

06

Влияние парциального давления азота на состав, микроструктуру и механические характеристики покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$, полученных методом реактивного магнетронного распыления

© А.Р. Шугуров¹, А.А. Акуликин^{1,2}, А.М. Кастеров¹, М.П. Калашников¹

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

² Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

E-mail: shugurov@ispms.tsc.ru

Поступило в Редакцию 28 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 28 декабря 2018 г.

Принято к публикации 4 февраля 2019 г.

Исследована эволюция элементного состава, морфологии поверхности, микроструктуры и механических свойств покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$, нанесенных методом магнетронного распыления, при увеличении отношения парциального давления азота к общему давлению газовой смеси от 0.1 до 0.5. Установлено, что наиболее значительные изменения относительного содержания Ti, Al и Ta в покрытиях происходят при варьировании данного отношения от 0.1 до 0.3. Показано, что выявленное изменение элементного состава покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ не оказывает влияния на их фазовый состав, однако приводит к изменениям их микроструктуры и механических характеристик.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.08.47624.17663

Покрытия на основе нитридов переходных металлов в настоящее время являются наиболее востребованными для повышения износостойкости и защиты от внешних воздействий различных деталей и механизмов. Среди них широкое распространение получили покрытия на основе системы Ti–Al–N, которые наряду с высокими твердостью и износостойкостью [1,2] демонстрируют термическую стабильность и стойкость к окислению при температурах до 800–900°C [3]. Однако дальнейшее развитие технологий обработки материалов требует повышения рабочих температур защитных покрытий до 1000°C и выше. Поэтому в последние два десятилетия усилия исследователей направлены на поиск способов улучшения характеристик покрытий на основе системы Ti–Al–N, в основном за счет введения в них дополнительных химических элементов [4–7]. Одним из наиболее перспективных подходов является введение Ta в покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$, что не только обеспечивает повышение их стойкости к окислению и сохранение высокой твердости при температурах вплоть до 1200°C [6,7], но и позволяет существенно улучшить их вязкость разрушения [8].

Известно, что свойства многокомпонентных покрытий определяются их элементным составом и микроструктурой [7,9,10], которые в свою очередь существенно зависят от параметров осаждения [11]. В частности, при нанесении покрытий методом реактивного магнетронного распыления одним из важнейших параметров является парциальное давление реактивного газа. Контроль процесса по парциальному давлению реактивного газа позволяет стабилизировать процесс распыления и управлять магнетронным разрядом даже в области промежуточных режимов, обеспечивающих высокую ско-

рость осаждения покрытий как стехиометрического, так и нестехиометрического состава [12]. Однако при изменении парциального давления реактивного газа могут существенно меняться элементный состав многокомпонентных покрытий и, как следствие, их микроструктура и механические свойства [13,14]. Так, было показано, что повышение отношения парциального давления азота к общему давлению газовой смеси в рабочей камере P_{N_2}/P_t от 0 до 0.23 приводит к увеличению относительного содержания Al/Ti в покрытиях $Ti_{1-x}Al_xN$ от 1.33 до 2.01, после чего наблюдается его монотонное снижение [13]. Однако подобные данные для покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ в литературе отсутствуют. В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния парциального давления азота на элементный состав, микроструктуру и механические свойства покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$.

Покрытия наносились на подложки из сплава Ti–6Al–4V (BT6) в состоянии поставки, подвергнутые механической шлифовке и полировке. Для улучшения адгезии покрытий перед их нанесением подложки подвергались очистке пучками ионов Ag^+ в течение 10 min. Осаждение проводилось методом реактивного магнетронного распыления в смеси газов $Ar + N_2$ при общем давлении 0.3 Pa. С учетом данных, полученных в работе [13], отношение P_{N_2}/P_t варьировалось от 0.1 до 0.5. Для распыления использовалась мозаичная мишень, состоящая из пластины Ti диаметром 125 mm с десятью круглыми вставками (шесть — Al, четыре — Ta) диаметром 15 mm, распределенными по окружности. Мощность разряда составляла 1.4 kW, расстояние от поверхности мишени до подложки 65 mm. Осаждение

Таблица 1. Элементный состав, толщина h и скорость осаждения t покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$, полученных при различных отношениях P_{N_2}/P_t

P_{N_2}/P_t	Ti, at.%	Al, at.%	Ta, at.%	N, at.%	h , μm	t , nm/min
0.1	22.7	19.5	10.6	47.2	5.9	197
0.17	18.8	20.3	11.9	49.0	5.1	170
0.23	18.4	17.0	14.5	50.1	3.9	130
0.3	21.7	18.2	9.9	50.2	1.9	63
0.5	22.8	17.9	8.9	50.4	1.0	33

покрытий на подложки, подогретые до температуры $280^\circ C$, проводилось в течение 30 min.

