

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ ИНСТИТУТА
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

КАФЕДРА МЕТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СОСТАВА И
ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ
СИСТЕМЫ CrN/MoN**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки 22.03.01 Материаловедение и
технологии материалов
очной формы обучения, группы 07001312
Николаева Евгения Сергеевича

Научный руководитель:
PhD
Колесников Д.А

БЕЛГОРОД 2017

Содержание

| | |
|----------------------------------|----|
| Введение..... | 3 |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ..... | 5 |
| Магнетронное распыление..... | 15 |
| Вакуумно-дуговое распыление..... | 23 |
| ГЛАВА 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ..... | 26 |
| 2.1 Получение образцов..... | 26 |
| 2.2 Методики исследования..... | 29 |
| ГЛАВА 3. Результаты..... | 39 |
| Заключение..... | 51 |
| Список литературы..... | 53 |

Введение

В последнее время активно разрабатываются и внедряются в производство новые материалы для режущих инструментов. Кроме создания новых видов твердых сплавов и марок быстрорежущих сталей большое внимание уделяется защите от износа поверхностного слоя инструмента и сохранению его геометрии при высоких скоростях обработки. Одним из главных направлений в этой деятельности является разработка и нанесение износостойких покрытий на режущие инструменты. Уже считается доказанным тот факт, что покрытия способны увеличить производительность инструмента и повысить качество обработанной поверхности.

Поскольку формирование покрытия является одним из наиболее эффективных путей придания необходимых функциональных свойств поверхности, большее внимание уделяется изучению связи между условиями осаждения и структурой покрытия. Использование высокопроизводительного вакуумно-дугового метода осаждения позволяет получать покрытия, которые способны работать в условиях высоких температур и давлений при одновременном воздействии агрессивных сред и интенсивном износе. К числу наиболее перспективных материалов, обеспечивающих хорошую износостойкость и коррозионную стойкость лезвийных инструментов, работающих при высоких скоростях резания, относится нитрид хрома. В отличие от нитрида титана TiN, который в настоящее время наиболее широко используется в промышленности, CrN проявляет более высокую температурную стабильность и имеет более низкий коэффициент трения.

Однако однослойное покрытие из нитрида хрома не имеет достаточную твердость и в значительной степени подвержено абразивному износу. Одним из наиболее перспективных направлений повышения рабочих характеристик нитридов путем их перевода в наноструктурное

состояние является создание многослойных структур с наноразмерной толщиной слоев. При этом чередованием двух или более слоев материала с различными физико-механическими характеристиками можно в значительной степени изменять свойства системы, в том числе концентрацию напряжений и распространение трещин, в результате достигая повышения вязкости разрушения материала. В качестве второго слоя в такой системе перспективным может быть соединение MoN, высокие механические свойства которого хорошо дополняют свойства CrN.

Целью данной работы было получение композиционных многослойных покрытий на основе системы CrN/MoN и исследование влияния высоковольтного потенциала, давления рабочей атмосферы азота в процессе осаждения и толщины слоёв на структуру, механические и адгезионные свойства данных покрытий.

В рамках выполнения цели работы были поставлены следующие задачи:

1) Получение образцов многослойных покрытий CrN/MoN вакуумно-дуговым методом при различных параметрах осаждения: потенциал смещения на подложке, давление рабочей атмосферы азота.

2) Исследование морфологии поверхности и структуры покрытий при помощи растровой электронной микроскопии.

3) Изучение элементного и фазового состава при помощи рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

4) Определение микротвердости и адгезионной прочности покрытий.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Покрытие является эффективным методом повышения производительности и долговечности материалов. Благодаря совершенным механическим свойствам и термической стабильности, защитный слой может поддерживать функциональность инструментов в тяжелых условиях эксплуатации в течение длительного времени. Защитные покрытия призваны обеспечивать на рабочей поверхности изделий высокую твердость, низкий коэффициент трения, хорошую адгезию к подложке, стойкость к окислению и износостойкость. Наиболее часто используемые методы получения защитных покрытий: вакуумно-дуговое осаждение, магнетронное распыление.

В работе [1] изучалось влияние температуры подложки на формирование покрытия TiN при напылении. При этом замечено, что при температурах подложки $\geq 400^{\circ}\text{C}$ и использовании активации процесса напыления путем ионной бомбардировкой, на поверхности образцов происходит гетерогенная реакция образования текстурированного покрытия TiN, а при температурах $\leq 250^{\circ}\text{C}$ конденсат состоит из двух слоев нижнего толщиной 1 мкм и верхнего нетекстурированного пористого слоя в виде порошка, который легко удаляется с поверхности. Это связывается с изменением условий протекания плазмохимических реакций, что приводит к образованию TiN не в результате гетерогенной реакции на поверхности, а в газовой среде, и последующему осаждению его на поверхности образца. Низкая эксплуатационная стойкость инструмента из стали P6M5 с покрытием TiN за счет окисления подтверждается и исследованиями. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследовали процесс окисления покрытия толщиной 5 мкм на воздухе при температурах 300-900 $^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч. При этом в покрытиях кроме TiN обнаружен монооксид титана. При нагреве выше 350 $^{\circ}\text{C}$ доля азота в TiN уменьшается, а доля кислорода, связанного с титаном, увеличивается. При 500 $^{\circ}\text{C}$ азот

практически полностью замещается кислородом. Аналогичный процесс наблюдается при увеличении времени отжига покрытия до 2,5 ч в муфельной печи на воздухе при температуре 375°C. Таким образом, установлено, что одной из причин недостаточной износостойкости и низкой адгезии покрытия может быть превращение TiN в его оксиды как во время нанесения покрытия (не соблюдения оптимального технологического процесса, получения разнотолщинного покрытия), так и на воздухе в условиях разогрева от процесса резания.

Повышение стойкости режущего инструмента с покрытием TiN возможно только при соблюдении строго оптимизированного технологического процесса. При этом температура нагрева инструмента с учетом адгезионных свойств должна находиться в диапазоне 200-700 °C.

Толщина покрытий из TiN зависит от расположения инструмента относительно испарителя в вакуумной камере. На торцевой и боковой поверхностях она может отличаться до пяти раз (это же относится и к задним, закрытым поверхностям). Толщина покрытия также зависит от геометрии поверхности изделия и условий его крепления к оснастке, что определяет разную температуру нагрева в различных зонах. При этом толщина покрытия может отличаться на одном и том же изделии на 50%. Отсутствие на отечественном оборудовании контроля толщины покрытия в процессе напыления предопределяет низкую воспроизводимость параметров процесса, что сказывается на качестве изделий.

Микротвердость покрытия из TiN зависит от его толщины и стабилизируется при толщине покрытия свыше 5 мкм, составляя 2,1·10³ МПа. На штамповых сталях с низкой температурой отпуска наблюдается разупрочнение основы при неоптимальной температуре ионной очистки и подогрева. В прилегающей зоне к покрытию микротвердость основы увеличивается примерно в два раза. Таким образом, по изменению микротвердости в различных зонах можно судить о термическом

воздействии на основу инструмента. Добиться отсутствия последнего на существующем оборудовании практически сложно.

Рентгеноструктурные и электронографические исследования показали, что основу покрытия составляет химическое соединение TiN. Микрорентгеноспектральные исследования выявили, что в состав покрытия входит также Ti в металлическом виде. Наносимое покрытие TiN имеет кристаллическую структуру, представляющую собой поликристалл с простой кубической решеткой. Исследования фазового состава покрытия показали его неоднородность. С увеличением толщины покрытия до 4 мкм процентное содержание Ti возрастает до 75 %, а при дальнейшем росте толщины покрытия содержание Ti постепенно уменьшается при одновременном увеличении содержания азота. Это объясняет значительное повышение микротвердости покрытия TiN на толщине 4,5-5 мкм. Исследование фазового состава подложки показало, что в слое, прилежащем к покрытию, происходит внедрение Ti на глубину 8-10 мкм. Наличие микрокапельной фазы Ti на поверхности инструмента требует не допускать контакта с атмосферой при высоких температурах, во избежание образования TiO₂, имеющего низкую стойкость в условиях резания. С целью уменьшения окисляемости покрытия, влияющей на стойкость и адгезионные свойства при резании, требуется контролировать время остывания инструмента в вакуумной камере. Выгрузка инструмента после напыления должна осуществляться после его остывания до температуры 100-200°C.

Начиная с 70-х годов покрытия на инструменте, как в России, так и за рубежом, состояли только из тугоплавких химических соединений типа TiN, TiC, TiCN, TiAlN, ZrC, HfN, HfC, CrN, Al₂O₃. Позднее в 80-90 гг. инструмент изготавливался с многослойными покрытиями, наносимыми чередующимися слоями из этих же материалов (в настоящее время изготавливается инструмент, имеющий до 12 различных слоев покрытий типа карбидов, нитридов и оксидов). Ресурс и эффективность этих

покрытий практически исчерпан. Известно, что данные тугоплавкие соединения имея кристаллические структуры, обеспечивают повышенную твердость с одновременно высокой хрупкостью (особенно для покрытий толщиной более 4-5 мкм). При создании новых упрочняющих технологий перспективой является возможность нанесения композиционных поликристаллических или аморфных покрытий, обладающих повышенной химической стойкостью, твердостью при высоких пластических свойствах, которые способны релаксировать эксплуатационные напряжения за счет пластичности покрытия.

С 1980-х годов, нитриды переходных металлов широко используются в качестве защитных покрытий для промышленного применения. Среди бинарных систем нитридов, нитрид титана (TiN) является наиболее широко используемым материалом в связи с характерными высокими показателями механических свойств и коррозионной стойкостью. В последнее десятилетие широкое применение получил титано-алюминиевый нитрид (TiAlN), применяемый с целью повышения твердости и стойкости лезвийного инструмента при высокоскоростной обработке. Кроме того присутствие алюминия приводит к повышению стойкости материала к окислению в интервале температур от 500 °С до 800 °С, в связи с формированием на поверхности плотного слоя оксида алюминия. К положительным эффектам совершенствования функциональных свойств материалов приводит добавление хрома или циркония с образованием тройной системы. Таким образом, переход от двухэлементных покрытий к более сложным за счет легирования соответствующими элементами нитридов переходных металлов является эффективным способом в значительной степени изменить свойства покрытий.

Следующим шагом в универсализации свойств получаемых нитридных материалов стало создание многослойных периодических систем, а также получение четырех и пятиэлементных покрытий, в которых, соответственно было 3 и 4 составляющих переходных металлов и азот, в

качестве компонента наполнения, стимулирующий сильные ковалентные связи.

В последние несколько лет получила развитие концепция высокоэнтропийных (или, называемых в ряде работ, просто – многоэлементных) сплавов. Привлекательную возможность формирования на их основе покрытий с целью совершенствования характеристик поверхности или применения их в качестве защитных пленок, препятствующих попаданию вредных примесей в приповерхностные слои изделия (искажение кристаллической решетки твердого раствора замещения связано с наличием разнородных атомов с разными радиусами).

В высокоэнтропийных сплавах в результате эффекта интенсивного перемешивания возрастает энтропийный вклад, что стабилизирует образование твердого раствора с простой структурой.

Кроме того значительные искажения решетки, вызванные замещением нескольких металлических элементов с различными атомными размерами, приводят к снижению скорости диффузии атомов и усиливает эффект образования и стабилизации твердого раствора, а также способствует (из-за существенных искажений) уменьшению скорости роста кристаллитов, тем самым вызывая образование наноразмерной и даже аморфной структуры. В результате высокой энтропии смешивания таких сплавов, деформации решетки и уменьшения диффузии в высокоэнтропийных сплавах происходит образование твердорастворных фаз с простой ГЦК или ОЦК структурой, а не двойные или тройные интерметаллические соединения.

Высокая энтропия многокомпонентных сплавов приводит к особым структурным состояниям, в частности к структурам с равномерно распределенными наноразмерными включениями или к аморфным структурам, и, таким образом, к уникальным функциональным свойствам: высокая твердость даже после отжига при температурах выше 1000°C , высокая термическая стабильность, гидрофобность,

сверхэластичность, повышенная устойчивость к износу, коррозии и окислению, высокая жесткость, прочность и ударная вязкость, а также хорошее сопротивление усталости в высокотемпературной водной среде.

Кроме того, высокие функциональные свойства продемонстрировали и соединения (нитриды, карбиды и оксиды) на их основе по сравнению с используемыми в настоящее время двойными или тройными соединениями.

Ионно-плазменное [2] напыление. Схема этого метода показана на рис.1. Главная его особенность по сравнению с методом катодного напыления состоит в том, что в промежутке между электродом 9 – мишенью (с нанесенным на нее напыляемым материалом) и подложкой 4 действует независимый, «дежурный» газовый разряд. Разряд имеет место между электродами 6 и 7, причем типа разряда – несамостоятельный дуговой. Для этого типа разряда характерны: наличие специального источника электронов в виде накаливаемого катода 6, низкие рабочие напряжения (десятки вольт) и большая плотность электронно-ионной плазмы. Подколпачное пространство, как и при катодном напылении, заполнено нейтральным газом, но при более низком давлении ($10^{-3} - 10^{-4}$ мм рт. ст.).

