

УДК 533.9.924+621.793.18

¹Нестерчик Р.И., ¹То К.Т., ¹Голосов Д.А., ²Бурдовицин В.А.,
¹Завадский С.М., ¹Мельников С.Н.
БГУИР, г. Минск, Республика Беларусь
ТУСУР, г. Томск, Российская Федерация

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА-ЦИРКОНИЯ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ МОЗАИЧНОЙ МИШЕНИ

Одним из способов повышения температурной стойкости бинарных нитридных покрытий, улучшения их механических и триботехнических характеристик является добавление в состав пленок легирующих элементов (Al, Cr, Zr, C, и др.). При легировании в пленках формируется сложная многофазная структура, которая обеспечивает повышение микротвердости, снижение коэффициента трения, повышение термической стабильности и стойкости к окислению при высоких температурах [1, 2]. Значительное улучшение эксплуатационных характеристик покрытий нитрида титана может быть достигнуто при его легировании Zr. Высокая твердость и термодинамическая устойчивость таких соединений обусловлены большим подобием структур и близкими размерами атомов, что обеспечивает наличие значительных областей взаимной растворимости атомов Ti и Zr в соответствующих нитридах.

Пленки нитрида титана-циркония ($Ti_{1-x}Zr_xN_y$) наносились методом реактивного распыления Ti-Zr мозаичной мишени в среде Ar/N₂ рабочих газов. Мозаичная мишень представляла собой Ti основу Ø 80 мм и толщиной 5 мм, в которую по Ø 42 мм впрессованы восемь Zr вставок Ø 14 мм. В ходе экспериментов подложки из титана ВТ-1 устанавливались на подложкодержатель на расстоянии 81 мм от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10⁻³ Па и производилась предварительная ионная очистка подложек. Затем производилось нанесение слоев $Ti_{1-x}Zr_xN_y$. Для этого в газораспределительную систему магнетрона подавались рабочие газы. Расход Ar во всех процессах поддерживался постоянным и составлял $Q_{Ar} = 50$ мл/мин. Расход азота изменялся от 0 до 12.5 мл/мин. Для распыления Ti-Zr мишени использовался биполярный асимметричный импульсный ток (частота следования импульсов 10 кГц, амплитуда положительного импульса 25 В и длительность 3 мкс). В процессе нанесения ток разряда магнетрона поддерживался постоянным $I_t = 1.5$ А. При этом напряжение разряда, в зависимости от содержания азота, изменялось

от 451 до 507 В. Толщина наносимых пленок составляла от 2.1 до 2.7 мкм. Твердость покрытий измерялась с помощью измерителя микротвердости *Leika VMHT Mot*. Для измерений использовался индентор Кнупа. Измерения производились при нагрузке индентора 10 г (25 г) и времени сохранения нагрузки 15 с. Измерения коэффициента трения и объемного износа пленок проводились на трибометре *RPT-02* методом истирания при возвратно-поступательном движении контртела в условиях сухого трения. В качестве контртела использовался шарик \varnothing 6.3 мм из стали ШХ15. Нагрузка индентора составляла 500 мН, скорость скольжения 2 мм/с, длина двойного прохода 14 мм, количество циклов трения – 1000.

На рис. 1 представлена зависимость твердости пленок $Ti_{1-x}Zr_xN_y$ от концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов (Γ_{N_2}). Из рисунка видно, что при увеличении потока N_2 твердость пленок увеличивалась и достигала максимума 25.7 ГПа при Γ_{N_2} около 7.4 %. При дальнейшем увеличении Γ_{N_2} твердость пленок снижалась до 16 – 17 ГПа при концентрации азота около 12.3 %. Исследования триботехнических характеристик пленок в условиях сухого трения показали, что пленки, нанесенные в атмосфере Ar , имели сравнительно высокий коэффициент трения $K_T = 0.7$ (рис. 2) и большой объемный износ $2.38 \times 10^{-6} \text{ мм}^3$. При повышении Γ_{N_2} коэффициент трения снижался до 0.1 – 0.18. При этом объемный износ пленок также снижался до $(8.9 - 10.0) \times 10^{-8} \text{ мм}^3$ за двойной проход. Анализ зависимостей коэффициента трения от пути трения показал, что после начальной приработки пленки имели практически постоянный K_T на всех участках износа, что свидетельствовало об отсутствии слоистой структуры покрытий.