Элементный состав покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ определялся методом рентгеновского микроанализа на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO 50 с помощью детектора INCA X-act. Микроструктура и фазовый состав покрытий исследовались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu с использованием CuK_α -излучения. Морфология поверхности покрытий изучалась методом атомно-силовой микроскопии в контактном режиме на микроскопе Solver HV. Измерение твердости H и приведенного модуля упругости E^* покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ выполнялось на нанотвердомере NanoTest с использованием пирамидки Берковича при максимальной нагрузке 50 mN.

Проведенные исследования показали, что увеличение отношения P_{N_2}/P_t приводит к существенному снижению скорости роста и, как следствие, толщины покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ (табл. 1). Поскольку общее давление смеси газов в рабочей камере оставалось постоянным, снижение скорости осаждения свидетельствует об уменьшении скорости распыления мишени, основной причиной которого является изменение состояния ее поверхностного слоя. Плазма разряда находится в непосредственной близости от мишени, поэтому при реактивном магнетронном распылении происходит поглощение реактивного газа мишенью и „отравление“ (азотирование) ее поверхностного слоя. Поскольку скорость поглощения азота мишенью прямо пропорциональна его парциальному давлению [12], с его увеличением состояние поверхности мишени сначала изменится от металлического к частично азотированному, а затем к полностью азотированному. Ввиду того что коэффициент распыления нитридов Ti, Al и Ta в 4–5 раз ниже, чем коэффициент распыления чистых металлов, в результате „отравления“ мишени количество распыленного материала, а следовательно, и скорость роста покрытий снижаются аналогичным образом.

Наряду со снижением скорости осаждения покрытий увеличение отношения P_{N_2}/P_t приводит к изменению их элементного состава (табл. 1). При этом содержание Ti, Al и Ta в исследованных покрытиях меняется различным образом. Относительное содержание Al/Ti достигает максимума при $P_{N_2}/P_t = 0.17$, после чего

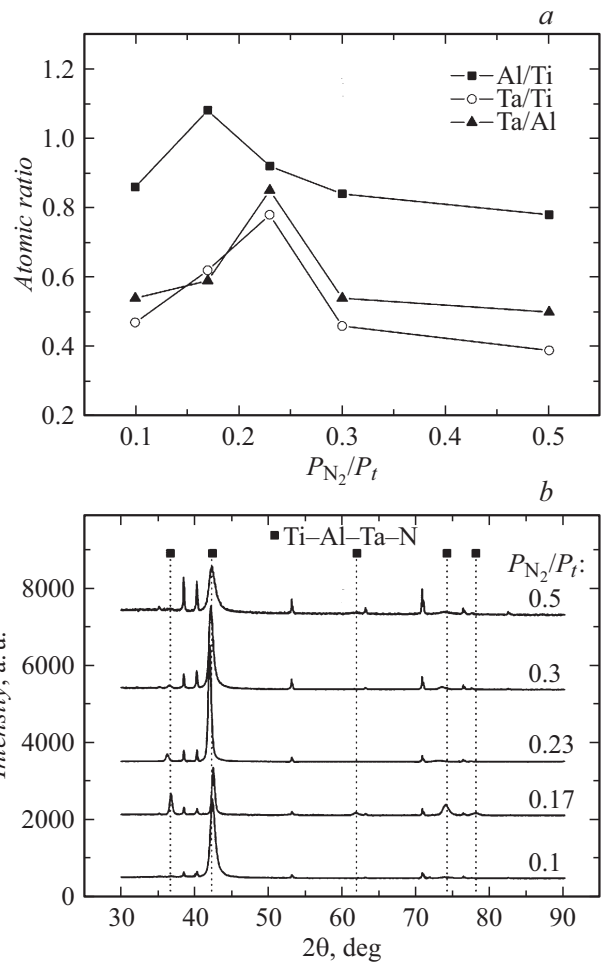


Рис. 1. Зависимость относительного содержания Ti, Al и Ta в покрытиях $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ от отношения парциального давления азота к общему давлению газовой смеси в рабочей камере (a) и дифрактограммы покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$, нанесенных при различных отношениях P_{N_2}/P_t (b).