Процесс напыления состоит в следующем. На мишень относительно плазмы (практически – относительно заземленного анода 7) подается отрицательный потенциал (2–3 кВ), достаточный для возникновения аномального тлеющего разряда и интенсивной бомбардировки мишени положительными ионами плазмы. Выбиваемые атомы мишени попадают на подложку и осаждаются на ней. Таким образом, принципиальных различий между процессами катодного и ионно-плазменного напыления нет. Различаются лишь конструкции установок: их называют соответственно двух– и трех–электродными.

Начало и конец процесса напыления определяются подачей и отключением напряжения на мишени. Если предусмотреть механическую заслонку, то ее наличие позволяет реализовать важную дополнительную

возможность: если до начала напыления закрыть заслонку и подать потенциал на мишень, то будет иметь место ионная очистка мишени. Такая очистка полезна для повышения качества напыляемой пленки. Аналогичную очистку можно проводить на подложке, подавая на нее (до напыления пленки) отрицательный потенциал.

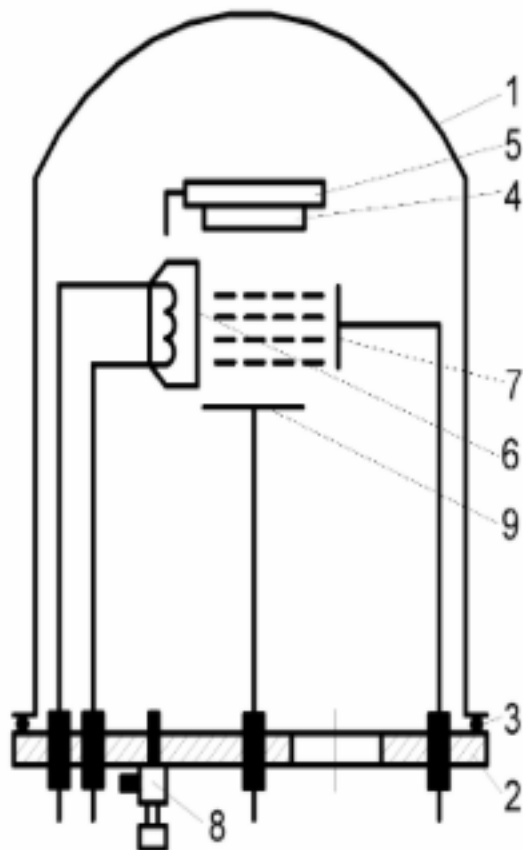


Рис.1. Схема установки ионно–плазменного напыления:

1-колпак, 2-опорная плита, 3-прокладка, 4-подложка, 5-держатель,
6-катод, 7-анод, 8-штуцер, 9-мишень

При напылении диэлектрических пленок возникает затруднение, связанное с накоплением на мишени положительного заряда, препятствующего дальнейшей ионной бомбардировке. Это затруднение преодолевается путем использования так называемого высокочастотного ионно-плазменного напыления. В этом случае на мишень наряду с

постоянным отрицательным напряжением подается переменное напряжение высокой частоты (около 15 МГц) с амплитудой, несколько превышающей постоянное напряжение. Тогда во время большей части периода результирующее напряжение отрицательно; при этом происходит обычный процесс распыления мишени и на ней накапливается положительный заряд. Однако во время небольшой части периода результирующее напряжение положительно; при этом мишень бомбардируется электронами из плазмы, т.е. распыления не происходит, но зато компенсируется накопленный положительный заряд.

Эффективность процесса характеризуется коэффициентом распыления числом выбитых атомов на каждый падающий ион. Распыленным атомам передается порядка 1 % энергии бомбардирующей частицы, тогда как около 75 % энергии расходуется на нагрев мишени (катода). Характер взаимодействия бомбардирующих ионов с поверхностью твердого тела определяется их энергией. При энергиях меньших 5 эВ, взаимодействие ограничивается физически и химически адсорбированными слоями, вызывая их десорбцию и обуславливая протекание различных химических реакций. При кинетических энергиях, превышающих энергию связи атомов в кристаллической решетке, бомбардировка вызывает разрушение приповерхностного слоя и выброс атомов в паровую фазу (распыление). Минимальная энергия ионов, приводящая к выбиванию атомов с поверхности, находится в интервале энергий от 15 до 30 эВ. При возрастании энергии бомбардирующих ионов свыше 100 эВ коэффициент распыления резко увеличивается и в области 5–10 кэВ выходит на насыщение. Дальнейшее повышение кинетической энергии свыше 100 кэВ приводит к снижению распыления, вызванному радиационными эффектами и внедрениями ионов в кристаллическую решетку. Энергия распыленных атомов значительно превышает кинетическую энергию испаренных атомов и составляет 0,1–100 эВ. Распыление сопровождается эмиссией вторичных

электронов, которые ускоряются в электрическом поле, вызывая дополнительную ионизацию.

Коэффициент распыления определяется энергией и направлением падения ионов, природой взаимодействующих материалов, кристаллографической структурой и атомным строением бомбардируемой поверхности. Влияние температурных условий незначительно. Распыление металлов в твердом и расплавленном состояниях практически не различается. Исключение составляет область температур, при которых переход атомов в паровую фазу путем испарения становится существенным и превышает распыление. Коэффициент распыления растет с увеличением массы и энергии падающих ионов, пока они не слишком глубоко проникают в бомбардируемый материал, а также возрастает примерно в два раза с увеличением угла падения до 70° , после чего вновь уменьшается. Вследствие ослабления связей на поверхности из-за прогрессирующего накопления повреждений с ростом дозы облучения наблюдается непропорционально быстрое увеличение коэффициента распыления с ростом дозы. Коэффициент распыления уменьшается с увеличением давления газа из-за обратного рассеяния.

При распылении подложка помещается вблизи катода, чтобы распыленные атомы осаждались на нее. Обычно в пленках, получаемых распылением, существуют сжимающие напряжения, тогда как в осажденных методом испарения пленках действуют растягивающие напряжения. Увеличение давления газа в камере может снизить напряжения в пленках, так как оно способствует их кристаллизации. Снижение напряжений благоприятно с точки зрения адгезии пленок, однако, с другой стороны, сжимающие напряжения препятствуют распространению трещин.

В установках с катодным распылением скорость роста покрытия имеет порядок 1 нм/с. Предельная скорость роста покрытия определяется возможностями теплосъема с мишени. Недостатками данного метода яв-

ляются нерегулируемость и недостаточно высокие энергии распыленных атомов, низкая степень ионизации осаждаемых потоков (не более 1 %).

1.1 Магнетронное распыление

Магнетронные распылительные системы являются усовершенствованными диодными системами и отличаются от них наличием в прикатодной области электрического и дугообразного магнитного полей, направленных перпендикулярно друг другу.

Прежде чем рассматривать магнетронные распылительные системы, ознакомимся с законами движения заряженных частиц в скрещенных (направленных под углом друг к другу) электрическом и магнитном полях. Рассмотрим простейший случай, когда эти поля однородны и перпендикулярны друг другу (рис. 2): электрическое E по вертикальной оси, а магнитное B перпендикулярно плоскости рисунка; время t отсчитывается по горизонтальной оси.

Пусть в некоторый начальный момент времени заряженная частица (электрон) находится в точке 0 и ее скорость равна нулю. Под действием электрического поля электрон начинает ускоряться вдоль оси E . По мере увеличения скорости, сила, действующая со стороны магнитного поля, будет возрастать, так как она пропорциональна скорости, и движущийся электрон начнет отклоняться в сторону от оси E .

Постепенный поворот траектории приведет к тому, что электрон, начиная с некоторого момента времени t_1 , которому соответствует точка 1, начнет двигаться к горизонтальной оси t . На участке траектории от точки 1 к точке 2 скорость электрона из-за торможения в электрическом поле уменьшается и обращается в нуль, когда он в момент времени t_2 достигает горизонтальной оси – точка 2. Затем снова начинается процесс ускорения, сменяющийся фазой торможения и отклонением траектории от точки 3 до точки 4 и т.д.

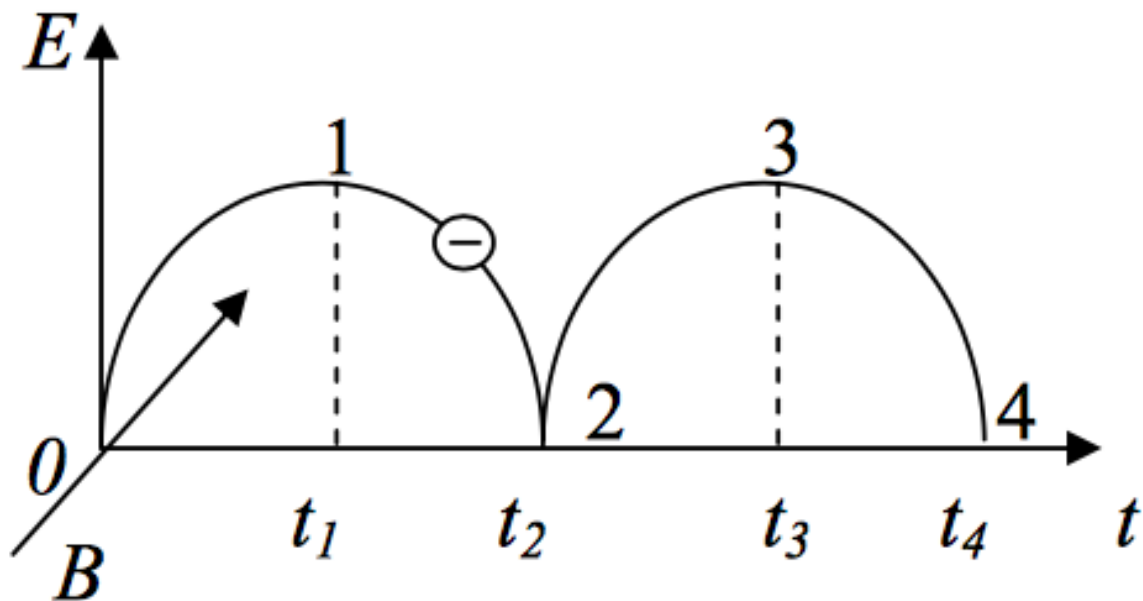


Рис. 2. Траектория движения электрона в перпендикулярных электрическом и магнитном полях.

Таким образом, траектория электрона состоит из периодически повторяющихся одинаковых фаз. Такая арочно-подобная траектория называется циклоидой.

Рассмотрим влияние скрещенных $E \times B$ полей на процесс распыления. Напомним, что в диодной системе разряд поддерживается вторичными электронами, эмитируемыми с поверхности катода под действием бомбардировки. В этом случае электроны, покидая катод, ускоряются перпендикулярно ему электрическим полем и, пройдя положительный столб разряда, попадают на анод и захватываются им.

Если перпендикулярно электрическому полю наложить параллельно катоду магнитное поле, то траектории электронов будут представлять собой циклоиды (рис. 3). Электроны, эмитируемые катодом, не смогут тогда двигаться к аноду в перпендикулярном направлении, так как оказываются в своеобразной ловушке, создаваемой магнитным полем. Они будут перемещаться над поверхностью катода до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа и, они не

потеряют свою энергию. Большая часть энергии электронов расходуется на ионизацию в непосредственной близости от поверхности катода, где создается высокая концентрация положительных ионов.

Бомбардируя поверхность катода, эти ионы осуществляют его распыление. За счет локализации плазмы у поверхности катода достигается высокая плотность ионного тока (на два порядка выше, чем в обычных диодных системах) и большая удельная мощность, рассеиваемая на мишени. Увеличение скорости распыления с одновременным снижением рабочего давления позволяет значительно снизить загрязнения пленок посторонними включениями. Локализация электронов вблизи мишени предотвращает бомбардировку ими подложек, что снижает температуру и радиационные дефекты в создаваемых структурах. Главными достоинствами магнетронных распылительных систем являются относительно высокие скорости осаждения и возможность получения равномерных по толщине пленок на подложках большой площади.

