

Методика отримання та властивості зносостійких покриттів на основі Ti і N та Ti, Al і N

Т.П. Говорун, О.В. Пилипенко, М.В. Говорун, К.О. Дядюра

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 05.02.2017; опубліковано online 28.04.2017)

Обговорюється можливість підвищення зносостійкості різального інструменту методом нанесення комплексних нанокompatитних покриттів. В роботі розглянуто методики отримання зносостійких покриттів на основі Ti, N та Al, охарактеризовано їх переваги та недоліки. Проведено аналіз фізико-механічних та електричних властивостей покриттів, їх структурно-фазового складу та морфології поверхні в залежності від параметрів конденсації. Показано, що сучасні методи формування зносостійких покриттів Ti_xN_{1-x} і $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ дозволяють знизити інтенсивність зношування різального інструменту, що забезпечить підвищення його працездатності та ефективності роботи.

Ключові слова: Різальний інструмент, Зносостійкі покриття, Поверхневе зміцнення, Зносостійкість.

DOI: 10.21272/jnep.9(2).02026

PACS numbers: 61.46. – w,
62.20.Qp, 62.20. – x, 68.55.Nq

1. ВСТУП

Світові тенденції по виготовленню деталей та машин підвищують вимоги до швидкостей виробництва збільшуючи навантаження на інструмент. У зв'язку з цим вирішення проблеми зношування матеріалів стає все більш актуальним завданням сучасного матеріалознавства, бо зношування деталей машин і інструментів має безпосередній вплив на продуктивність, ефективність, надійність устаткування та якість продукції, що випускається.

Основною задачею сучасного матеріалознавства, що стимулює інтерес до наукових досліджень, було і є вдосконалення властивостей існуючих матеріалів та розробка нових матеріалів, з підвищеною продуктивністю покладених на них функцій та зменшенням часу на їх обслуговування [1-3].

Дві основні мети інженерії поверхні для трибологічного застосування в механізмах та інструментах полягають у наступному: підвищення зносостійкості і зміни характеру протікання процесу тертя. Найкраща загальна продуктивність може бути отримана, якщо структура поверхні і властивості будуть модифіковані без пошкодження основного матеріалу. У зв'язку з цим доступні процеси обробки поверхні необхідно розглядати як складову частину при виборі конструкції і матеріалу інструменту.

Збільшення зносостійкості і зменшення зношування інструменту для обробки матеріалів може бути досягнуто за рахунок застосування різних покриттів і методів модифікування поверхні. Заміна дорогих зносостійких матеріалів більш дешевими сплавами дозволить не тільки підвищити якість і зносостійкість поверхні, а й зменшити витрати на виготовлення виробів [3].

З цієї точки зору, а також завдяки економічним перевагам, широке застосування в промисловості та медицині знайшли зносостійкі матеріали. Покриття Ti_xN_{1-x} завдяки своїм властивостям, таким як висока твердість, зносостійкість, і хімічна стабільність, знайшли широке промислове використання при виготовленні ріжучого інструменту, штампів та інших виробів, працюючих в умовах високих навантажень, а та-

кож в умовах підвищеного зношування [3-7]. Основною ж проблемою при використанні покриттів Ti_xN_{1-x} є їх легка окислюваність на повітрі при температурі, вищій за 550 °C, що значно погіршує їх зносостійкість.

Дослідження останніх років показали, що комплексні покриття $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ можуть служити альтернативою покриттів Ti_xN_{1-x} при виготовленні ріжучого і штампового інструментів [8] завдяки стабільності їх характеристик, особливо в процесі високо-температурного використання [9]. Крім того покриття $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ мають більшу стійкість до окислення і вищу продуктивність при використанні більш високих швидкостей різання в порівнянні з Ti_xN_{1-x} . Це досягається саме за рахунок додавання алюмінію до сплаву Ti_xN_{1-x} з метою формування трискладового твердого розчину, який характеризується посиленіми антиокисними властивостями при високих температурах (до 800 °C) [9]. Тому вивченню характеристик і властивостей зносостійких покриттів на основі Ti, N та Al присвячена немала кількість робіт і такі дослідження проводяться надалі.

2. МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ TI, N ТА AL. ПЕРЕВАГИ ТА НЕДОЛІКИ

Значна увага дослідників до покриттів на основі Ti_xN_{1-x} та $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ обумовлена не тільки унікальними зносостійкими властивостями, а ще й великою кількістю методів отримання таких покриттів. Так, наприклад автори [8] показали, що покриття Ti_xN_{1-x} та $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ можуть бути отримані методом дугового іонного осадження, який забезпечує відмінну адгезію і високу швидкість осадження, оскільки цей метод характеризується дуже високим ступенем іонізації і високою щільністю струму у порівнянні з іншими процесами в плазмі.

Поряд з даним методом широкого поширення набув метод магнетронного розпилення та його модифікації [10]. Для нанесення нанокompatитних покриттів можуть використовуватися три основних системи розпилення: 1 – один магнетрон зі сплавною

мішенню; 2 – два магнетрона, обладнані мішенями, виготовленими з різних елементів (наприклад, Ti, Si), сплавів (наприклад, Ti + Al, Cr + Ni), сполук (наприклад, TiB₂, TaSi₂) або їх комбінацій; 3 – керований імпульсом подвійний магнетрон, який дозволяє легко контролювати окремі елементи в сплавній плівці та наносити непровідні матеріали при високих швидкостях осадження [11].

