

08

## Применение импульсного магнетронного распыления для получения покрытий системы $\text{AlN}-\text{TiB}_2-\text{TiSi}_2$

© В.М. Береснев,<sup>1</sup> И.Н. Торяник,<sup>1</sup> О.В. Соболев,<sup>2</sup> А.Д. Погребняк,<sup>3</sup> А.Ю. Кропотков,<sup>1,6</sup>  
Н.Г. Стервоедов,<sup>1</sup> У.С. Немченко,<sup>1</sup> Д.А. Колесников,<sup>4</sup> С.А. Клименко,<sup>5</sup> П.В. Турбин<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,  
61022 Харьков, Украина

<sup>2</sup> Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,  
61002 Харьков, Украина

<sup>3</sup> Сумской государственный университет,  
40007 Сумы, Украина

<sup>4</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
308015 Белгород, Россия

<sup>5</sup> Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,  
04074 Киев, Украина

<sup>6</sup> Научный физико-технологический центр Министерства образования и науки Украины и НАН Украины,  
61022 Харьков, Украина  
e-mail: beresnev-scpt@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 3 октября 2013 г.)

Импульсным магнетронным распылением получены покрытия из композиционной керамики  $\text{AlN}-\text{TiB}_2$  с добавкой  $\text{TiSi}_2$ . Размер областей упорядочения после осаждения покрытия составил порядка 1 nm, что относит структурное состояние к аморфноподобному. Отжиги при температурах 900 и 1300 °C сопровождались кристаллизацией с размерами кристаллитов 11 и 25 nm соответственно. Кристаллизация, однако, не приводит к резкому ухудшению механических свойств благодаря образованию фаз с высокой энтальпией ( $\text{AlB}_2$  при 900 °C и  $\text{AlB}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 1300 °C). Твердость покрытия при этом изменялась от 15.1 GPa в исходном состоянии до 11 GPa после отжига в 1300 °C, что позволило повысить стойкость к износу лезвийного инструмента с такими покрытиями до 1.32 раза при температуре в зоне контакта 1300 °C.

### Введение

В последнее время получило развитие импульсное магнетронное распыление — pulsed magnetron sputtering (PMS) [1,2]. Данная технология оказывает существенное влияние на формирование структуры и фазового состава покрытий. В процессе осаждения возможно получение ультрадисперсного структурного состояния (включая аморфноподобное) и новых химических соединений, что позволяет значительно совершенствовать физико-механические свойства получаемых указанным методом пленок и покрытий.

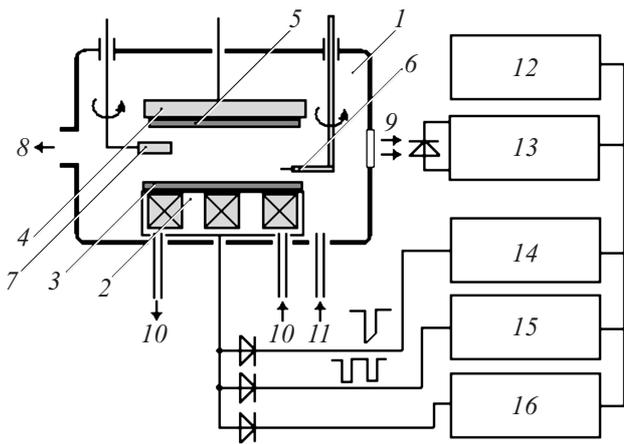
Высокая термическая стабильность свойств и высокотемпературная стойкость к окислению являются самыми привлекательными характеристиками многокомпонентных покрытий на основе керамик. Характерной особенностью применения метода импульсного магнетронного распыления многокомпонентных керамических мишеней является формирование аморфноподобного структурного состояния покрытий.

В настоящей работе исследовались возможности применения метода импульсного магнетронного распыления для получения покрытий на основе композиционной керамики  $\text{AlN}-\text{TiB}_2-\text{TiSi}_2$  с более совершенными механическими свойствами при высоких температурах (1200–1500 °C) [3].