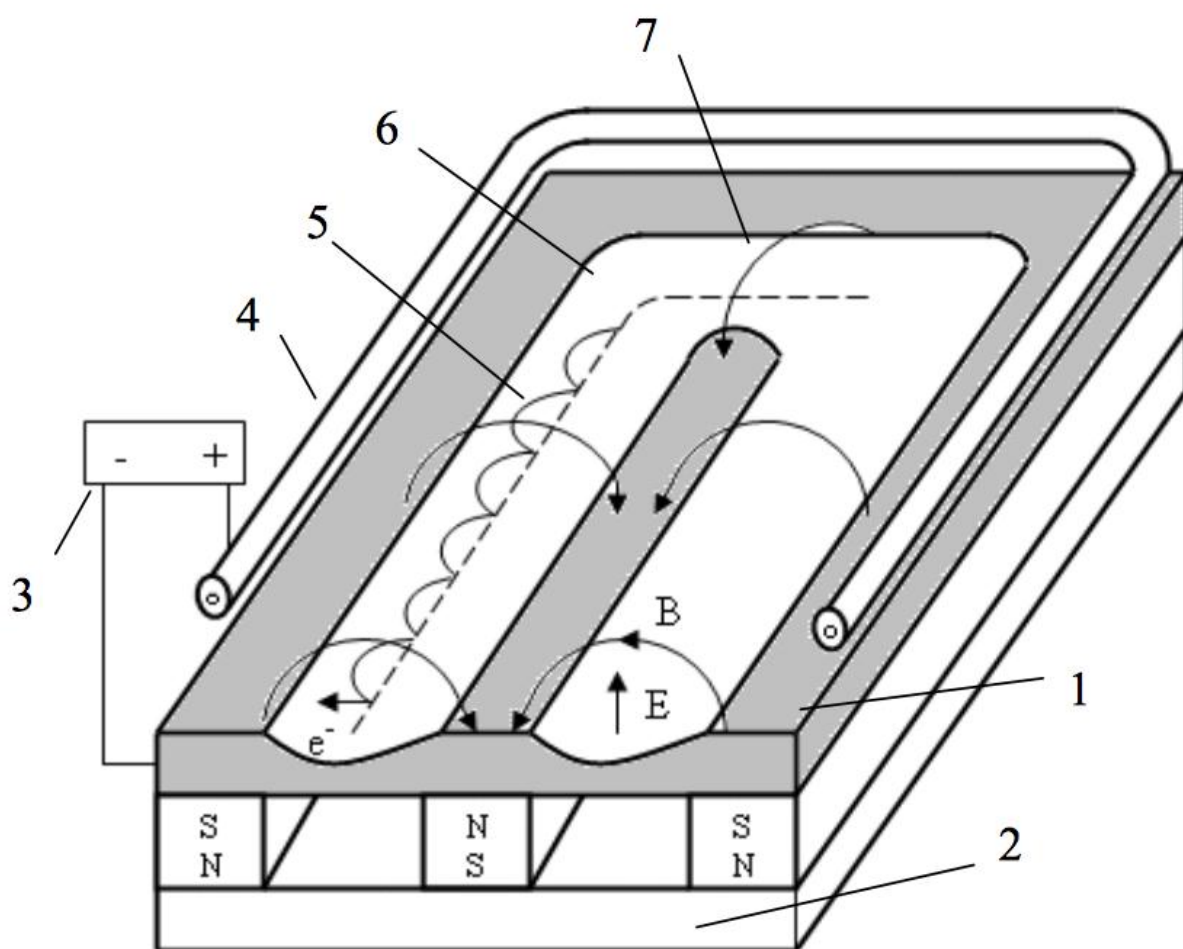


Рис. 3. Схема магнетронной распылительной системы с плоским катодом:
 1 – катод-мишень, 2 – магнитная система, 3 – источник питания, 4 – анод,
 5 – траектория движения электронов, 6 – зона распыления,
 7 – силовая линия магнитного поля

Рабочие параметры магнетронных распылительных систем приведены в табл. 1.

Магнетронные распылительные системы можно разделить на несколько типов, в зависимости от вида мишени (планарные, цилиндрические, конические), степени ионного воздействия на подложку (сбалансированные и несбалансированные), магнитной системы (стационарной или перемещаемой) и источника питания (постоянным, импульсным, переменным или высокочастотным током).

Конструкция плоского (планарного) магнетрона, представленного на рис. 3, состоит из следующих основных частей: катода, магнитной системы,

анода. Катод 1 охлаждается проточной водой (на рисунке система охлаждения не показана). Напряжение, подаваемое на катод, равняется 300–800 В.

Под катодом располагается магнитная система 2, состоящая из постоянных магнитов, закрепленных на магнитопроводе, изготовленном из магнитомягкого материала. Магнитная система создает над поверхностью катода магнитное поле 7 (порядка 300–600 Гс). Составляющая этого поля параллельна плоскости катода. Анод 4 расположен над катодом и обеспечивает создание электрического поля, составляющая которого перпендикулярна плоскости катода.

Параметры процесса нанесения покрытий методом магнетронного распыления. Таблица 1

| | |
|--|------------------------|
| Давление, Па | $10^{-2}-1$ |
| Напряжение на мишени, В | 300–700 |
| Удельная мощность, Вт/см ² | ~100 |
| Плотность ионного тока, mA/см ² | 200 |
| Расстояние до подложки, см | 5–20 |
| Скорость осаждения, нм/мин | До 3600 |
| Степень использования материала мишени, % | До 80 |
| Однородность толщины нанесенной пленки, % | $\leq \pm 1.2$ [36] |
| Площадь подложек, м ² | До 3.2×6 [37] |

Из всех видов процесса распыления магнетронное получило наибольшее распространение. Несмотря на прогресс, который был достигнут в развитии магнетронных распылительных систем за время, прошедшее со времени их изобретения, до сих пор существует ряд проблем,

которые необходимо решать для повышения эффективности этого оборудования и снижения стоимости продуктов, получаемых в результате его использования. Основные проблемы магнетронного распыления и возможные пути их решения будут рассмотрены ниже.

В случае, когда необходимо наносить диэлектрические пленки, часто применяется высокочастотное магнетронное распыление. Ранее предполагалось, что распыляемый материал обладает хорошей электропроводностью. При этом ударяющийся о катод ион рабочего газа нейтрализуется на нем и возвращается в вакуумный объем рабочей камеры.

Если же распыляемый материал диэлектрик, то положительные ионы не нейтрализуются и за короткий промежуток времени после подачи отрицательного потенциала покрывают слоем мишень, создавая на ее поверхности положительный заряд. Поле этого заряда компенсирует первоначальное поле катода, находящегося под отрицательным потенциалом, и дальнейшее распыление становится невозможным, так как ионы из разряда не притягиваются к мишени. Поэтому диэлектрические мишени не могут распыляться в постоянном электрическом поле. Для того чтобы обеспечить распыление диэлектрической мишени, приходится нейтрализовать положительный заряд на ее поверхности подачей высокочастотного переменного потенциала. При этом в системе магнетронного распыления происходят следующие процессы.

Так как в плазме положительного столба 4 содержатся равные количества ионов и электронов, при переменной поляризации мишени во время отрицательного полупериода (рис. 4, а) она притягивает ионы. Ускоренные ионы бомбардируют и распыляют диэлектрическую мишень, одновременно передавая ей свой заряд. При этом мишень накапливает положительный заряд, и интенсивность распыления начинает снижаться.

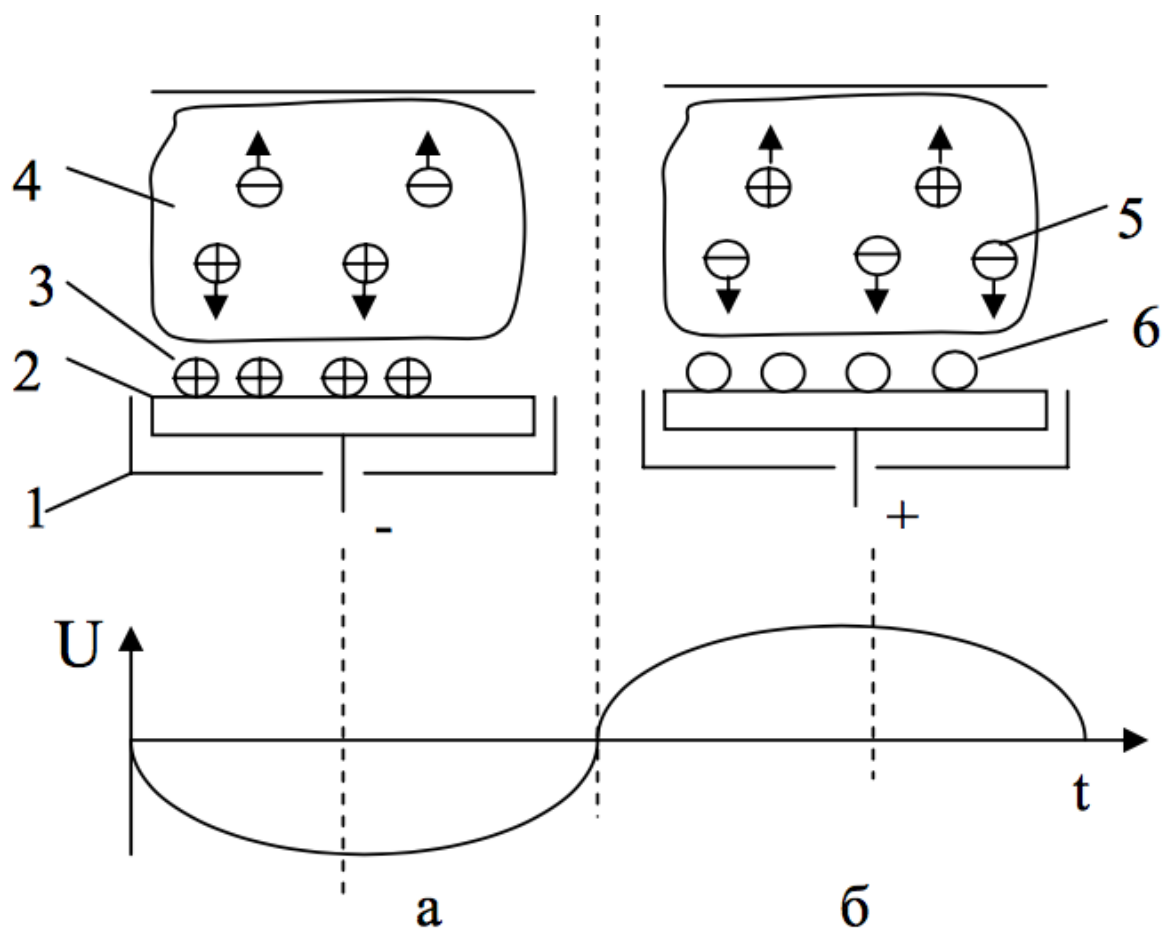


Рис. 4. Схемы высокочастотного магнетронного распыления при отрицательном (а) и положительном (б) полупериодах напряжения: 1 – экран, 2 – катод, 3 – ионы, 4 – плазма, 5 – электроны, 6 – атомы

Во время положительного полупериода (рис. 4, б) мишень притягивает электроны 5, которые нейтрализуют заряд ионов, превращая их в атомы 6. В следующие отрицательные и положительные полупериоды процессы повторяются. Давление газа в камере при высокочастотном распылении может быть ниже, чем в системе планарного диодного распыления из-за гораздо меньших потерь электронов в плазме и повышения эффективности ионизации атомов вследствие осцилляции электронов.

В промышленных установках ВЧ распыление ведется на единственной разрешенной частоте 13.56 МГц, которая находится в

диапазоне радиосвязи. Поэтому иногда ВЧ распыление называют радиочастотным.

В отличие от разряда на постоянном токе в данном случае электроны не достигают анода, поскольку оба электрода находятся под отрицательным потенциалом относительно плазмы.

Для нанесения пленок химических соединений (оксидов, нитридов) применяют реактивное магнетронное распыление. Требуемое химическое соединение получают, подбирая материал распыляемой мишени и рабочий газ. В данном методе в рабочую камеру в процессе распыления вводят определенное количество реактивных (химически активных) газов. Для нанесения пленок оксидов и нитридов в рабочий газ (аргон) добавляют соответственно кислород и азот.

Недостаток реактивного магнетронного распыления – это осаждение соединений на катоде, что существенно уменьшает скорость роста пленки. Так как условия реакции при нанесении диэлектрических пленок существенно зависят от постоянства в рабочем газе процентного содержания напускаемого реактивного газа, необходимо строго следить за его подачей. Для контроля за напуском газов в рабочую камеру используются электронные газовые натекатели.

1.2 Вакуумно-дуговое распыление

Вакуумно-дуговое распыление - это физический метод нанесения покрытий в вакууме, путём конденсации на подложку материала из плазменных потоков, генерируемых на катоде-мишени в катодном пятне вакуумной дуги сильноточного низковольтного разряда, развивающегося исключительно в парах материала электрода. Известны несколько названий этого метода: катодно-дуговое осаждение или Arc-PVD, метод КИБ - катодно-ионной бомбардировки или метод конденсации вещества из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности.

Исследования и разработки вакуумно-дугового метода и оборудования с целью использования в промышленности были начаты в Харьковском физико-техническом институте (ХФТИ) в конце 60-х годов XX века и успешно продолжают в настоящее время. Была разработана и запатентована установка «Булат». С конца 70-х годов началось интенсивное международное сотрудничество в направлении развития этой технологии на Западе.

Для протекания процесса вакуумно-дугового распыления необходимо возникновение так называемого вакуумно-дугового разряда.

Особенностью этого вида разряда является то, что для его существования нет необходимости в рабочем газе. Этот разряд существует в вакууме и продуктах эрозии одного из электродов, в частности катода для катодной формы дуги. Вакуумная дуга характеризуется низким напряжением горения разряда (10 – 40 В) и большой плотностью тока плазмы у поверхности катода.

Генератором плазмы в вакуумно-дуговом разряде является ярко светящееся катодное пятно на поверхности катода, в котором сконцентрирована практически вся энергия разряда и в котором происходят основные процессы: испарение материала катода, ионизация, превращение в плазму и ускорение ионов. Визуально, катодные пятна находятся в

постоянном движении, но это движение связано с погасанием одних пятен и возникновением новых в непосредственной близости от старых.

Катодное пятно обладает внутренней структурой, а именно, оно состоит из отдельных ячеек. Необходимо отметить, что плотность тока в катодном пятне вакуумной дуги порядка 10^7 А/см². Каждое элементарное катодное пятно переносит вполне определенный ток, по мере увеличения тока дуги увеличивается количество катодных пятен.