Кристалічні нанокompatитні плівки і покриття зазвичай виготовляються реактивним магнетронним розпиленням. При такому розпиленні прикладене ззовні магнітне поле обмежує іонізуючі електрони поблизу мішені катода. Таким чином, атоми вибиваються з мішені катода за допомогою плазми, яка утримується магнітним полем. Матеріал мішені розпилюється при бомбардуванні високоенергетичними іонами і його частинки осідають на підкладку. Зазвичай магнетрон працює з джерелами постійного струму при прикладеній до катода напругою 300-700 В. Як робочий газ використовується аргон в діапазоні тисків від 1 до 10 мТорр. Це дозволяє реалізувати щільність струму нижче 100 мА/см² і щільність потужності до 50 Вт/см². Магнетронне розпилення ідеально підходить для нанесення тонких металевих плівок. Для осадження ізолюючих плівок із складних мішеней або провідних мішеней в реактивному розпиленні на мішені може бути подана асиметрична біполярна імпульсна напруга, в діапазоні середніх частот 10-250 кГц [12]. Додаткову енергетичну стимуляцію процесу осадження можна забезпечити підвищенням бомбардування іонами робочого газу підкладки шляхом подачі на неї негативного потенціалу.

Серед перерахованих способів осадження, незбалансоване магнетронне розпилення (НБМР) з використанням мішені зі сплаву Ti + Al і реактивного газу є переважаючим методом осадження плівок [Al(Ti)]_xN_{1-x}. Метод НБМР за рахунок посилення зовнішнього кільця магнітів дає можливість електронам протікати в плазмі до підкладки. У результаті іонне бомбардування підкладки збільшується, що призводить до отримання практично бездефектної поверхні з високою щільністю покриття [9].

Також для осадження плівкових покриттів [Ti(Al)]_xN_{1-x} можливе використання таких методів, як хімічне осадження з парової фази, гальванічне нанесення покриттів і магнетронна конденсація.

Автори роботи [13] показали, що щільні, крупнозернисті і сильно текстуровані Ti_xN_{1-x} плівки можуть бути вирощені імпульсним магнетронним розпиленням високої потужності (ІМРВП). ІМРВП являє собою новий іонізований метод фізичного осадження з парової фази. Пульсуюча напруга високої потужності з короткими імпульсами, що прикладається до мішені, зберігає високу іонізацію випаруваного матеріалу. Це призводить до підвищення якості осадженої плівки: збільшення щільності, поліпшення адгезії, зниження шорсткості.

На думку багатьох дослідників метод незбалансованого магнетронного розпилення в замкнутому полі є виключно універсальним і підходить для нанесення високоякісних плівок з гарною адгезією для широкого спектру матеріалів при комерційно придатних швидкостях осадження [9].

Використання методу іонно-дугового осадження може покращити характеристики зносостійких покриттів Ti_xN_{1-x}, [Al(Ti)]_xN_{1-x} за рахунок зниження кількості макрочастинок [8]. Такий висновок був зроблений на основі досліджень, пов'язаних з впливом параметрів осадження, такими як струм дуги і парціальний тиск реактивних газів, та впливу додавання циліндричного фільтру до систем осадження, на зносостійкі характеристики покриттів Ti_xN_{1-x}, [Al(Ti)]_xN_{1-x}.

3. ФІЗИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ Ti, Al ТА N

Існування різноманітних методик отримання зносостійких покриттів на основі Ti, Al та N стимулює в свою чергу інтенсивні дослідження їх фізичних та електричних властивостей, оскільки саме ці властивості суттєво залежать від методики одержання та технологічного режиму.

Вивченню взаємозв'язку структурно-фазового стану та функціональних властивостей захисних і/або зносостійких покриттів на основі Ti, N та Al були присвячені дослідження багатьох робіт. Але більшість з них спрямована на аналіз окремих питань, пов'язаних з проблематикою отримання даних покриттів [14-16] та лише частковому аналізу їх фізичних та електричних властивостей [17-20]. А отже, не дивлячись на широкий спектр та давній інтерес до таких покриттів [20], проведення досліджень спрямованих не тільки на покращення методик їх отримання, а й аналізу їх властивостей не втрачає актуальності і в наш час [21].

3.1 Структурно-фазовий склад та морфологія поверхні покриттів на основі Ti, Al та N в залежності від параметрів конденсації

Застосування таких методів конденсації як магнетронне розпилення, іонне осадження, методів дугового випаровування, дало можливість отримати плівки і покриття Ti_xN_{1-x} на різних типах підкладки з відмінною адгезією і доброю відтворюваністю результатів по зносостійкості і стійкості до окислення. Але потреба в нових матеріалах зі значно поліпшеними властивостями щодо зношування і корозії, сприяли пошуку нових твердих композиційних матеріалів (наприклад, Ti-Al-TiN, Ti-Zr-TiN, Ti-Al-Zr-TiN, і Ti-Al-V-N) та стимулювали дослідження їх властивостей [22].

Зокрема авторами робіт [23] було показано, що тверді покриття Ti_{0,5}Al_{0,5}N, нанесені на швидкохідну сталь методом магнетронного розпилення мають більш високу продуктивність у порівнянні з осадженими твердими TiN покриттями, в умовах зношування, завдяки вищій стійкості до окислення при високих температурах. Причиною цього є утворення захисного шару, сильно збагаченого Al₂O₃, який запобігає швидкому окисленню шару Ti_{0,5}Al_{0,5}N.