снижается (рис. 1, a). В то же время наиболее высокое содержание Ta имеет место при $P_{N_2}/P_t = 0.23$. Наблюдаемые изменения концентрации металлов в покрытиях непосредственно связаны с „отравлением“ мишени, степень которого возрастает при повышении парциального давления азота. Поскольку стандартные энергии Гиббса образования AlN (-287.4 kJ/mol) и, особенно, TaN (-223.8 kJ/mol) менее отрицательны, чем у TiN (-294.4 kJ/mol), в режиме частичного азотирования в первую очередь происходит „отравление“ мишени на участках основной пластины Ti. Это обуславливает снижение потока распыленных ионов Ti уже при $P_{N_2}/P_t = 0.17$. В то же время поверхность вставок Al и Ta при данном относительном парциальном давлении азота находится в металлическом состоянии, что способствует увеличению доли Al и Ta в общем потоке атомов и, как следствие, в осаждаемом покрытии. При $P_{N_2}/P_t = 0.23$ нитридным слоем покрываются вставки Al, тогда как вставки Ta, энергия Гиббса которого

наименее отрицательна, по-прежнему остаются в металлическом состоянии. Как результат, имеет место уменьшение доли атомов Al и еще большее увеличение доли атомов Ta в распыленном материале и покрытии. Наконец, при $P_{N_2}/P_t = 0.3$ поверхность мишени полностью покрывается нитридным слоем, вследствие чего коэффициент распыления становится низким у всех элементов. Поэтому наблюдается восстановление доли Ti в покрытии $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ и соответственно снижение отношений Al/Ti и Ta/Ti. При дальнейшем увеличении P_{N_2}/P_t относительное содержание элементов в покрытиях изменяется слабо. Необходимо также отметить, что при $P_{N_2}/P_t = 0.1$ и 0.17 в покрытиях наблюдается небольшой дефицит азота, в то время как при более высоких значениях P_{N_2}/P_t состав покрытий близок к стехиометрическому (табл. 1).

Анализ картин рентгеновской дифракции покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ (рис. 1, *b*), полученных при различных отношениях P_{N_2}/P_t , показал, что все они характеризуются ГЦК-структурой TiN типа B1 (NaCl), в которой Al и Ta частично замещают Ti. Покрытия с самым высоким содержанием Al, осажденные при $P_{N_2}/P_t = 0.17$, не имеют преимущественной ориентации, в то время как все остальные покрытия демонстрируют выраженную текстуру (200). Можно полагать, что основными причинами изменения текстуры покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ при повышении парциального давления азота являются увеличение диффузионной подвижности адатомов, осаждаемых на поверхность подложки, которое обусловлено снижением плотности их потока из-за „отравления“ мишени, а также внутренние напряжения, возникающие в процессе роста покрытий. Известно, что в покрытиях TiN, которые имеют аналогичную ГЦК-структуру, текстура (200) формируется в условиях высокой подвижности адатомов и при низких внутренних напряжениях, тогда как малая подвижность адатомов и сильные напряжения, напротив, способствуют образованию текстур (111) и (220) [15]. В частности, по данным [15] переход от текстуры (200) к произвольной

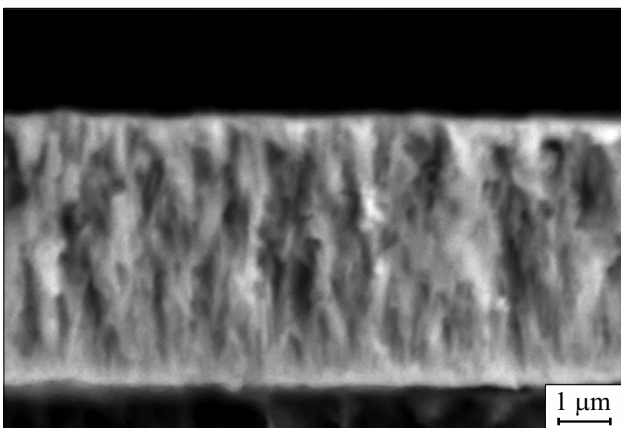


Рис. 2. СЭМ-изображение поперечного сечения покрытия $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$, нанесенного при $P_{N_2}/P_t = 0.17$.