Экспериментально установлен минимальный пороговый ток существования дугового разряда i_0 , который соответствует току, приходящемуся на одно катодное пятно. Для $Vi \approx 4A$; $Zn \approx 10A$; $Pb \approx 8A$; $Al \approx 25A$; $Cu \approx 100A$; $Ag, Fe \approx 60-100A$; $Cr \approx 70A$; $C \approx 200A$; $Mo \approx 150A$; $W \approx 300A$. В общем случае

$$i_0 \approx T_{кип} \sqrt{\chi}, \quad (1)$$

где $T_{кип}$ - температура кипения материала катода, χ - теплопроводность.

Важной характеристикой вакуумно-дугового разряда является коэффициент эрозии материала катода μ , который измеряется в г/Кл

$$\mu = \frac{m}{Q} = \frac{m}{It}, \quad (2)$$

где m - масса испаренного материала катода, Q - величина заряда, I - ток дугового разряда, t - время существования дугового разряда.

Основными преимуществами вакуумно-дуговых систем получения покрытий является высокая степень ионизации продуктов эрозии материала катода, что позволяет осуществлять электростатическое ускорение ионов плазмы, а также управлять плазменным потоком с использованием магнитного поля. Кроме того, такие системы в наибольшей степени пригодны для реактивных методов получения твердых покрытий, обладающих высокой твердостью и стойкостью к истиранию.

Преимуществом импульсных систем является возможность получения плазмы большей плотности, по сравнению с устройствами непрерывного действия, а также возможность ускорения плазменного потока за счет больших токов разряда. Кроме того, импульсный режим работы позволяет дозировать тепловую нагрузку на подложке для поддержания температурного режима.

Общим недостатком вакуумно-дуговых устройств является большое количество макрочастиц в продуктах эрозии катода, что ухудшает свойства получаемых покрытий. Для устранения этого недостатка используют различные устройства очистки плазменного потока от макрочастиц, основанные на электромагнитном разделении заряженных и незаряженных частиц.

ГЛАВА 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Получение образцов

Образцы были получены вакуумно-дуговым методом на модернизированной установке «Булат-6».

Схема технологического комплекса синтеза покрытий на базе вакуумно-дугового разряда представлена на рисунке 5.

Технологический комплекс создан на базе вакуумной камеры 7. Заземленные металлические стенки вакуумной камеры служили одновременно анодом вакуумно-дуговой разрядной системы. Отрицательный потенциал от источника питания дугового разряда подавался на катод 4, который был выполнен из материала, требуемого для синтеза покрытия. Напуск рабочего газа через газотранспортную линию 5 осуществлялся при помощи натекательной системы 1.

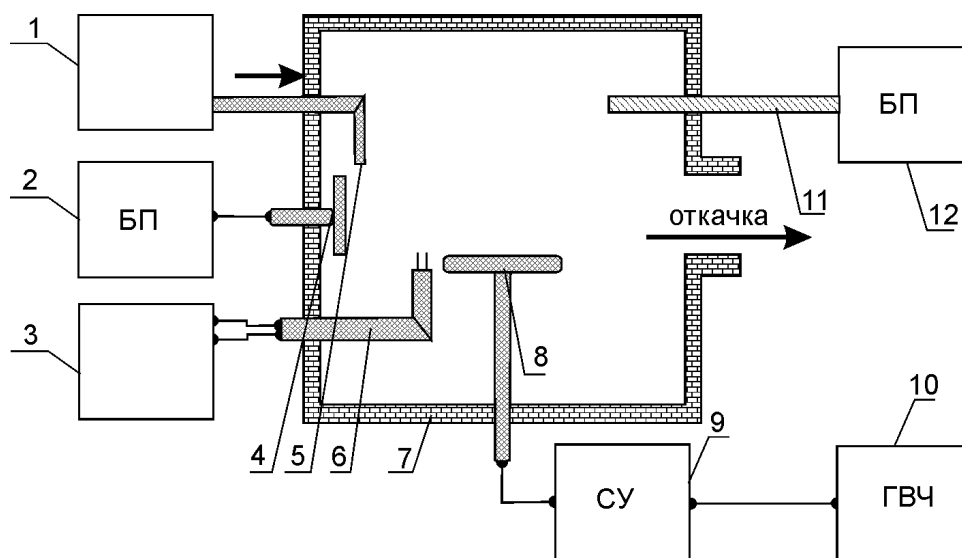


Рис. 5. Схема технологической системы синтеза покрытий на базе вакуумно-дугового разряда:

3 – устройство напуска рабочего газа; 2, 12 – источники питания дугового и искрового разрядов соответственно; 3 – зондовый измерительный

комплекс; 4 – катод вакуумно-дугового разряда; 5 – газопровод напуск нейтрального газа; 6 – подвижный двойной зонд; 7 – вакуумная камера; 8 – подложка для закрепления образцов; 9 – устройство согласования ВЧ генератора и плазменной нагрузки; 10 – ВЧ генератор; 11 – кварцевая трубка искрового разрядника для диссоциации молекул рабочего газа

Для дополнительной химической активации молекулярных газов при подаче в вакуумную камеру существовала возможность пропускать газ через цилиндрическую кварцевую разрядную камеру 11, в которой с помощью генератора 12 генерируются периодически повторяющиеся искровые разряды. При этом искровой разряд, создаваемый по оси протяженной цилиндрической разрядной камеры, порождает расходящуюся цилиндрически-симметричную ударную волну. После отражения расходящейся ударной волны от стенок разрядной трубки образуется сходящаяся ударная волна, а в момент фокусировки волны происходит ее распад. В момент фокусировки энергия волны сжимает и нагревает газ по оси разрядной камеры, в результате чего происходит диссоциация молекулярного газа. Более того, во время этого процесса, также происходит принудительное разрушение токового канала искрового разряда. После диссоциации молекулярного газа атомарный газ, вылетая из разрядной трубки, адиабатически расширяется в технологическом объеме без рекомбинации. Путем повторения такого циклического воздействия на поток молекулярного азота расходяще-сходящимися цилиндрическими ударными волнами создавались управляемые потоки атомарного газа в процессе синтеза покрытия. Изделия располагались на подвижной подложке 8, ВЧ напряжение на подложку 8 подавалось через согласующее устройство 9 от ВЧ генератора 10.

В отличие от приведённой схемы, в данной работе осаждение осуществлялось с использованием аналогичной установки, оборудованной двумя источниками (Mo и Cr) при непрерывном вращении закрепленных образцов со скоростью 8 об./мин. При осаждении в течение 60 мин

получали покрытие с общим числом слоев 960 (или 480 бислойных периодов) и общей толщиной около 9 мкм. В процессе осаждения на подложки подавался постоянный отрицательный потенциал величиной $U_S = 20, 40, 150, 300$ В. Давление рабочей атмосферы (азота) при осаждении составляло $P_N = (7...30) \times 10^{-4}$ Торр, скорость осаждения при этом достигала 3 нм/с.

2.2 Методики исследования

Фазово-структурный анализ проводился методом рентгеновской дифрактометрии в излучении $\text{Cu-K}\alpha$. Разделение профилей на составляющие осуществлялось с использованием пакета программ «New_Profile».

Твердость измерялась методом микроиндентирования с алмазной пирамидкой Виккерса в качестве индентора при нагрузках 25, 50 и 100 г. Исследование производилось на приборе DM-8 фирмы Affri.

Определение адгезионной и когезионной прочности, стойкости к царапанию и выяснение механизма разрушения покрытий выполнялось с применением скретч-тестера Revetest (CSM Instruments). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины при линейно возрастающей нагрузке. Одновременно с нагружением регистрировались интенсивность сигналов акустической эмиссии (АЭ), коэффициент трения, глубина проникновения индентора и величина нормальной нагрузки на него. Для получения статистически достоверных результатов на поверхности каждого образца с покрытием наносили три царапины. При испытаниях нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н со скоростью 6,91 Н/мин, скорость перемещения индентора составляла 1 мм/мин, длина царапины -10 мм, частота дискретности сигнала акустической эмиссии -60 Гц, мощность сигнала акустической эмиссии -9 дБ. Морфология поверхности, фрактограммы излома и дорожки трения исследовались на растровом электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450. Элементный состав покрытий анализировался по спектрам характеристического рентгеновского излучения, полученным на встроенном в микроскоп энергодисперсионном спектрометре рентгеновского излучения системы PEGASUS (EDAX).

Структура и элементный состав образцов определялись с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D.

Блок-схема с указанием основных узлов микроскопа приведена на рисунке 6.

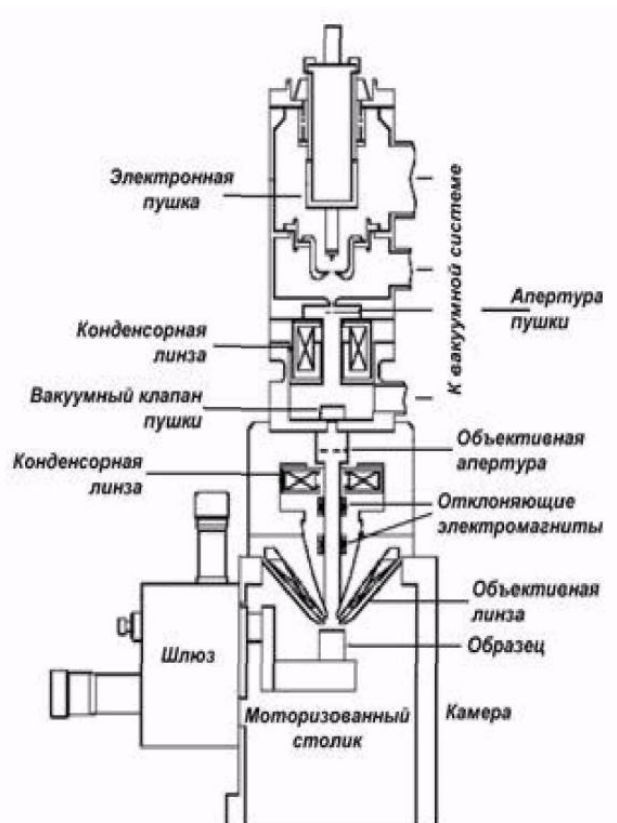


Рис. 6. Блок-схема растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200

3D

Современные электронные микроскопы представляют собой сложное аналитическое оборудование, совмещающее в себе функции микроскопа и различных спектрометров, позволяющее анализировать практически все виды сигналов, возникающие при взаимодействии электронного пучка с исследуемым веществом. Растровый ионно-электронный микроскоп Quanta 200 3D с электроннолучевой колонной оснащен вольфрамовым катодом. Ускоряющее напряжение микроскопа составляет от 200 эВ до 30 кВ, разрешение (при оптимальном WD) 3.5 нм при 35 кВ; 3.5 нм при 30 кВ в

режиме естественной среды; < 15 нм при 1 кВ в режиме низкого вакуума. Система микроскопа оснащена 5-и осевым моторизованным столиком 50x50x25 мм, газовыми инжекционными системами для напыления проводников и диэлектриков, а также для травления образцов. Прибор идеален для анализа внутреннего строения объектов. Данный микроскоп позволяет производить измерение размера объектов, на изображении, выведенном на экран монитора, полученном с использованием детекторов вторичных, обратно рассеянных электронов (цифровая камера Digiview II высокого разрешения с высокочувствительной матрицей), внутрилинзового детектора и детекторов, работающих в режиме низкого вакуума. Данный прибор оснащен интегрированной системой Pegasus 2000 для рентгеноспектрального микроанализа (рентгеновский детектор Sapphire со сверх ультратонким окном – диапазон элементов В-U, разрешение по (Ка Mn) лучше 132 эВ.

Изображение поверхности покрытий получают с использованием детектора вторичных электронов, который обладает наибольшим латеральным разрешением (до 3.5 нм). Съемку изображений проводят в режимах высокого и низкого вакуума. В режиме низкого вакуума камеру микроскопа продувают парами воды, так, чтобы рабочее давление в камере составило 100-120 Па. Это обеспечивает хороший отток избыточного отрицательного заряда с образца. Фазовый контраст получают при помощи детектора обратнорассеянных электронов.

Исследование элементного состава образцов проводят методом анализа спектров характеристического рентгеновского излучения, генерируемых электронным пучком в растровом электронном микроскопе. Спектры снимают с помощью энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX, установленного в микроскопе. Разрешение по энергии данного метода составляет 120 эВ, а по концентрации до 0.1% для Ar и более тяжелых элементов, порядка 0.5% для С, N и О. Съемку спектров проводят при

одинаковых условиях, при которых были проведены съемки спектров от эталонов, а именно: уровень сигнала составляет порядка 3000-3500 импульсов в секунду, мертвое время детектора составляет 30-40%. Расчет содержания элементов в исследуемом материале проводят с помощью программы, прилагаемой вместе с растровым электронным микроскопом.

Исследование фазового состава проводят методом рентгеновской дифракции на дифрактометрах Rigaku Ultima IV и Rigaku SmartLAB.