Дослідження проведені за допомогою рентгеноструктурного аналізу показали, що параметр решітки [Al(Ti)]_xN_{1-x} менший ніж параметр Ti_xN_{1-x} внаслідок того, що атоми титану в решітці Ti_xN_{1-x} заміщуються

атомами алюмінію, та варіюється залежно від вмісту алюмінію. Це відбувається тому, що атом алюмінію є меншим, і, як наслідок, частинки Ti_xN_{1-x} стають більш згорнутими при збільшенні вмісту алюмінію [22]. Таким чином, збільшення вмісту Al в $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ призводить до зростання параметру решітки покриття.

Аналіз структури поверхні зразків з покриттям $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ після витримки при температурі 1000 °C протягом 3 год. у вакуумі показав, що на поверхні немає слідів лущення або розтріскування, що свідчить про високу стабільність покриттів [8].

Мікрофотографії поперечного перерізу покриттів Ti_xN_{1-x} і $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$, отримані за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), показують що покриття мають щільні мікроструктури товщиною порядку 2 мкм, але несхожі кристалографічні орієнтації. Покриття TiN були отримані з сильною перевагою орієнтації (111), типовою для NaCl-структури, що також підтверджено [16]. $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ покриття мали кілька орієнтацій, які в основному відповідали площинам (111) і (200). Така зміна кристалографічної орієнтації при додаванні Al була відмічена і іншими авторами [8], які також пов'язували наявність пікових здвигів із додавання Al [16]. Крім того, аналіз структури поверхні показав, при додаванні Al відбувається зміна шорсткості поверхні покриттів Ti_xN_{1-x} і $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$, а саме її зростання з 0,15 мкм до 0,35 мкм, відповідно. Зазначимо, що дані зразки отримувалися методом іонно-дугового осадження.

Одним із можливих методів поліпшення зносостійкості інструментів є оптимізація співвідношення Ti:Al нітридних плівок і покриттів. Даний аспект впливу співвідношення Ti:Al на морфологію, структуру і склад $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ плівок було досліджено авторами [22], а залежність процесів окислення від співвідношення Ti:Al – в роботі [23].

Серія однофазних полікристалічних плівкових покриттів $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ була отримана в [23]. Покриття наносилися на швидкорізальну сталь двома методами (методом реактивного магнетронного розпилення і іонним осадженням) при різній температурі та напрузі на підкладці. При цьому використовувалися розпилювальні мішені зі складом Ti:Al – 75:25, 50:50 і 25:75 ат. %. Дослідження поперечного перерізу зразків методом скануючої електронної мікроскопії показав, що дані покриття мають стовпчасту структуру, при цьому значення середнього розміру зерна і шорсткості поверхні зменшуються зі збільшенням вмісту шару Al. Також було показано, що ефект прикладення негативної напруги до підкладки під час осадження впливає на постійну решітки. Вплив даного ефекту збільшується зі збільшенням вмісту алюмінію в плівці, що було підтверджено в роботах [24]. Зокрема, автори робіт [24] показали, що при підвищенні напруги на підкладці від – 80 до – 150 В відмічається помітне збільшення параметра решітки плівки $Ti_{0.22}Al_{0.55}N_{0.53}$.

Результати досліджень кристалічної структури зразків, проведені авторами [24], методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) показали наступне: підвищення величини негативної напруги, що прикладається до підкладки, в процесі осадження зносостійких покриттів з мішені $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ в атмосфері

N призводить до збільшення концентрації дефектів і дислокацій в структурі зразків. Залежність середнього розміру зерна D від величини негативної напруги V , що прикладається до підкладки в процесі конденсації зразків, наведено в таблиці 1. Як видно з таблиці 1, величина D зменшується з 105 нм до 55 нм при зміні величини негативної напруги V_n з 0 до 100 В. Подальше збільшення негативної напруги на підкладці під час конденсації суттєво не впливає на зміну розміру зерна і навіть при напрузі $V_n = -250$ В розмір зерен лишається порядку 40 нм.

Таблиця 1 – Залежність середнього розміру зерна від величини прикладеної до підкладки негативної напруги

$V_n, В$	0	50	75	100	125	150	250
$D, нм$	105	95	60	55	45	42	40

Проведений порівняльний аналіз товщини покриттів (Ti + Al)N з різним вмістом компонент, отриманих при однакових умовах конденсації, показали, що плівкове покриття $Ti_{0.22}Al_{0.55}N_{0.53}$ мало мінімальну товщину порівняно з покриттями $Ti_{0.36}Al_{0.13}N_{0.51}$ та $Ti_{0.13}Al_{0.37}N_{0.50}$ [23]. Це вказує на те, що плівка $Ti_{0.22}Al_{0.55}N_{0.53}$ має більш щільну структуру, це є дуже важливим при отриманні покриттів з високою стійкістю до окислення.

У роботі [21] було показано, що на структурні характеристики тонкоплівкових покриттів $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$, отриманих методом ІМРВІІ, впливає не тільки концентрація компонент сплаву, а й такі параметри осадження, як відношення концентрації робочих газів N_2/Ar у вакуумній камері та потужність розпилення. Плівка $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ стає структурно не суцільною при збільшенні відношення $N_2:Ar$ до величини, що перевищує 0,46 [21].

Внаслідок того, що вихід напилення у Al вищий, ніж у Ti [21], то всі тонкі плівки $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ мають більш високі коефіцієнти Al:Ti, ніж мішені. Також було відзначено, що зі зростанням співвідношення робочих газів $p(N_2):p(Ar)$ відбувається незначне зростання концентрації Al (x). У той же час, більш висока потужності розпилення дає більш високе середнє значення x у зв'язку зі збільшенням енергії частинок, що осаджуються.