Таблица 2. Постоянная решетки a , среднеквадратичная шероховатость поверхности R_q , латеральный размер зерен d и отношение H/E^* покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$, полученных при различных отношениях P_{N_2}/P_t

P_{N_2}/P_t	a , nm	R_q , nm	d , nm	H/E^*
0.1	0.427	9.5	85	0.10
0.17	0.426	10.2	87	0.09
0.23	0.428	14.1	90	0.10
0.3	0.427	12.1	103	0.10
0.5	0.427	11.2	160	0.10

ориентации зерен в покрытиях TiN наблюдался при напряжениях 3.5 GPa.

Из рис. 1, *b* также видно, что при повышении отношения P_{N_2}/P_t наблюдаются сдвиги пиков рентгеновской дифракции, соответствующих фазе Ti–Al–Ta–N, которые отражают изменение постоянной решетки a данной фазы (табл. 2). Последнее обусловлено изменением относительных концентраций Ti, Al и Ta в покрытиях. Поскольку постоянная решетки кубической фазы AlN (0.412 nm) меньше, чем у TiN (0.424 nm), увеличение содержания Al в покрытиях при $P_{N_2}/P_t = 0.17$ приводит к уменьшению a и сдвигу пиков Ti–Al–Ta–N в сторону больших углов дифракции. Напротив, так как у фазы TaN постоянная решетки больше (0.434 nm), чем у TiN, при $P_{N_2}/P_t = 0.23$, когда в покрытиях повышается концентрация Ta, a возрастает, что обуславливает сдвиг пиков к меньшим углам.

Методом атомно-силовой микроскопии показано, что все покрытия $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$, полученные при различных отношениях P_{N_2}/P_t , характеризуются мелкозернистой морфологией поверхности. При этом средний латеральный размер зерен на поверхности покрытий увеличивается с ростом относительного парциального давления азота (табл. 2). Последнее обусловлено снижением плотности потока атомов, осаждаемых на поверхность подложки, при высоких P_{N_2}/P_t вследствие падения интенсивности распыления мишени, вызванного ее „отравлением“. Как результат, происходит увеличение длины свободного пробега адатомов и уменьшение количества зародышей на поверхности подложки, что приводит к росту латеральных размеров зерен. Данный эффект наиболее выражен при $P_{N_2}/P_t = 0.3$ и 0.5 , когда поверхность мишени полностью покрывается нитридным слоем. Исследования поперечного сечения покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$, проведенные методом сканирующей электронной микроскопии, позволили выявить, что все покрытия имеют плотную бездефектную структуру без пор и трещин. При этом покрытия характеризуются столбчатой микроструктурой (рис. 2), которая, согласно модели структурных зон роста пленок [16], характерна для зон I и II, соответствующих покрытиям, полученным в условиях низкой и средней диффузионной подвижности адатомов соответственно.

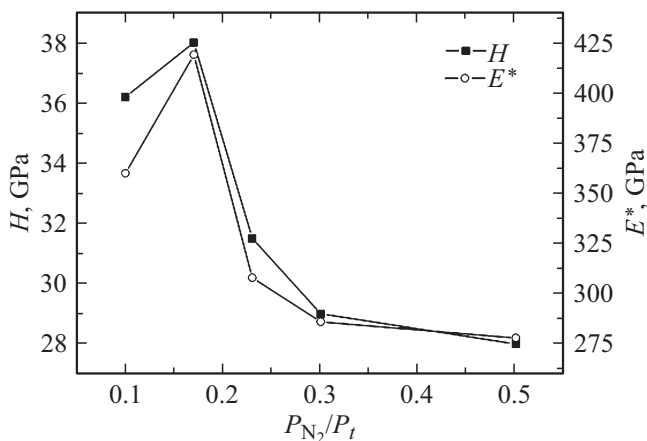


Рис. 3. Зависимость твердости и приведенного модуля упругости покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ от отношения парциального давления азота к общему давлению газовой смеси в рабочей камере.