Основные области применения дифрактометра Rigaku Ultima IV: идентификация фаз, размер кристаллитов, степень кристаллизации, остаточные напряжения, функция радиального распределения, ориентация и структура тонких пленок, распределение размеров наночастиц и пор, одновременный рентгеноструктурный и калориметрический анализ, фазовый анализ, количественный фазовый анализ, определение областей когерентного рассеяния и микронапряжений, текстурный анализ. Особенности дифрактометра серии Ultima IV: радиус гониометра 185 мм на выходной пучок, щели переменной ширины; Θ/Θ гониометр вертикального типа для всех трех конфигураций; высокоскоростной рентгеновский детектор D/teX Ultra; многофункциональная приставка для анализа текстур и остаточных напряжений с поворотными столиками / Multi purpose attachment MPA-IV $\chi(\text{kai})$ - $\varphi(\text{phi})$ - Z stage. Автосменщик образцов (10 кювет); программное обеспечение (качественный и количественный фазовый анализ, база данных дифрактограмм ICDD PDF-2, анализ кристалличности, анализ остаточных напряжений, построение прямых и обратных полюсных фигур, функция распределения ориентировок); источник излучения (максимальная мощность – 3 кВт, напряжение на трубке - 20-60 кВ, ток трубки - 2-60 мА, материал анода трубки – Cu , размер фокуса - 0.4x12 мм).

Метод сканирования - независимое сканирование каждой оси Θ_s или Θ_d ; режим сканирования со связанными осями Θ_s/Θ_d . Радиус гониометра – 185 мм; диапазон углов сканирования в режиме связанных осей Θ_s/Θ_d от -

30 до +1620(2 Θ); оси Θ_s от -1.50 до +810, оси Θ_d от -950 до +1200; шаг сканирования для оси Θ_s или Θ_d 0.0001 - 60; в режиме связанных осей 0.0002 - 120(2 Θ). Скорость сканирования в режиме связанных осей Θ_s/Θ_d 0.020~1000 (2 Θ), независимо каждой оси 0.010~500; скорость позиционирования 5000/мин (2 Θ).

Для уточнения профиля экспериментальных рентгенограмм используют программный пакет PDXL RIGAKU. Вычитание фона производят методом Сонневельда – Виссера, сглаживание экспериментального профиля методом Савицкого – Голая, разделение компонент $k_{\alpha 1}$ и $k_{\alpha 2}$ методом Рачингера. Для описания дифракционных максимумов используют суперпозицию функции Гаусса и функции Лоренца.

Аппроксимация каждого из рефлексов на дифрактограммах исследуемых образцов функцией псевдо – Войгта позволяет точно определить положение рефлексов с учетом смещения, вызванного перекрытием рефлексов, на половине максимума интенсивности (FWHM) и интенсивность.

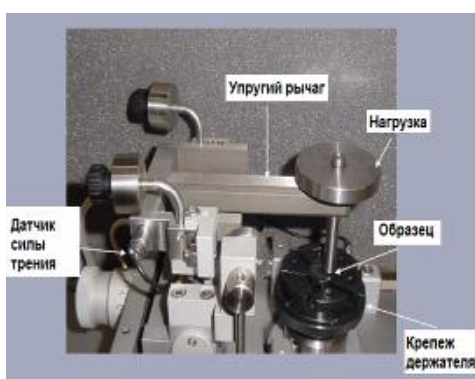
Исследование фазового состава покрытий в режиме параллельного пучка проводилось на дифрактометре Rigaku SmartLab.

Исследование износостойкости покрытий проводилось методами трибометрии с помощью автоматизированной машины трения (Tribometer CSM Instruments).

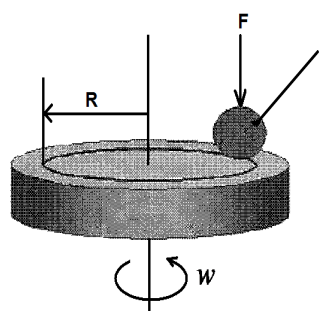
Tribometer CSM Instruments обеспечивает сверхвысокую точность при измерении усилий воздействия. Трибометр имеет характерную особенность, заключающуюся в том, что при достижении заранее установленной пороговой величины коэффициента трения либо при определенном количестве циклов, происходит автоматическая приостановка эксперимента. Трибометр оснащен датчиком измерения глубины для отображения информации о глубине в реальном масштабе времени, что очень важно для изучения параметров износа материалов в зависимости от

времени. Глубину проникновения штифта или шарика в образец отслеживают в постоянном режиме при проведении испытаний с помощью трибометра. Вертикальное перемещение рычага прибора при проведении испытаний непосредственно связано с глубиной износа места контакта. Прибор производит измерение коэффициента трения как при перемещении вперед, так и назад фазы рабочего хода, а программное обеспечение производит обработку и обобщение данных по частоте Герца, по статическим параметрам и скорости износа образца. Диапазон нагрузок трибометра составляет до 60 Н, разрешение по нагрузке - 30 мН, макс. сила трения - 20 Н, скорость вращения – 0.3-500 об/мин, максимальный испыт. радиус – 30 мм.

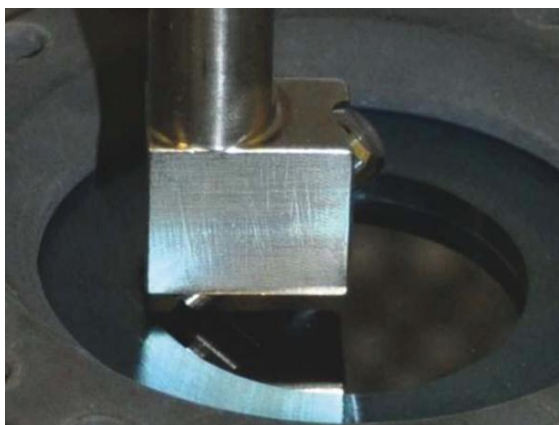
Образец устанавливался в держателе, перпендикулярно плоскости образца закреплялся стержень, на конце которого находится контртело (шарик) (рисунок 7). С помощью регулировки датчика перемещения выбирался радиус кривизны износа, еще один датчик компенсирует силу трения и позволяет установить значение коэффициента трения в определенный момент времени.



а)



б)



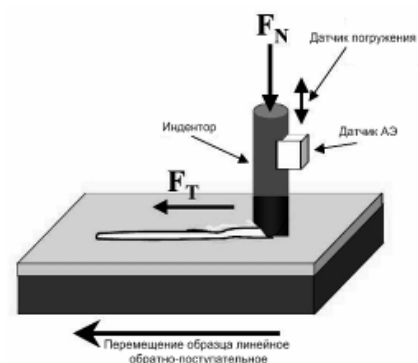
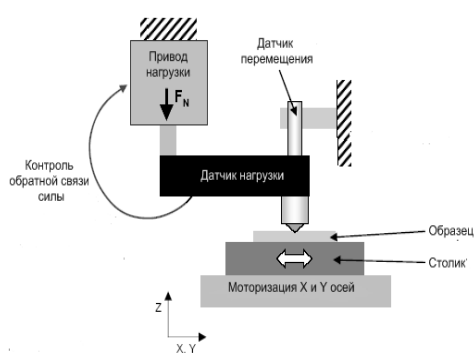
в)

Рис. 7. Автоматизированная машина трения Tribometer CSM Instruments: а) устройство, б) стандартная схема испытания «шарик-диск», R - радиус кривизны износа; r - радиус, в) титановый штифт в держателе

Подготовка к испытанию включает: калибровку скорости и вращения мотора, калибровку тангенциального смещения датчика, калибровку радиуса; установку параметров испытания с помощью специального программного обеспечения (программа Instrum X for Tribometer) (частота опроса датчика, данные об окружающей среде, величина нагрузки, линейная скорость, длина пробега в метрах или количество циклов, информация о подложке, информация о контр теле.

Исследование адгезионной прочности аморфных композиционных покрытий проводят методами склерометрии с помощью скретч-тестера «РЕВТЕСТ» CSM Instruments. Скретч-тестер (рисунок 8) со встроенным оптическим микроскопом предназначен для наномеханических испытаний, изучения свойств поверхности тонких пленок и покрытий, таких как адгезия, хрупкость, деформация, отслаивание путем испытания царапаньем. Технические характеристики: нагрузка в диапазоне от 0.5 до 200 Н (разрешение по нагрузке 3 мН), максимальная сила трения - 200 Н (разрешение по трению 3 мН), максимальная длина царапины - 70 мм, скорость скрайбирования (изнашивания) в диапазоне от 0.4 до 600 мм/мин, максимальная глубина проникновения индентора - 1 мм (разрешение по

глубине 1.5 нм), увеличение микроскопа - 200х, 800х. Прибор оборудован цифровой видеокамерой.



а)

б)

в)

Рисунок 8 Скретч-тестер РЕВТЕСТ: а) внешний вид, б) устройство, в) схема испытания на приборе РЕВТЕСТ

Склерометрическая головка скретч-тестера включает устройство для измерения нормальной и касательной нагрузки на индентор (алмазную пирамиду типа «Роквелла») при царапании, устройство для измерения величины нормального перемещения индентора, устройство подъема-опускания головки, устройство подъема-опускания индентора, привод перемещения индентора в касательном направлении. Нагружение индентора обеспечивается пружиной, сдвливаемой винтовым механизмом. При этом пружина давит на индентор через динамометрическое полукольцо с тензодатчиком для измерения нагрузки, приложенной на индентор. Нагруженный индентор опускается и внедряется в поверхность. Перемещение и скорость внедрения индентора измеряются индуктивным датчиком. Измерение силы сопротивления царапанию производится с помощью тензодатчиков.

Метод склерометрических испытаний (царапания) основан на непрерывном нагружении материала, его деформировании в упругой и упругопластической областях до предельного состояния и последующем разрушении путем горизонтального перемещения индентора,

предварительно внедренного на определенную глубину. Методика позволяет изменять нагрузку на индентор и регулировать скорость склерометрирования (царапания).

Образец устанавливают на столик, перпендикулярно плоскости образца закрепляют алмазный сферический индентор типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм.

Подготовка к испытанию включает: калибровку датчика силы трения, калибровку датчика нормальной силы, калибровку датчика глубины; установку параметров испытания с помощью специального программного обеспечения (программа Scratch Software) (описание образца, тип индентора, радиус закругления; тип скретч-теста; типы и установки нагрузки скретч-теста, параметры скретч-теста, частота дискретизации сигнала, оптический анализ, величина акустической эмиссии). Для получения достоверных результатов, проводят нанесение пяти царапин на каждый образец.

В ходе перемещения индентора с заданной скоростью и с непрерывно увеличивающейся нагрузкой, проходит запись на компьютер с помощью программного обеспечения Scratch Software показаний нескольких датчиков, а именно: силы нагружения, интенсивности акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины царапины. Данные сохраняются на жестком диске управляющего компьютера. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксируется после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по анализу формы кривых «свойство-нагрузка», по изменению одного из пяти параметров: акустическая эмиссия, сила трения, коэффициент трения, глубина проникновения индентора и остаточная глубина царапины.

Таким образом, определяют какая минимальная (критическая) нагрузка (L_c) приводит к разрушению покрытия. Совокупность различных

параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки.

Однако, несмотря на то, что значение критической нагрузки часто используют для определения поведения покрытия, достаточно нелегко идентифицировать полное разрушение покрытия по изменению коэффициента трения. Поэтому след деформирования покрытия алмазным индентором дополнительно исследуют с помощью встроенного оптического микроскопа и растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D, оснащенного интегрированной системой Pegasus 2000 для микроанализа.

ГЛАВА 3. Результаты

На рис. 9 показаны данные анализа элементного состава покрытия в зависимости от давления азота P_N и подаваемого отрицательного потенциала U_S . Содержание азота (легкого элемента внедрения) в определяющей мере зависит от величины P_N при осаждении (см. рис. 9,а). Влияние U_S менее существенно (см. рис. 9,б), оно проявляется в относительном уменьшении атомной концентрации азота при больших U_S (см. рис. 9,б, кривая 1).

Причиной такого уменьшения может быть селективное вторичное распыление с поверхности роста. Отметим, что усиление связи между осаждаемым металлом и атмосферным азотом при высоком давлении P_N приводит к стабилизации состава покрытия до существенно больших значений U_S (см. рис. 9,б, кривая 2), при этом рост U_S сопровождается повышением однородности покрытия вследствие уменьшения капельной составляющей в нем (рис. 10).