3.2 Коаліценсія тонких плівок Ti_xN_{1-x}

Електричні і структурні властивості тонких плівок Ti_xN_{1-x} були ретельно вивчені у роботах [18-20]. Автори [20] роблять висновки про зниження електричного опору таких покриттів при підвищенні температури підкладки під час конденсації. Відомо, що Ti_xN_{1-x} має кубічну кристалічну структуру типу NaCl з постійною решітки 0,424 нм, однак при збільшенні товщини відбувається зміна в кристалографічній орієнтації від (200) до (111) тобто відбувається перехід від Ti_2N до TiN. Підвищення ж температури до 400 °C при осадженні або співвідношення іонів відносно до атомів реактивного газу азоту робить більш привілейованою (200) орієнтацію, що належить нітриду титану з малим вмістом азоту Ti_2N . Таким чином фазоутворення покриття Ti_xN_{1-x} залежить від таких факторів як температура підкладки

при осадженні, тиску азоту в камері під час осадження та потенціалу на підкладці. Підвищення температури (більше 600 °С) та величини негативної напруги ($V_p \geq -100\text{В}$) на підкладці призводить до формування еквіатомного покриття TiN. Тиск реактивного газу в камері має своє оптимальне значення для утворення TiN для різних методів осадження. Так при вакуумно-дуговому осадженні TiN формується при тисках $(6 \dots 8) \cdot 10^{-1}$ Па.

Аналіз структури субнанометрових плівок Ti_xN_{1-x} , вирощених при кімнатній температурі, проведений методом ПЕМ, показав, що зразки є аморфними. Систематичне вивчення впливу товщини, на структурний стан плівок Ti_xN_{1-x} показало, що товщина, при якій починається процес коалесценції, складає 1 нм при температурі конденсації 400 °С [25]. При подальшому збільшенні температури конденсації відбувається її збільшення. Мінімальна товщина, при якій відбувається формування суцільної плівки зменшується від 2,9 нм до 2,2 нм при збільшенні температури конденсації від кімнатної до 650 °С.

Номинальна товщина коалесценції визначалася шляхом знаходження максимуму Rd^2 в порівнянні із номінальною товщиною d , де R – опір вимірний *in-situ* (що еквівалентно Rt^2 в порівнянні з часом росту t). Детально методика визначення номінальної товщини плівки Ti_xN_{1-x} , яка повністю покриває підкладку, описана в [26].

Дослідження методом ПЕМ, проведені паралельно з вимірюванням опору *in-situ*, дали можливість розрізнити структурні ефекти, що виникають при осадженні Ti_xN_{1-x} , а також досить детально дослідити процеси окислення. Було показано, що плівки, вирощені при температурі 500 °С і вищих, є стійкими до окислення. Про це свідчить їх висока щільність та низький питомий опір ($\rho = 54$ мкОм см). Поряд з цим дослідження плівок Ti_xN_{1-x} , раніше проведені в роботі [20], показали, що підбираючи комбінації швидкості осадження і температури підкладки, можна отримати зразки з питомим опором 45 мкОм см.

Таким чином, ультратонкі плівки Ti_xN_{1-x} з низьким електричним опором можуть бути отримані магнетронним розпиленням з постійною напругою (МРПН), але тільки за рахунок підвищення температури осадження [25] і прикладення високого потенціалу до підкладки, що не завжди бажано в процесі їх нанесення.

Дослідження Ti_xN_{1-x} плівок, сконденсованих на підкладку SiO_2 методом ІМРВП при діапазоні температур 22-600 °С, показало, що опір плівки зменшується зі збільшенням температури осадження. В той же час мінімальна товщина, при якій утворюється суцільна плівка досягає мінімального значення $0,38 \pm 0,05$ нм при 600 °С, а максимального в $1,7 \pm 0,2$ нм при кімнатній температурі (рис. 1).

(З метою визначення товщини, при якій відбувалися стадії коалесценції та утворення суцільної плівки, проводилося *in-situ* вимірювання опору плівок.) Показано, що плівки осаджені методом імпульсного магнетронного розпилення високої реактивної потужності мають значно нижчий опір, у порівнянні із зразками отриманими магнетронним напиленням плівок при всіх температурах конденсації

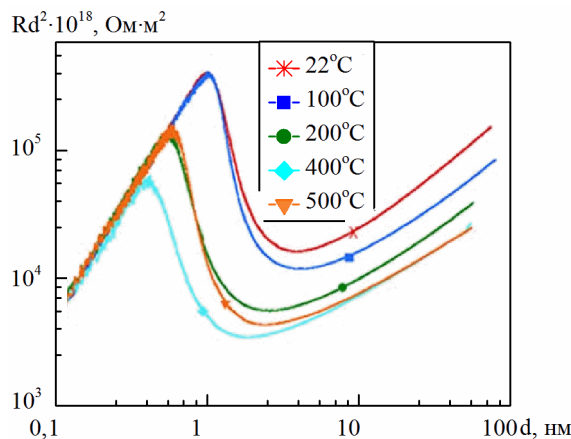


Рис. 1 – Залежності Rd^2 від номінальної товщини плівки d . Локальний максимум і мінімум відповідають стадіям коалесценції і формування суцільної плівки відповідно [13]