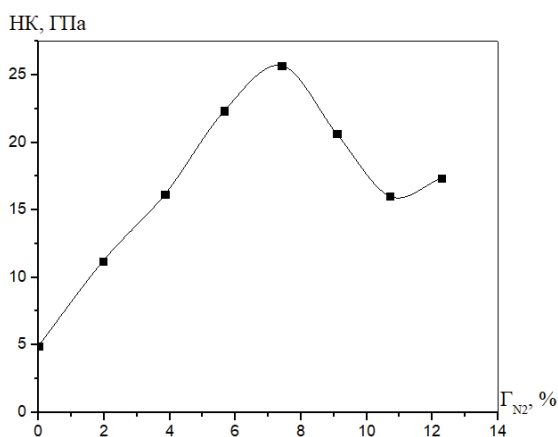


Рис 1. Зависимость твердости пленок $Ti_xZr_{1-x}N_y$ от содержания азота в Ar/N_2 смеси газов

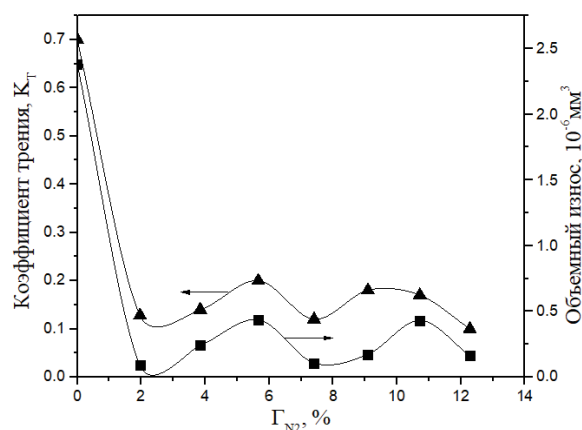


Рис 2. Зависимость коэффициента трения и объемного износа пленок $Ti_xZr_{1-x}N_y$ от концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов

На рис. 3 представлены изображения дорожки трения пленок $Ti_xZr_{1-x}N_y$, нанесенных при разной концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов. Так при распылении Ti-Zr мишени в атмосфере Ar ширина дорожки трения составила 234.3 мкм (рис. 3, а). Разрушение покрытия происходило с отслоением пленки от подложки. При нанесении пленок в Ar/N_2 смеси газов ширина дорожки трения уменьшалась и при $\Gamma_{N_2} = 7.4 \%$ составляла 83.5 мкм (рис. 3, б). При этом видно, что дорожка трения имеет равномерный износ по всей длине. Отсутствует разрушение покрытия и его отслоение от подложки.

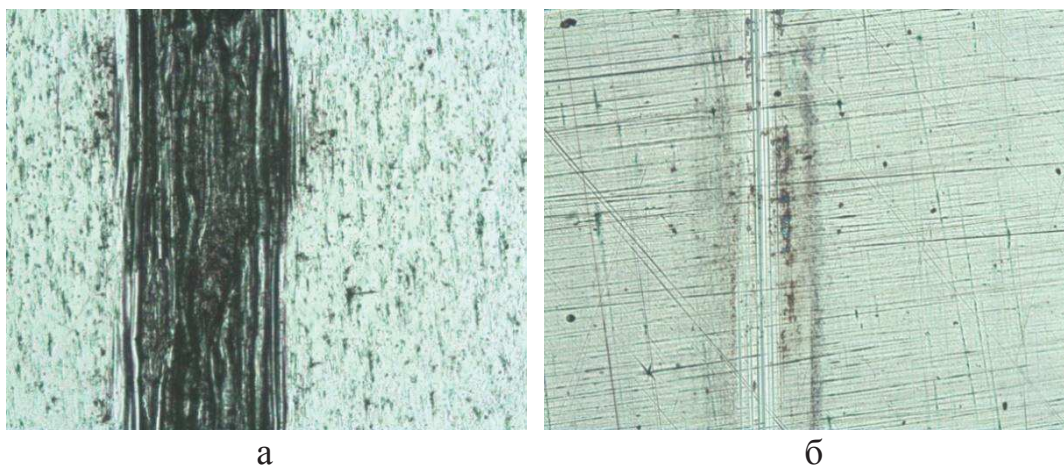


Рис 3. Дорожки трения пленок $Ti_xZr_{1-x}N_y$, нанесенных при различной концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов: а – 0 %; б – 7.4 %