Изменения элементного состава и микроструктуры покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ при повышении P_{N_2}/P_t сопровождаются изменениями их механических характеристик (рис. 3). С увеличением парциального давления азота твердость и приведенный модуль упругости покрытий сначала возрастают и достигают максимальных значений при $P_{N_2}/P_t = 0.17$. Повышенные значения механических характеристик покрытий, полученных при этом отношении P_{N_2}/P_t , могут быть связаны с отсутствием у них текстуры (200), выявленной у остальных покрытий, что, как обсуждалось выше, может указывать на наличие в них сильных внутренних напряжений. При дальнейшем повышении P_{N_2}/P_t наблюдается снижение H и E^* , которое обусловлено как изменениями элементного состава покрытий, так и ростом латерального размера столбчатых зерен. Необходимо также отметить, что, несмотря на изменения H и E^* , отношение H/E^* , которое является важным критерием, используемым для оценки таких характеристик покрытий, как предельная упругая деформация, вязкость разрушения и износостойкость, слабо зависит от парциального давления азота (табл. 2). Данный параметр оказывается немного ниже лишь у покрытий, осажденных при $P_{N_2}/P_t = 0.17$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что варьирование парциального давления азота оказывает существенное влияние на элементный состав, микроструктуру и механические свойства покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$. Различие в стандартных энергиях образования нитридов Ti, Al и Ta и, как следствие, неоднородное поглощение азота поверхностным слоем мишени обуславливают сложный характер зависимости их содержания в покрытиях от отношения P_{N_2}/P_t . Как результат, относительное содержание Al/Ti, Ta/Ti и Ta/Al в исследованных покрытиях менялось в диапазонах 0.78–1.08, 0.39–0.78 и 0.5–0.85 соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о возможнос-

ти получать покрытия $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ с различным составом, структурой и механическими свойствами путем стабилизации магнетронного разряда при разных отношениях P_{N_2}/P_t .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-19-00589).

Список литературы

- [1] Шугуров А.Р., Акуликин А.А., Панин А.В., Сергеев В.П., Калашников М.П., Воронов А.В., Ченг Ч. // Физ. мезомеханика. 2015. Т. 18. № 6. С. 66–74.
- [2] Shugurov A.R., Kazachenok M.S. // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 353. P. 254–262.
- [3] Chen L., Paulitsch J., Du Y., Mayrhofer P.H. // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. P. 2954–2960.
- [4] Mayrhofer P.H., Rachbauer R., Holec D., Rovere F., Schneider J.M. Protective transition metal nitride coatings // Comprehensive Materials Processing. Elsevier Ltd., 2014. P. 355–388.
- [5] Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С., Сергеев В.С., Черногор А.В., Киселева Т.В., Бондарев А.В. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 4. С. 80–85.
- [6] Grossmann B., Jamnig A., Schalk N., Czettel C., Pohler M., Mitterer C. // J. Vac. Sci Technol. A. 2017. V. 35. P. 060604 (1–6).
- [7] Seidl W.M., Bartosik M., Kolozsvari S., Bolvardi H., Mayrhofer P.H. // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 344. P. 244–249.
- [8] Mikula M., Truchlý M., Sangiovanni D.G., Plasienska D., Roch T., Gregor M., Durina P., Janik M., Kús P. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. V. 35. P. 060602 (1–6).
- [9] Sui X., Li G., Jiang C., Yu H., Wang K., Wang Q. // Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 2016. V. 58. P. 152–156.
- [10] Yang Y., Xu Y., Chen L., Mayrhofer P.H. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 328. P. 428–435.
- [11] Hsieh T.H., Hsu C.H., Wu C.Y., Kao J.Y., Hsu C.Y. // Curr. Appl. Phys. 2018. V. 18. P. 512–518.
- [12] Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. М.: Техносфера, 2014. 256 с.
- [13] Chen L., Moser M., Du Y., Mayrhofer P.H. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 6635–6641.
- [14] Schalk N., Fotso J.F.T.S., Holec D., Jakopic G., Fian A., Terziyska V.L., Daniel R., Mitterer C. // Acta Mater. 2016. V. 119. P. 26–34.
- [15] Cheng Y.H., Tay B.K. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 252. P. 257–264.
- [16] Thornton J.A. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1977. V. 7. P. 239–260.