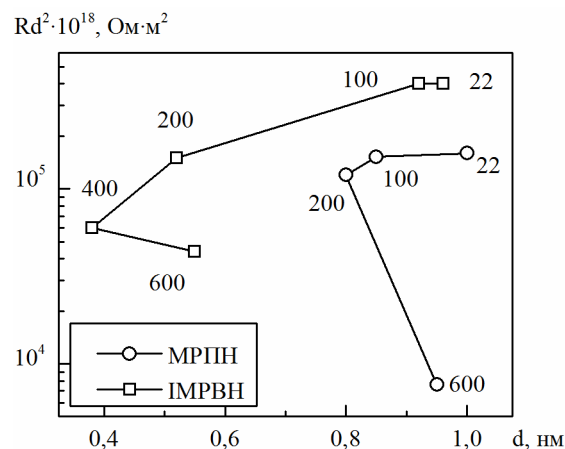


Рис. 2 – Залежність Rd^2 від номінальної товщини плівки d

за рахунок зменшення меж зерен розсіювання. Таким чином, використання методом ІМРВП при одержанні плівок Ti_xN_{1-x} дозволяє отримати ультратонкі суцільні плівки з покращеними електричними характеристиками при менш низькій температурі порівняно з методом МРПН [13].

Порівняльна залежність ефективної товщини коалесценції від температури підкладки для двох методів конденсації зображена на рис. 2. Як видно з рис. 2, плівкові зразки, отримані методом ІМРВП, незважаючи на те, що у них при меншій номінальній товщині відбувається стадія коалесценції у порівнянні зі зразками, отриманими методом МРПН, мають більший питомий опір, що в свою чергу може свідчити про більшу кількість дефектів у зразках, отриманих методом ІМРВП.

4. ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДОСТІ ПОКРИТТІВ ТА ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ КОНДЕНСАЦІЇ НА ЇЇ ВЕЛИЧИНУ

Головними факторами, що впливають на величину твердості і зносостійкості покриттів на основі Ti, Al та N є параметри конденсації такі, як напруга на підкладці, температура підкладки, концентрація газів, в яких відбувається осадження, їх тиск та склад мішені. Незалежно від методу отримання пок-

риттів $Ti_{1-x}Al_xN$ або $Ti_{1-x}Al_x$ (ІМРВП, МРПН або гібридних ІМРВП/МРПН), значення їх твердості знаходяться в діапазоні 10-47 ГПа [26] і сильно залежить від перерахованих вище параметрів.

Вимірювання величини твердості для покриттів Ti_xN_{1-x} і $Ti_{1-x}Al_xN$, отриманих методом іонно-дугового осадження, показали що при навантаженні 25 г М = 23 ГПа і 32 ГПа відповідно. Вище значення твердості для покриттів $Ti_{1-x}Al_xN$ у порівнянні з Ti_xN_{1-x} пояснюється тим, що у першому випадку мікроструктура зразків є більш випадковим чином кристалографічно орієнтованою, має менші за розміром зерна, а також внаслідок виникнення залишкових напружень при заміщенні іонів Al на Ti в кристалічній решітці Ti_xN_{1-x} [8].

Добре відомо [9], що мікротвердість покриття $Ti_{1-x}Al_xN$ може бути збільшена, якщо в процесі його росту, поверхня зразка піддається впливу іонного бомбардування, і, навпаки, вона може бути зменшена, якщо температура підкладки (T_n) в процесі осадження плівки є занадто високою.

Результати серії досліджень залежності величини твердості плівок від параметрів осадження (концентрація $p(N_2)/p(N_2 + Ar)$, напруга, прикладена до підкладки, температура підкладки), проведених в [27], представлені на рис. 3а.

Аналіз залежності твердості покриттів від температури підкладки при $p(N_2)/p(N_2 + Ar) = 0,05$ (рис. 3а) та від $p(N_2)/p(N_2 + Ar)$ при $T_n = RT$ (рис. 3б) для плівкових покриттів $Ti_{1-x}Al_xN$ отриманих при $I_d = 1A$, $V_n = -200V$, $i_n = 0,37 mA/cm^2$ і $p(N_2)/p(N_2 + Ar) = 0,05$ показав: для всіх T_n твердість $H > 27$ ГПа; величина H досягає максимуму близько 47 ГПа при $T_n = 200^\circ C$ і практично не змінюється ($H \approx 42$ ГПа) при подальшому збільшенні T_n до $400^\circ C$ [27].

Залежність твердості покриттів $Ti_{1-x}Al_xN$ від співвідношення концентрацій $p(N_2)/p(Ar)$ та вхідної потужності магнетронного розпилення проаналізована авторами роботи [21]. Згідно [21] твердість покриттів $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ зростає з ростом вхідної потужності постійного струму, але водночас існує специфічне співвідношення $p(N_2)/p(Ar)$ для кожного значення потужності поданої на магнетрон, що надає найвищу твердість. Авторами [21] встановлено, що твердість збільшується з 16,8 до 22,3 ГПа з ростом вхідної потужності, в той час як модуль пружності залишається незмінним. Твердість виходить на насичення у випадку коли величина відношення $N/(Al + Ti)$ перевищує 1,0. Також було встановлено, що більш високе значення співвідношення $N/(Al + Ti)$ в межах покриття $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ призводить до більш високої величини твердості [21].

Детальний аналіз впливу напруги, прикладеної до підкладки, на твердість $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ покриттів показав, що при потенціалі $V_n = -50V$ твердість змінюється в діапазоні від 13 до 15 ГПа, в діапазоні напруг від -80 до $-100V$ практично не змінюється ($H = 23$ ГПа), і, нарешті при $-130V$ збільшувалася до 35 ГПа [28].