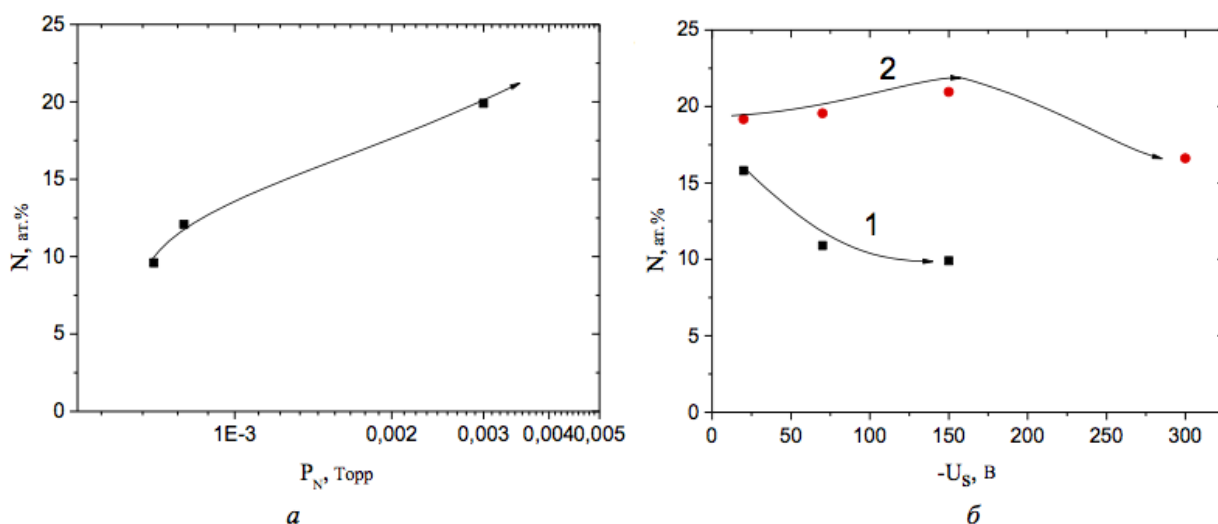
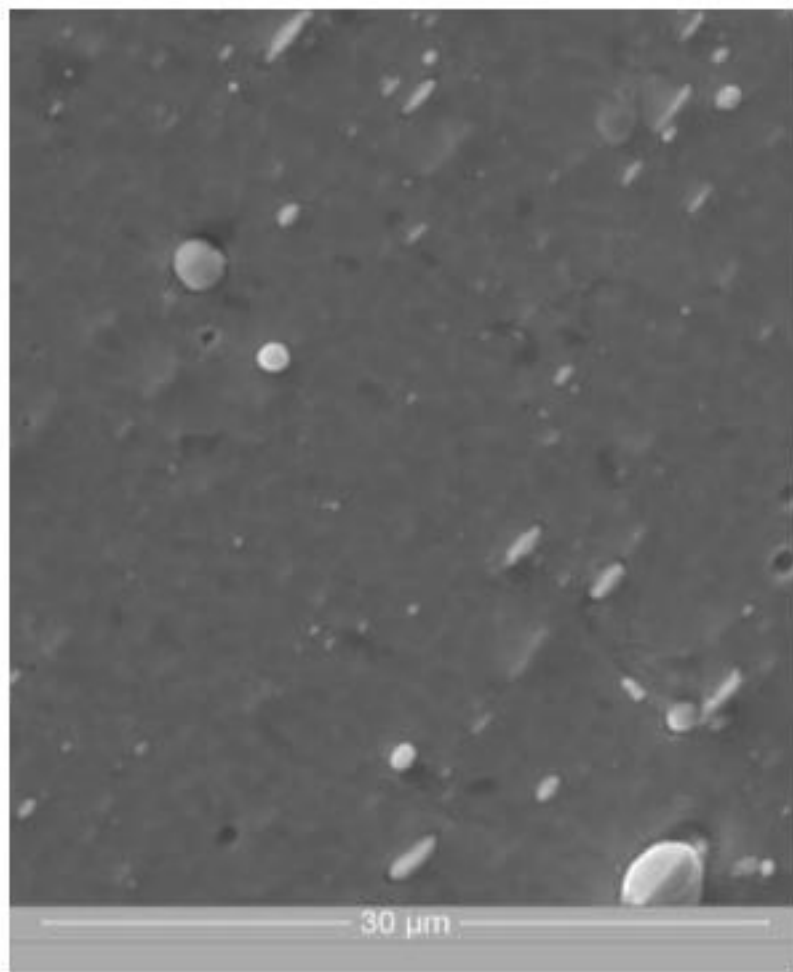


Рис. 9. Изменения содержания азота в покрытии в зависимости от: а - давления при осаждении (P_N) при постоянном $U_S = -70$ В; б - потенциала смещения при постоянном $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ (1) и $3 \cdot 10^{-3}$ Торр (2)



a

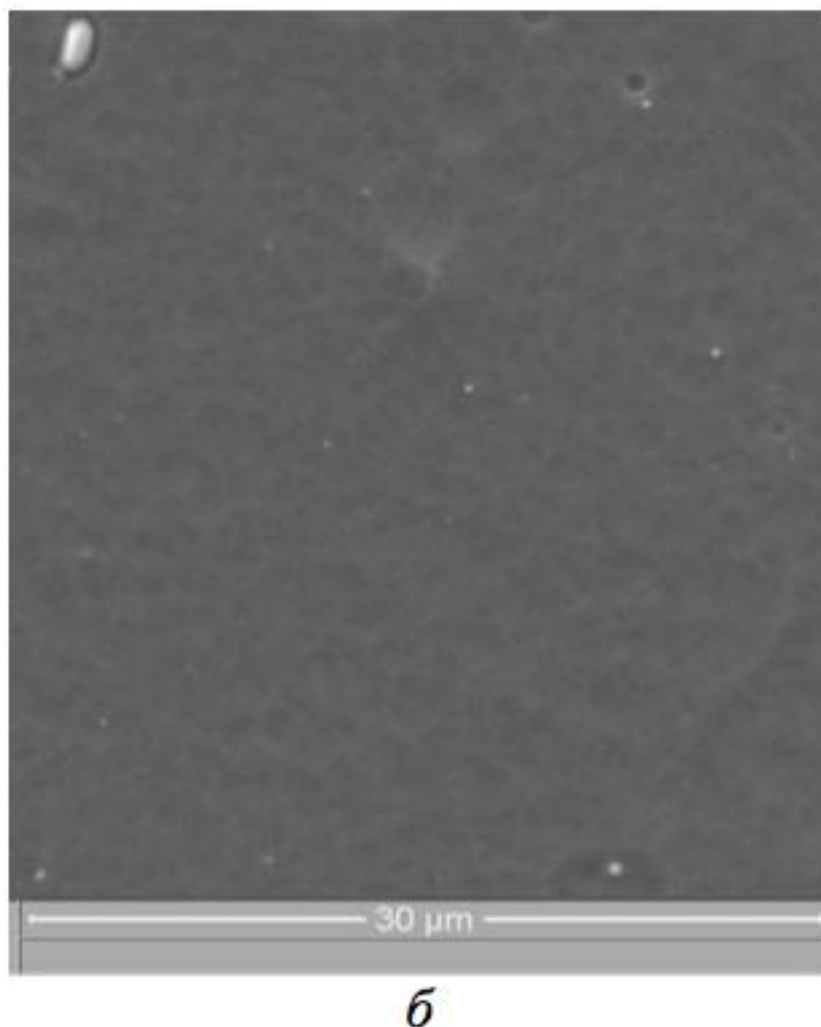


Рис. 10. Морфология поверхности покрытия при $U_s = -20$ (а) и -150 В (б)

Соотношение в покрытии металлов Мо и Сг (рис. 11,а) зависит от U_s (см. рис. 11,б), причем при низких давлениях азота эта зависимость сильнее (см. рис. 11,б, кривая 1), чем при больших давлениях (см. рис. 11,б, кривая 2). Причиной наблюдаемого эффекта является более высокая средняя энергия бомбардирующих растущее покрытие ионов Мо и Сг и меньшие потери энергии ионов при низком P_N .

Полученные результаты свидетельствуют, что наиболее чувствительными, а следовательно, наиболее изменяемыми, являются покрытия, осажденные при наибольшем отрицательном потенциале смещения, подаваемом на подложку ($U_s = -300$ В). Покрытия, полученные в таких условиях, исследованы более детально

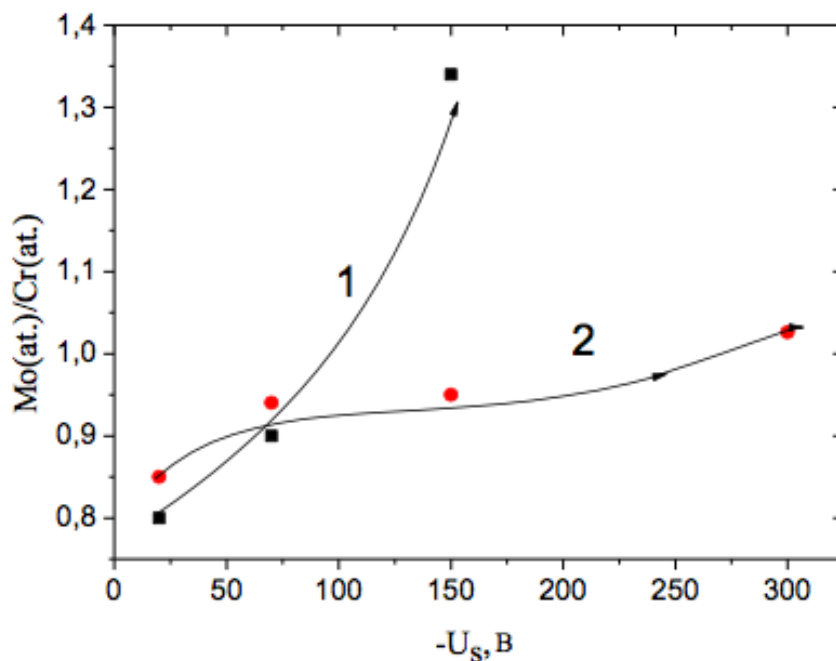
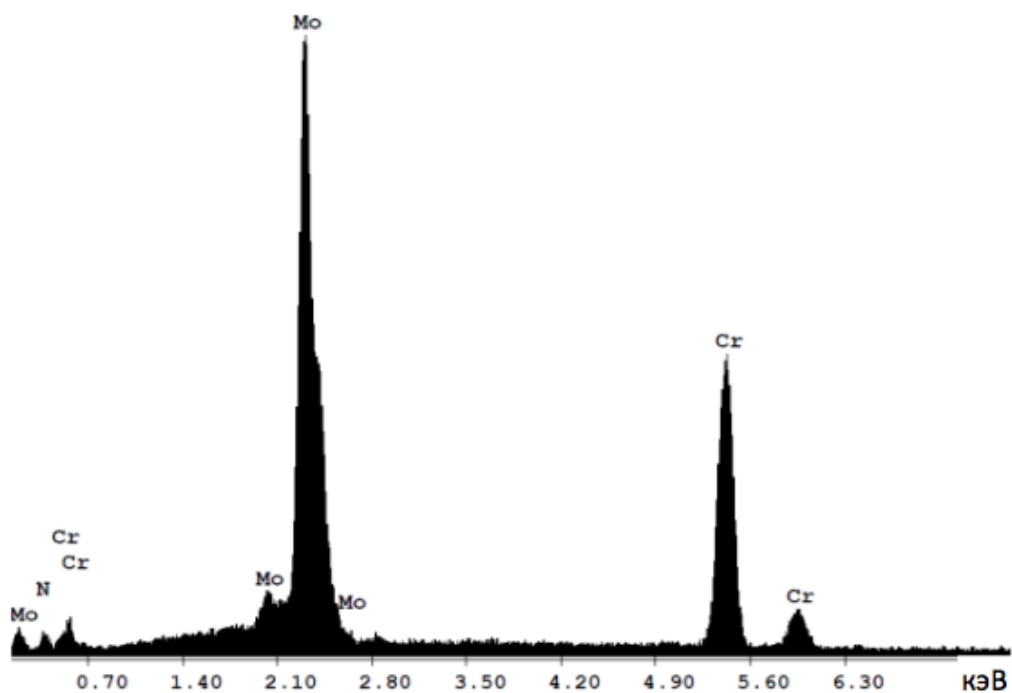


Рис. 11. Металлы в покрытии (а) и зависимости их соотношения от $-U_s$ при

$$P_N = 7 \cdot 10^{-4} \text{ (1) и } 3 \cdot 10^{-3} \text{ Торр (2)}$$

Анализ морфологии бокового сечения покрытий, полученных во всем исследуемом интервале P_N показал достаточно высокую однородность и низкую дефектность (рис. 12) по толщине. При этом с понижением

давления при осаждении (рис. 12а) понижается среднее значение толщины покрытия, по видимому из-за протекания при этом более интенсивных процессов вторичного распыления.