Для исследования влияния повышенных температур на характеристики пленок $Ti_xZr_{1-x}N_y$ производился их отжиг в воздушной атмосфере при температурах от 20 до 500 °С. Время отжига составляло 30 мин. После отжига пленок не отмечалось значительных изменений микрорельефа поверхности пленок и их отслоения. При температуре $T = 200$ °С твердость пленок снижалась с 25.69 до 17.75 ГПа (рис. 4). При дальнейшем увеличении температуры до 300 °С твердость пленок увеличилась и достигала значения 24.24 ГПа и далее практически линейно снижалась до 5.13 ГПа при $T = 500$ °С. Пленки, отожженные при $T < 300$ °С, имели низкий коэффициент трения $K_T = 0.12 - 0.15$ и объемный износ таких пленок составлял $(8.6 - 10) \times 10^{-8}$ мм³ (рис. 5). При повышении температуры от 300 °С до 500 °С коэффициент трения увеличился и достигал 1.0 после 50 – 120 циклов трения. При этом объемный износ увеличивался до $3.17 \times 10^{-6} - 5.82 \times 10^{-5}$ мм³ за двойной проход.

Анализ полученных результатов показывает, что при концентрации азота в Ar/N_2 смеси газов около 6 – 8 % получены

однородные по толщине пленки нитрида титана-циркония с твердостью до 25.69 ГПа, коэффициентом трения менее 0.15 и объемом износа менее 10^{-7} мм³ за двойной проход. Данные пленки имеют недостаток азота. Сравнение механических и триботехнических характеристик полученных покрытий $Ti_xZr_{1-x}N_y$ с традиционным нитридом титана показывает, что легирование цирконием позволяет увеличить практически на 17 % микротвердость и износостойкость покрытий. Однако при температурах более 300 °С отмечалось резкое снижение микротвердости пленок до 5 ГПа при $T = 500$ °С и увеличение коэффициента трения и объемного износа пленок. Данное поведение, по-видимому, связано с окислением поверхности пленок и образованием кристаллитов оксидов титана и циркония.

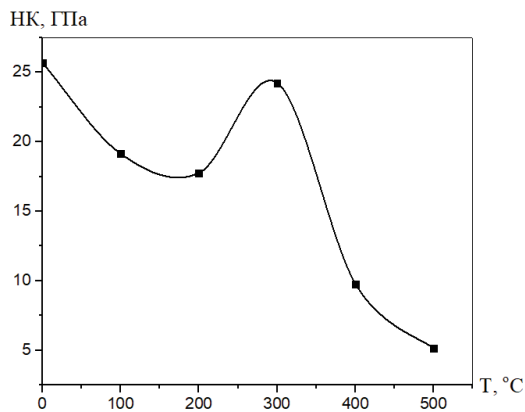


Рис 4. Зависимость твердости пленок $Ti_xZr_{1-x}N_y$ от температуры отжига

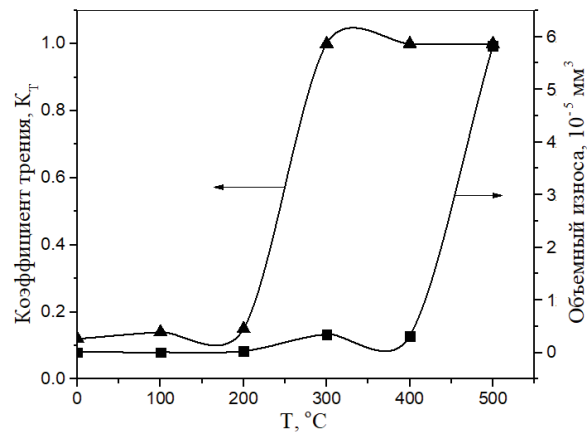


Рис 5. Зависимость коэффициента трения и объемного износа пленок $Ti_xZr_{1-x}N_y$ от температуры отжига

Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № Т20Р-199 и РФФИ в рамках научного проекта № 20-58-00010 Бел_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 476. – P. 1–29.
2. Musil, J. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 °С / J. Musil, J. Vlcek, P. Zeman // *Advances in Applied Ceramics*. – 2008. – Vol. 107. – P. 148–154.