На рис. 4 представлені залежності твердості і модуля Юнга від прикладеної негативної напруги на підкладках. Як видно з рис. 4, чим вище електричне поле на підкладках, тим більшу твердість і жорсткість мають плівки $[Ti(Al)]_xN_{1-x}$.

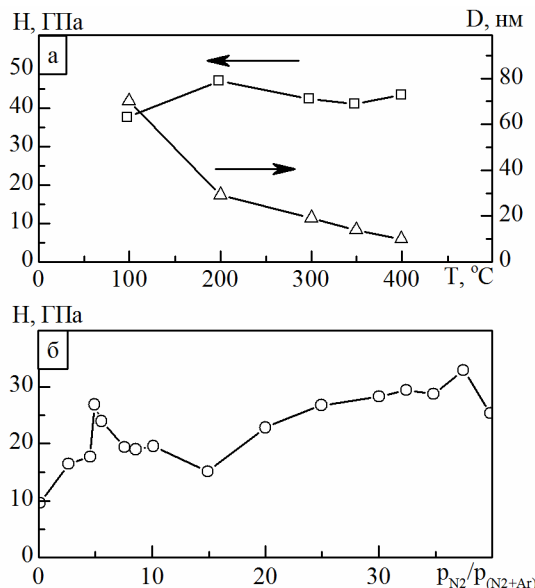


Рис. 3 – Залежність твердості від температури підкладки при $p(N_2) = 0,025$ Па і $p(N_2 + Ar) = 0,5$ Па для плівок $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ (а); та залежність твердості від концентрації газів $p(N_2)/p(N_2 + Ar)$ для плівок $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ сконденсованих на сталюю підкладку (б). Всі зразки конденсувалися на сталюю підкладку. При вимірюваннях твердості навантаження на індентор складало 12 мН [27]

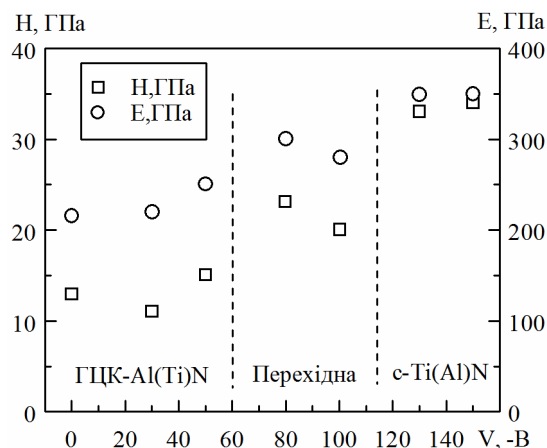


Рис. 4 – Залежність твердості та модуля пружності від прикладеної напруги зсуву на підкладці під час конденсації [28]

Покриття $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ отримані методами магнетронного розпилення та незбалансованого магнетронного розпилення характеризуються майже однаковими значеннями твердості (35 ГПа) і модуля Юнга (350 ГПа) при концентраціях титану у покритті Ti/(Ti + Al) 41 % і 60 % відповідно. Автори [28] пов'язують це фазовим переходом від AlN_x до кубічного-TiN, пояснюючи це високим рівнем стискаючих напруг (5-6 ГПа).

Найнижчі значення твердості спостерігаються, коли в покриттях кристалізуються AlN_x структура. При збільшенні величини від'ємної напруги на підкладці у даному випадку можна досягти незначного зростання твердості за рахунок повільного зростання стискаючих напружень у зразку, а також зменшення розміру зерен, згідно [28].

Результати аналізу впливу фазового складу на твердість покриттів $[\text{Al}(\text{Ti})]_x\text{N}_{1-x}$ в залежності від концентрації AlN_x (x) і конфігурації мішені представлені в таблиці 2 [29]. При $x \sim 0,40$ і $x \sim 0,67$ заміна комбінацій магнетронного розпилення з Al-IMPВП/Ti-MPPIH на Ti-IMPВП/Al-MPPIH суттєво не впливає на значення твердості (величина H становить відповідно 24 і 19 ГПа). Однак, у діапазоні проміжних концентрацій $0,40 < x < 0,67$ величина твердості суттєво залежить від конфігурації мішені.

Для плівок $[\text{Al}(\text{Ti})]_x\text{N}_{1-x}$, отриманих методом магнетронного розпилення Al-IMPВП/Ti-MPPIH , твердість H зростає зі збільшенням x і досягає максимального значення 30 ГПа при $0,55 \leq x \leq 0,60$, після чого різко зменшується до 20 ГПа при подальшому збільшенні x .

Таблиця 2 – Залежність твердості H від концентрації $x(\text{AlN}_x)$ для плівок $[\text{Al}(\text{Ti})]_x\text{N}_{1-x}$, вирощених на $\text{Si}(001)$ при $T_p = 500$ °C з використанням магнетронного розпилення: Al-IMPВП/Ti-MPPIH і Ti-IMPВП/Al-MPPIH

$x(\text{AlN}_x)$		0,4	0,5	0,6	0,67
H , ГПа	Al-IMPВП/Ti-MPPIH	24	27	30	19
	Ti-IMPВП/Al-MPPIH	24	20	18	19

На противагу цьому, залежність $H(x)$ для плівок, отриманих комбінацією магнетронних розпилень Ti-IMPВП/Al-MPPIH , носить протилежний характер: має мінімум 19 ГПа при $x > 0,4$, після чого несуттєво зростає при подальшому збільшенні концентрацій [29].