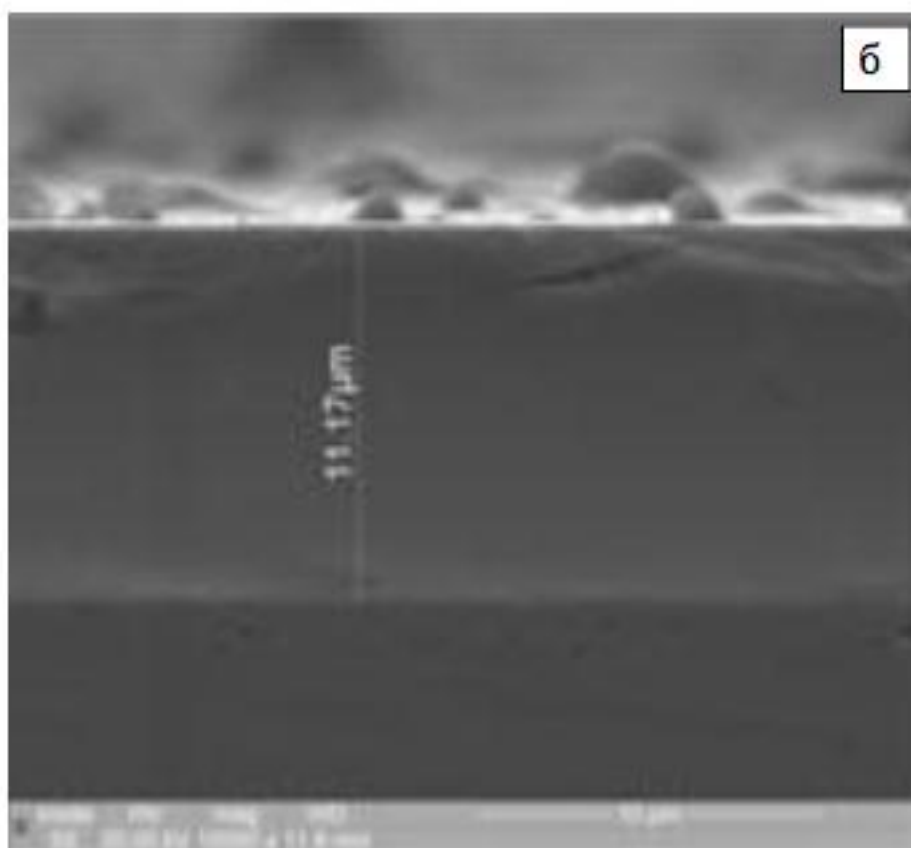
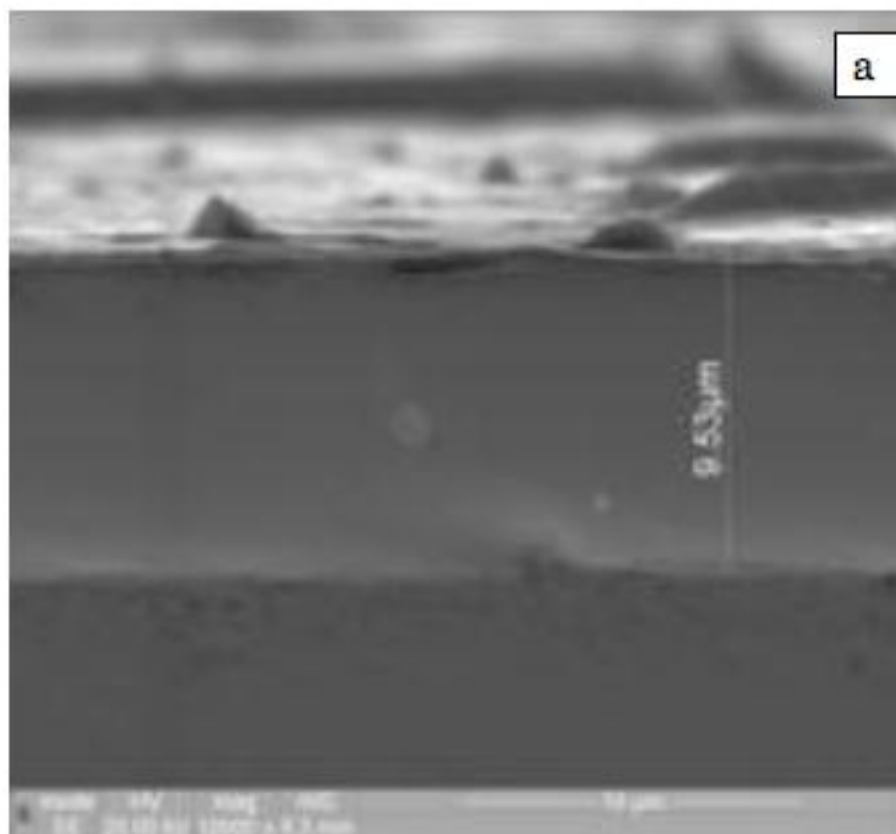


Рис. 12 Морфология бокового сечения покрытий, полученных при $U_{ПП} = -110В$; $P_N = 0,05 Па$ (а) и $P_N = 0,67 Па$ (б)

Рентгеновские исследования покрытий (рис. 13) показали, что в покрытиях толщиной около 7 нм, полученных при непрерывном вращении образцов, происходит формирование низших по азоту фаз. Для слоя Mo-N - это фаза γ -Mo₂N с кубической решеткой (структурный тип NaCl, JCPDS 25-1366), а в слоях системы Cr-N – фаза β -Cr₂N с гексагональной решеткой (JCPDS 35-0803). Фаза γ -Mo₂N имеет большую область гомогенности, а кубическая решетка наиболее стабильна при сильнонеравновесных вакуумно-дуговых методах получения, вследствие чего с увеличением толщины слоев данная фаза остается основной в прослойках системы Mo-N. В прослойках Cr-N с увеличением толщины происходит формирование изоморфной по отношению к γ -Mo₂N фазы CrN с кубической решеткой (структурный тип NaCl, JCPDS 11-0065). Отметим, что с увеличением толщины слоев удельный вклад межфазного взаимодействия уменьшается, и на дифракционных спектрах выявляются только изоструктурные пики (200)CrN/(200) γ -Mo₂N (см. рис.13, спектры 4-6).

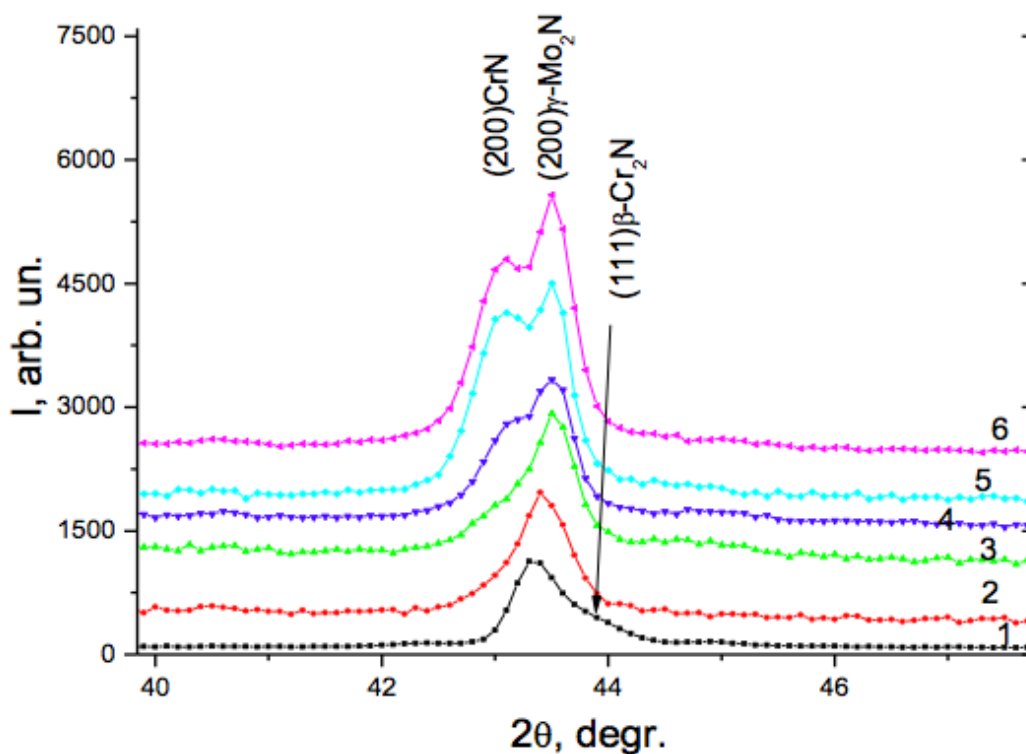


Рис.13. Участки спектров покрытий, полученных при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр и $U_s = -300$ В при толщинах слоев: около 7 нм – непрерывный режим (1); около 12 нм (2); 25 нм (3); 50 нм (4); 100 нм (5); 200 нм (6)

Исследования механических свойств таких покрытий (по наиболее экспрессной и универсальной характеристике – твердости) показывают, что для толщины 10 нм и более наблюдается повышение твердости с увеличением толщины слоев, когда вклад межфазного взаимодействия минимизируется (рис. 14,а). Причиной сравнительно высокой твердости наименьших по толщине слоев (в покрытиях, полученных при непрерывном вращении) может быть размерный эффект или образование некогерентной (с разным типом кристаллических решеток) межфазной границы в слоях.

Образование низших фаз в обеих системах при меньшем давлении (при содержании азота в покрытии не более 17 ат.%) приводит к сильному падению твердости (см. рис. 14,б), что связано с наличием большого числа вакансий в азотной подрешетке при сильнонеравновесном состоянии

покрытия в таком случае.

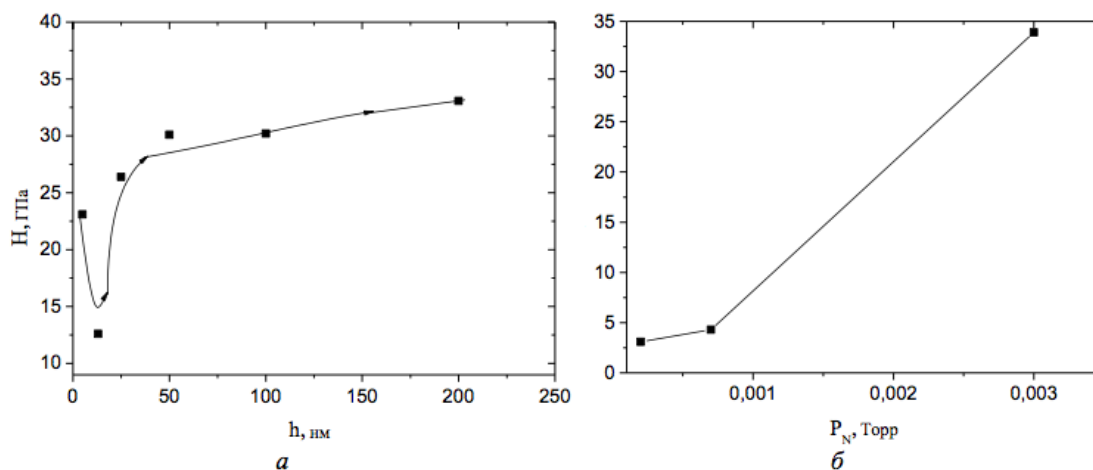


Рис. 14. Зависимости твердости покрытий от толщины слоев (а) и давления (б); осаждение при $U_s = - 300$ В

Испытания адгезионной прочности покрытий с наименее тонкими слоями, в которых ожидался наибольший размерный эффект повышения твердости, зафиксировали (рис. 15) достаточно равномерное изменение характеристик при росте нагрузки на индентор, износ покрытия происходит без образования лавинных сколов, что подтверждает, в частности, характер кривой акустической эмиссии. Коэффициент трения по мере износа при этом изменяется от 0,18 до 0,36.

