional Materials*. 2011, N 2 (To be published).
5. И.И. Аксёнов. *Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 212 с.
6. Y.H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, E.I. Meletis. Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings // *Surface & Coatings Technology*. 2010, v. 204, p. 2123-2129.
7. Stan Veprek, Maritza G.J. Veprek-Heijman, Pavla Karvankova, Jan Prochazka. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. 2005, v. 476, p. 1-29.
8. В.В. Кунченко, Ю.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов и др. Наноструктурные сверхтвёрдые nc-TiN/a-Si₃N₄-покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // *ВАНТ. Серія «Фізика радіаційних пошкоджень і радіаційне матеріалознавство»*. 2006, №4, с. 185-190.

Статья поступила в редакцию 31.05.2011 г.

ВПЛИВ МАЛИХ ДОМІШОК КРЕМНІЮ НА СЛУЖБОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НІТРИД-ТИТАНОВИХ ПОКРИТТІВ

І.І. Аксьонов, В.А. Білоус, Ю.О. Задніпровський, В.І. Коваленко, М.С. Ломіно

Показано, що невеликі домішки кремнію (до 3 ваг. %) у покриттях на основі нітридів титану викликають значні зміни службових характеристик одержуваних конденсатів у порівнянні з покриттями на основі «чистих» нітридів титану. Так, з підвищенням концентрації кремнію в покритті зростає його стійкість до зносу абразивним тертям і до іонного розпилення, а стійкість до кавітаційного зносу спадає. Наявність надмірних внутрішніх напружень у покриттях, синтезованих в області тисків азоту 10⁻³ Торр, призводить до обмежень щодо найбільших товщин конденсатів внаслідок виникнення руйнувань у вигляді поверхневих відколів.

INFLUENCE OF SMALL SILICON ADMIXTURES ON THE WORKING PERFORMANCES OF NITRIDE-TITANIUM COATINGS

I.I. Aksenov, V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovskiy, V.I. Kovalenko, N.S. Lomino

It is shown, that small silicon admixtures (to 3 %) in coatings on the basis of titanium nitrides lead to the considerable changes of performances (resistance against the wear and the ion sputtering, erosion resistance, a roughness) of deposited condensates in comparison with coatings on the basis of "pure" titanium nitrides. So, with growth of concentration of silicon in the coatings, the resistance against the wear and the ion sputtering raises, and resistance against cavitation decreases. Presence of essential interior stresses in the coatings synthesised in the field of pressures of nitrogen nearby 10⁻³ Torr, leads to restrictions on the limiting thickness of condensates owing to occurrence of surface fragments exfoliations.