Таблиця 3 – Механічні властивості та характеристики зносостійких покриттів [30]

Покриття (позначення як у авторів)	Колір	Твердість, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Товщина, мкм	Максимальна температура, °C
TiN	золотий	24	438±8	1 – 7	600
TiCN	мідний	32	0	1 – 4	400
TiAlN (одно/багатошарові)	фіолетово-чорний	35/28	500±90/ 301±90	1 – 4	800/700
AlTiN	чорно-фіолетовий	38	336±13	1 – 4	900
AlTiN/Si ₃ N ₄	синій	45	323±13	1 – 4	1200

Узагальнена таблиця 3 порівняння твердості, модуля Юнга, товщини покриття та максимальної робочої температури вказує на те, що в залежності від типу покриття та методу його отримання можна в широких межах змінювати його властивості. Галузі використання того чи іншого зносостійкого покриття

в першу чергу обумовлені певними наперед заданими вимогами до робочого інструменту.

ВИСНОВКИ

На основі даних, отриманих рентгенографічним методом, методами просвічуючої і скануючої електронної мікроскопії, тунельної мікроскопії та методу наноіндентування, в роботі було проаналізовано структурні та механічні властивості зносостійких покриттів на основі Ti, Al та N в залежності від методу отримання (магнетронне осадження постійного струму, незбалансоване, високоімпульсне і т.п.) та умов їх одержання.

Було встановлено, що структура, фазовий склад, текстура, мікроструктура і шорсткість поверхні, а отже і характеристики твердості, тісно пов'язані зі складом мішені, величиною негативної напруги прикладеної до підкладки, співвідношення суміші газів, потужності розпилення мішені.

Показано, що використання високо потужного реактивного магнетронного розпилення замість класичного, дозволяє покращити якість плівкового покриття, збільшити щільність його структури, поліпшити адгезію та знизити шорсткість покриття.

Незалежно від співвідношення тиску робочих газів у камері $p(\text{N}_2)/p(\text{Ar})$ і вхідної потужності розпилення мішені, спостерігається сильна залежність між відношенням $\text{N}/(\text{Al} + \text{Ti})$ і твердістю. Більш високі співвідношення $\text{N}/(\text{Al} + \text{Ti})$ в покритті $[\text{Al}(\text{Ti})]_x\text{N}_{1-x}$ збільшує твердість покриттів.

Незалежно від величини напруги, що подається на підкладку на етапі осадження, хімічний склад покриттів повторює склад мішені. Тільки прикладення негативної напруги більше 100 В призводить до зменшення вмісту Al у покритті. Подальше підвищення негативної напруги на підкладці (більше – 100 В) веде за собою зменшення швидкості осадження та збільшення стискуючих напружень у самому покритті. Це супроводжується зміною структури покриттів з ГЦП-AlN до кубічного – $\text{Ti}_x\text{N}_{1-x}$. Покриття, що мають кубічну $[\text{Ti}(\text{Al})]_x\text{N}_{1-x}$ структур демонструють високі значення твердості (35 ГПа), але при цьому мають погану адгезію і механічну стійкість внаслідок крихкого і водночас жорсткого характеру структури цих тонких плівок, в поєднанні з дуже високим ступенем стискуючих напружень.

У якості надтвердих покриттів можуть бути використані нанокompatитні $[\text{Al}(\text{Ti})]_x\text{N}_{1-x}/\text{AlN}$ плівки з твердістю порядку 47 ГПа. Структурні дослідження таких плівок показали, що вони мають кристалічну структуру з відносно великим середнім розміром зерен $[\text{Al}(\text{Ti})]_x\text{N}_{1-x}$ (30 нм), орієнтованим в одному напрямку, і взаємно відокремлені один від одного фазою AlN. Такі плівкові покриття також мають високі значення пружного відновлення (до 74 %) і містять близько 20 ат. % Ti, 25 ат. % Al і 55 ат. % N.

Методика получения и свойства износостойких покрытий на основе Ti и N и Ti, Al и N

Т.П. Говорун, А.В. Пилипенко, М.В. Говорун, К.А. Дядюра

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

Обсуждается возможность повышения износостойкости режущего инструмента методом нанесения комплексных нанокompозитных покрытий. В работе рассмотрены методики получения износостойких покрытий на основе Ti, N и Al, охарактеризованы их преимущества и недостатки. Проведен анализ физико-механических и электрических свойств покрытий, их структурно-фазового состава и морфологии поверхности в зависимости от параметров конденсации. Показано, что современные методы формирования износостойких покрытий Ti_xN_{1-x} и $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ позволяют снизить интенсивность износа режущего инструмента, что обеспечит повышение его работоспособности и эффективности работы.

Ключевые слова: Режущий инструмент, Износостойкие покрытия, Поверхностное упрочнение, Износостойкость.

Methods of Obtaining and Properties of Wear-resistant Coatings Based on Ti and N and Ti, Al and N

T.P. Hovorun, O.V. Pylypenko, M.V. Hovorun, K.O. Dyadyura

Sumy State University, 2, Rymskiy-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

The possibility of improving the durability of cutting tools by applying complex nanocomposite coatings. We consider methods of getting in wear-resistant coating on the basis of Ti, N and Al, describes their advantages and disadvantages. The analysis of physical and mechanical and electrical properties of surfaces, their structural and phase composition and morphology in the top depending on the parameters of condensation. It is shown that modern methods of forming wear resistive coatings Ti_xN_{1-x} and $[Al(Ti)]_xN_{1-x}$ reduce the intensity of wear of the cutting instrument-ment that will improve its performance and efficiency.