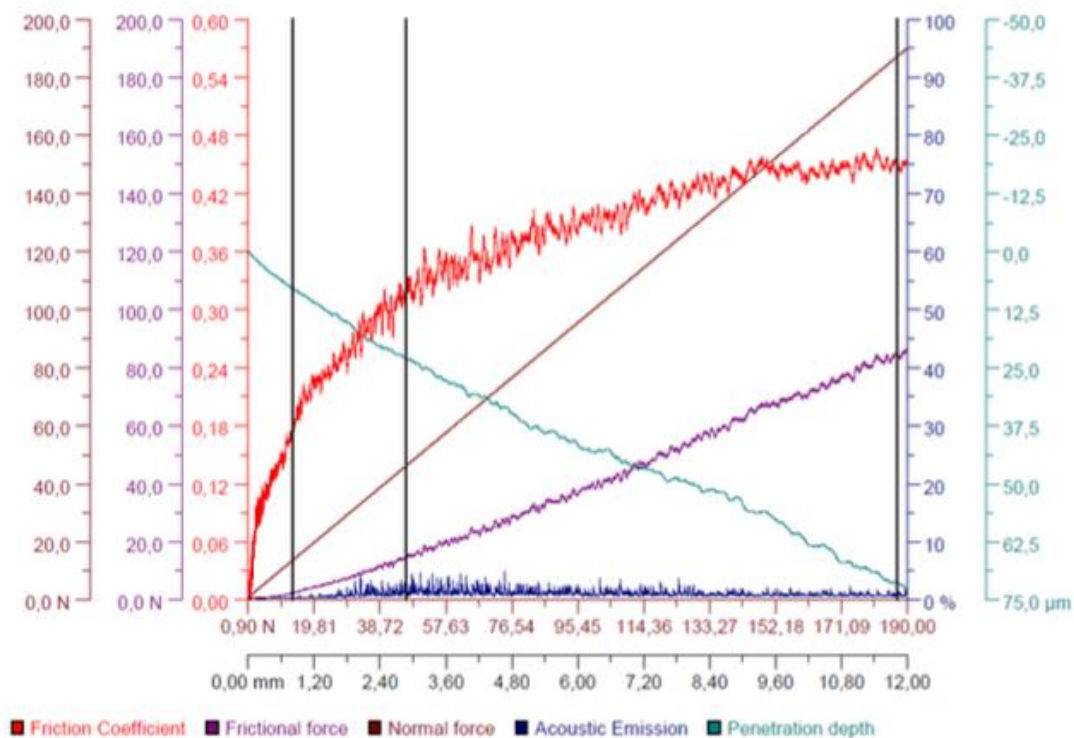
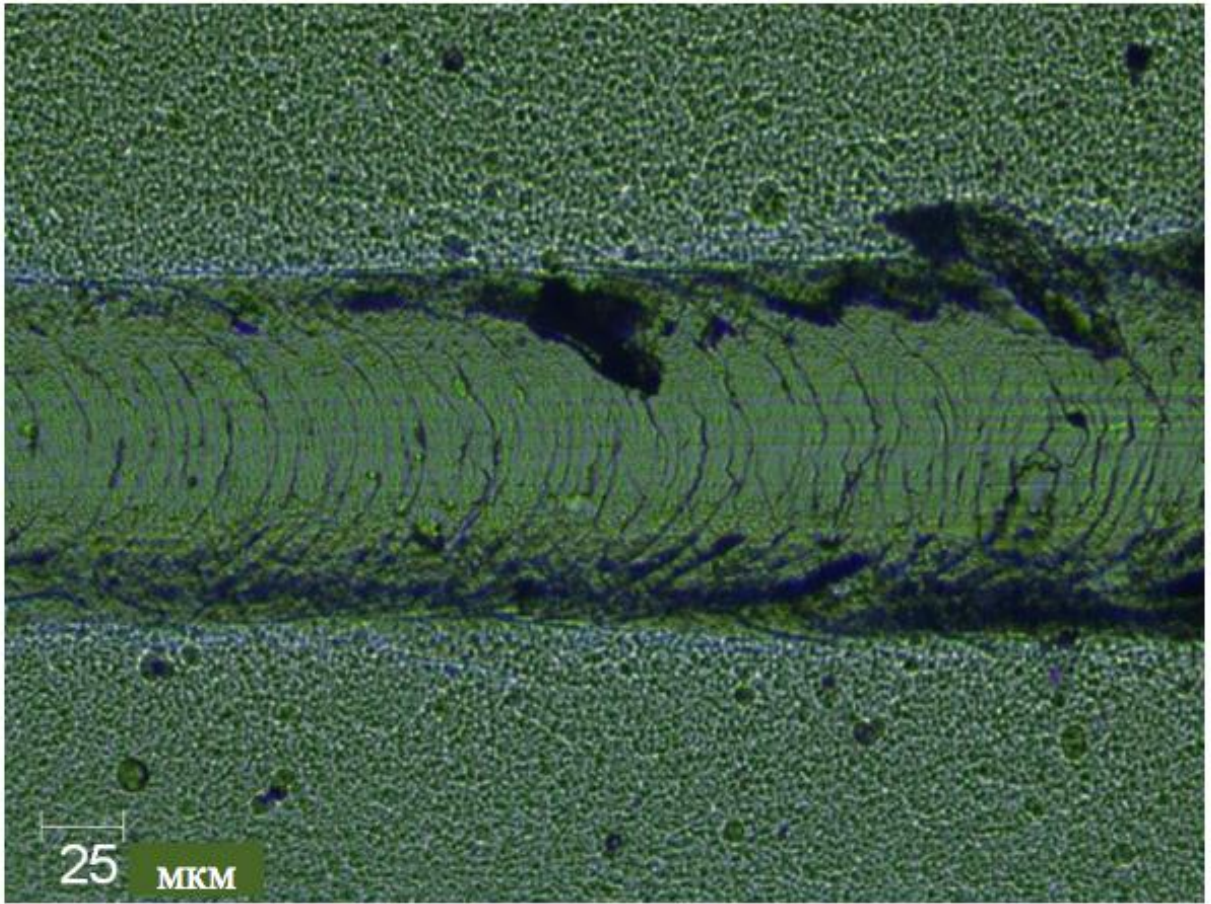
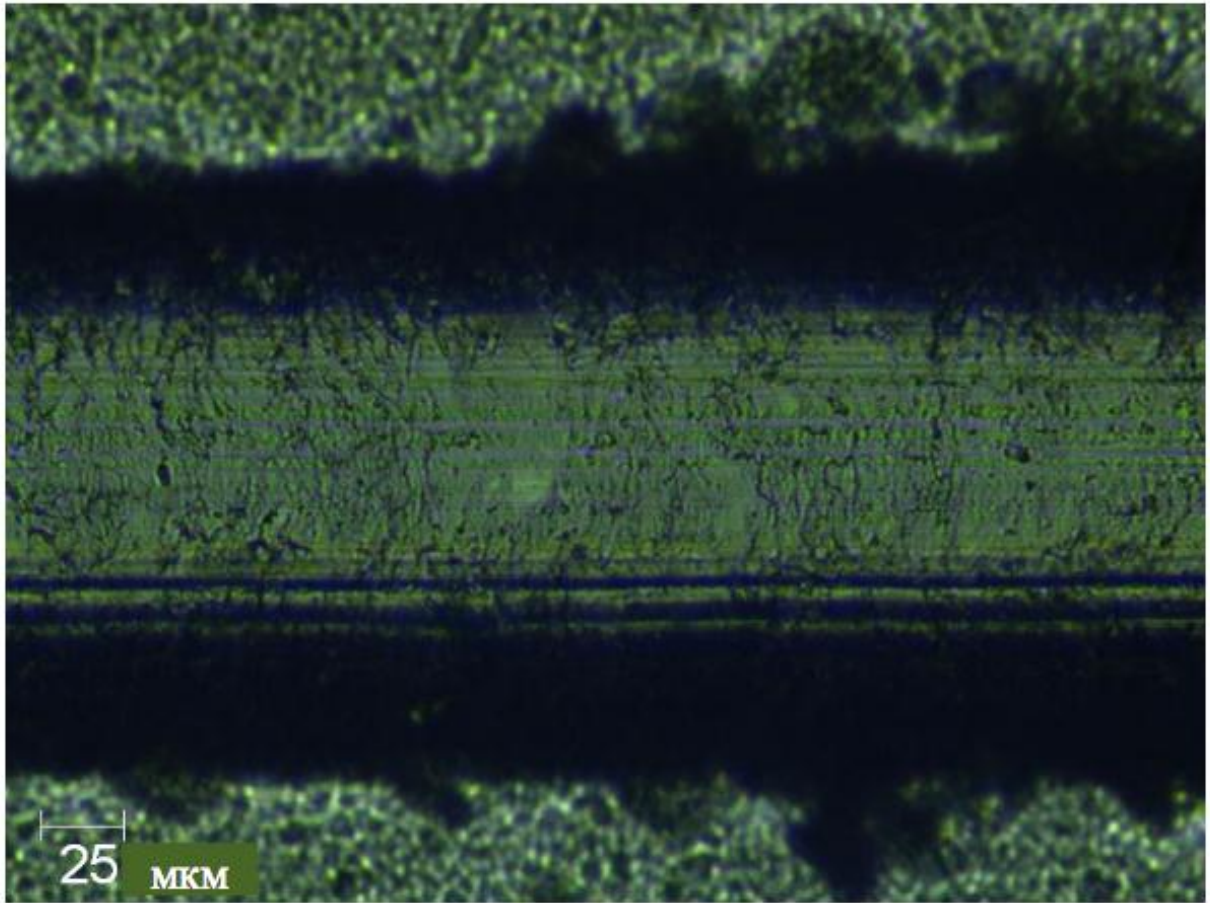


Рис. 15. Результаты склерометрии покрытий толщиной около 5 нм

Пластичный и равномерный характер износа позволяет получить высокие значения параметров когезионного и адгезионного разрушений покрытия ($L_{c1} = 13,56$ Н, $L_{c2} = 46,3$ Н, $L_{c3} = 187,17$ Н). Равномерность износа хорошо иллюстрируют изображения дорожек износа (рис. 16), данное свойство покрытия можно связать с пластификацией и повышением прочности при переходе на наноразмерный уровень структурных составляющих.



a



б

Рис. 16 Дорожки износа в области нагрузок критических точек Lc_1 (а) и Lc_2 (б) для MoN/CrN-покрытия с толщиной около 5 нм, полученного при непрерывном вращении при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торри $U_s = -300$ В

Заключение

В ходе работы были получены образцы композиционных многослойных покрытий на основе системы CrN/MoN и проведены исследования влияния высоковольтного потенциала, давления рабочей атмосферы азота в процессе осаждения и толщины слоёв на структуру, механические и адгезионные свойства данных покрытий.

Большой отрицательный постоянный потенциал смещения (-150 и -300 В) при осаждении нитридов с относительно невысокой теплотой образования (системы Mo-N и Cr-N) приводит к образованию в тонких нанометровых слоях низших азотных фаз.

Давление рабочей атмосферы при осаждении существенно влияет на фазово-структурное состояние покрытий. Понижение давления приводит к недостатку азота в покрытии по сравнению со стехиометрическим составом, что сопровождается неустойчивостью фазово-структурного состояния покрытия и резким падением его твердости.

Увеличение толщины слоев до 100 нм и более приводит к повышению твердости и адгезионной прочности, что вызвано уменьшением удельного вклада неустойчивых границ.

Приемлемая твердость тонких (менее 10 нм) покрытий может быть обусловлена наноразмерными эффектами, обеспечивающими высокую адгезионную стойкость и равномерный износ покрытий.

Таким образом, использование многослойных систем при осаждении позволяет не только проводить моделирование структурного состояния каждого из слоев в отдельности, но и создавать путем подбора параметров нанесения, толщины, типа материала и количества слоев в периоде искусственные структуры с различными функциональными свойствами. Возможность получения хорошего сочетания механических, адгезионных и трибологических свойств делает многослойные системы CrN/MoN

перспективным материалом в качестве износостойких покрытий на режущий инструмент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanostructured coatings / Edited by: Cavaleiro, Albano, De Hosson, Jeff Th.M. Springer-Verlag, 2006, 648 p.
2. P.H.Mayrhofer, C.Mitterer, L.Hultman, H. Clemens. Microstructural design of hard coatings // Progress in Materials Science. 2016, v. 51, p. 1032-1114.
3. O.V. Sobol'. Control of the Structure and Stress State of thin films and coatings in the process of their preparation by ion-plasma methods // Physics of the Solid State. 2011, v. 53, N 7, p. 1464-1473.
4. O.V. Sobol', O.N. Grigorjev, Yu.A. Kunitsky, S.N. Dub, A.A. Podtelezchnikov, A.N. Stetsenko. Peculiarities of Structure State and Mechanical Characteristics in ion-Plasma Condensates of Quasibinary System Borides $W_2B_5-TiB_2$ // Science of Sintering. 2006, v. 38, p. 63-72.
5. Р.А. Андреевский. Влияние облучений на свойства наноматериалов // Физика металлов и металловедение. 2010, т. 110, с. 243-254.
6. R.A.Andrievski.Behaviorofradiationdefectsin nanomaterials // Review on Advanced Materials Science. 2011, v. 29, p. 56-67.
7. F.Lomello, F.Sanchette, F.Schuster, M. Tabarant, A. Billard. Influence of bias voltage on properties of AlCrN coatings prepared by cathodic arc deposition// Surf. & Coat. Tech. 2013, v. 224, p. 77-81.
8. Z.H. Xie, M. Hoffman, P. Munroe, R. Singh, A. Bendavid, P.J. Martin. Microstructural response of TiN monolithic and multilayer coatings during microscratch testing //Journal of Materials Research. 2007, v. 22, N 8, p. 2312-2318.
9. K.Lukaszkoicz,L.A.Dobrzański,A.Zarychta, L. Cunha. Mechanical properties of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate // J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2006, v. 15, N 1-2, p. 47-52.
10. Juergen M. Lackner, Wolfgang Waldhauser, Lukasz Majo, Marcin Kot.

Tribology and Micromechanics of Chromium Nitride Based Multilayer Coatings on Soft and Hard Substrates // Coatings. 2014, N 4, p. 121-138.

11. А.Г. Гугля, И.М. Неклюдов. Покрытия на базе нитрида хрома. Опыт создания и исследования // Успехи физ. мет. 2005, №6, с. 197-232.

12. A. Gilewicz, B. Warcholinski. Tribological properties of CrCN/CrN multilayer coatings // Tribology International. 2014, v. 80, p. 34-40.

13. M. Ertas, A.C. Onel, G. Ekinici, et al. Investigation of VN/TiN Multilayer Coatings on AZ91D Mg alloys // International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering. 2015, v. 9, N 1, p. 53-57.

14. H.C. Barshilia, K.S. Rajam. Deposition of TiN/CrN hard superlattices by reactive d.c. magnetron sputtering // Bull. Mater. Sci. 2013, v. 26, N 2, p. 233-237.

15. O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.A. Stolbovoi, V.E. Fil'chikov. Structural-phase and stressed state of vacuum-arc-deposited nanostructural Mo-N coatings controlled by substrate bias during deposition // Technical Physics Letters. 2012, v. 38, N 2, p. 168-171.

16. O.V. Sobol', A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, et al. Physical characteristics, structure and stress state of vacuum-arc tin coating, deposition on the substrate when applying high-voltage pulse during the deposition // Problems of Atomic Science and Technology. 2011, N 4(74), с. 174-177.

17. <http://portal.tpu.ru>