Keywords: Cutting tool, Wearproof coverings, Surface hardening, Durability.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. М.Ю. Копейкина, С.А. Клименко, Ю.А. Мельничук, В.М. Береснев, *Сверхтвердые материалы* **5**, 87 (2008) (M.Yu. Kopeykina, S.A. Klivenko, Yu.A. Mel'nychuk, V.M. Beresnev, *Sverkhтвердые материалы* **5**, 87 (2008)).
2. Г.И. Костюк, *Физическая инженерия поверхности* **1** No 3-4, 258 (2003) (G.I. Kostyuk, *Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti* **1** No 3-4, 258 (2003)).
3. Ya.V. Zaulychny, V.G. Hignjak, N.A. Harchenko, T.P. Hovorun, O.V. Hignjak, V.Y. Dolgikh, *J. Nano-Electron. Phys.* **8** No 4, 04008 (2016).
4. Q. Yanga, L.R. Zhaoa, P.C. Patnaika, X.T. Zengb, *Wear* **261** No 2, 119 (2006).
5. K. Sato, N. Ichimiya, A. Kondo, Y. Tanaka, *Surf. Coat. Technol.* **163-164**, 135 (2003).
6. V.G. Hignjak, G.Y. Calashnicov, N.A. Harchenko, T.P. Hovorun, O.V. Hignjak, V.Y. Dolgikh, O.O. Holyshvskiy, *J. Nano-Electron. Phys.* **7** No 4, 04033 (2015).
7. V.G. Hignjak, O.E. Datsyuk, N.A. Harchenko, T.P. Hovorun, G.A. Golybovska, N.I. Shumakova, *J. Nano-Electron. Phys.* **7** No 2, 02034 (2015).
8. S-Y. Yoon, J-K. Kim, K.H. Kim, *Surf. Coat. Technol.* **161**, 237 (2002).
9. G. Kim, S.Y. Lee, J. Hahn, *Surf. Coat. Technol.* **193**, 213 (2005).
10. F. Magnus, O.B. Sveinsson, S. Olafsson, J.T. Gudmundsson, *J. Appl. Phys.* **110** No 8, 083306 (2011).
11. A.D. Pogrebnjak, K.A. Dyadyura, O.P. Gaponova, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **37** No 7, 899 (2015).
12. U.B. Arnalds, J.S. Agustsson, A.S. Ingason, A.K. Eriksson, K.B. Gylfason, J.T. Gudmundsson, S. Olafsson, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 103901 (2007).
13. F. Magnus, A.S. Ingason, Sv. Olafsson, J.T. Gudmundsson, *IEEE Electr. Dev. Lett.* **33** No 7, 1045 (2012).
14. U. Wahlstrom, L. Hultman, J.E. Sundgren, F. Adibi, I. Petrov, J.E. Greene, *Thin Solid Films* **235**, 62 (1993).
15. M. Lattemann, U. Helmersson, J.E. Greene, *Thin Solid Films* **518**, 5978 (2010).
16. U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehasarian, J.T. Gudmundsson, *Thin Solid Films* **513**, 1 (2006).
17. M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M.A. Raadu, J.T. Gudmundsson, U. Helmersson, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 591 (2010).
18. A.P. Ehasarian, J.G. Wen, I. Petrov, *J. Appl. Phys.* **101**, 054301 (2007).
19. F. Magnus, A.S. Ingason, O.B. Sveinsson, S. Olafsson, J.T. Gudmundsson, *Thin Solid Films* **520**, 1621 (2011).
20. W. Tsai, M. Delfino, J.A. Fair, D. Hodul, *J. Appl. Phys.* **73**, 4462 (1993).
21. Wan-Yu Wu, Amei Su, Yawei Liu, Chi-Ming Yeh, Wei-Chih Chen, Chi-Lung Chang, *Surf. Coat. Technol.* **303**, 48 (2016).
22. O. Knotek, M. Böhmer, T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** No 6, 2695 (1986).
23. A. Richthofen, R. Cremer, D. Neuschütz, *Mikrochim. Acta* **125**, 143 (1997).
24. G. Hakansson, J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films* **153**, 55 (1987).
25. A.S. Ingason, F. Magnus, J.S. Agustsson, S. Olafsson, J.T. Gudmundsson, *Thin Solid Films* **517**, 6731 (2009).
26. F.A. Burgmann, S.H.N. Lim, D.G. McCulloch, B.K. Gan, K.E. Davies, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek, *Thin Solid Films* **474**, 341 (2005).
27. J. Musil, H. Hruby, *Thin Solid Films* **365**, 104 (2000).
28. A. Guillaumot, F. Lapostolle, C. Langlade, A. Billard, J.C. Oliveira, A. Cavaleiro, C. Dublanche-Tixier, *IEEE T. Plasma Sci.* **38** No 11, 3040 (2010).
29. G. Greczynski, J. Lu, J. Jensen, S. Bolz, W. Kolker, Ch. Schiffrers, O. Lemmer, J.E. Greene, L. Hultman, *Surf. Coat. Technol.* **257**, 15 (2014).
30. Д. Локтев, Е. Ямашкин, *Наноиндустрия* **5**, 24 (2007) (D. Loktev, Ye. Yamashkin, *Nanoindustriya* **5**, 24 (2007)).