### Методы получения и исследования покрытий системы $\text{AlN}-\text{TiB}_2-\text{TiSi}_2$

Покрытия осаждались на полированные подложки из молибдена и стали 45. В качестве испаряемого материала использовались разработанные в Институте проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины высокотемпературные композиционные системы  $\text{AlN}-\text{TiB}_2$  с добавкой  $\text{TiSi}_2$ . Схема установки для осаждения покрытий приведена на рис. 1. Параметры осаждения: импульсное напряжение, подаваемое на распыляемую мишень 700 V, ток  $\sim 2.0$  A, время нанесения 35 min, потенциал смещения на подложке  $\sim 200$  V. Парциальное давление аргона в камере при нанесении покрытий составляло  $P_{\text{Ar}} \sim 0.1$  Pa. Перед нанесением покрытий производилась очистка образцов в тлеющем разряде в течение 15 min при давлении  $P_{\text{Ar}} = 0.08$  Pa.

Исследование механических характеристик слоев покрытия  $\text{AlN}-\text{TiB}_2-\text{TiSi}_2$  осуществлялось методом наноиндентирования прибором Nanoindentor G200 (MES System, USA). Толщина покрытий, состояние границ между основой и покрытием определялись с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 600 FEG по фрактограммам излома. Кроме того, с помощью растровой электронной микроскопии изучалась



**Рис. 1.** Схема установки: 1 — вакуумная камера, 2 — планарный магнетрон, 3 — распыляемая мишень, 4 — подложкодержатель, 5 — подложка, 6 — зонд Ленгмюра, 7 — кварцевый измеритель толщины и скорости напыления, 8 — откачка, 9 — смотровое окно, 10 — водяное охлаждение, 11 — напуск рабочего газа, 12 — система управления и сбора данных, 13 — фотометр, 14 — блок поджига, 15 — блок питания импульсный, 16 — блок питания постоянный.

морфология поверхности образцов. Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в  $\text{Cu-}k_\alpha$ -излучении в режиме поточечной съемки с шагом сканирования  $0.1^\circ$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

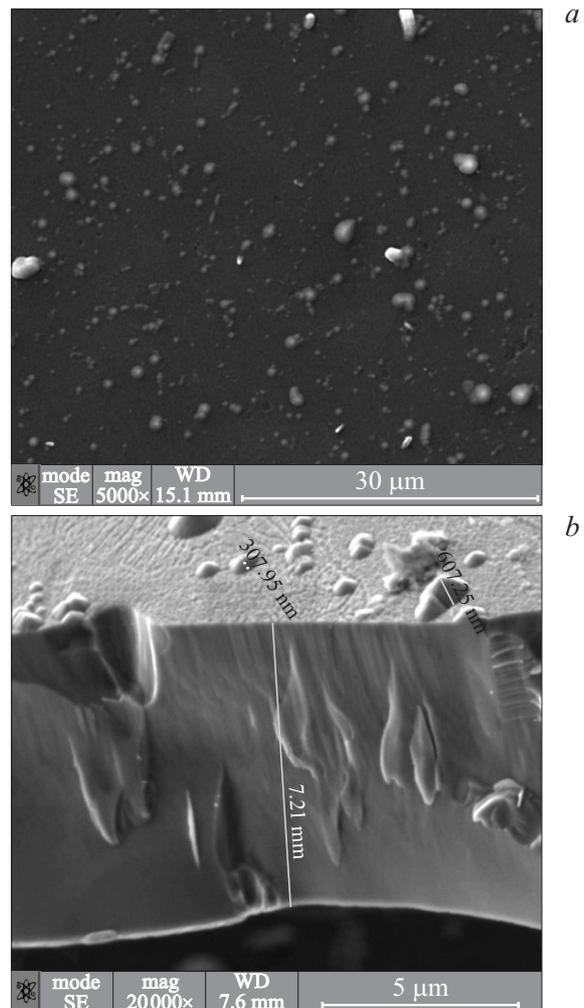
На рис. 2 приведены снимки, демонстрирующие топографию поверхности, и фрактограмма излома покрытия  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$  толщиной около  $7\ \mu\text{m}$ . Видно, что покрытия достаточно однородны с небольшими капельными вкраплениями. Однородность структуры в изломе покрытия свидетельствует о наличии выраженного кристаллического состояния и связанных с ним легких для диффузии границ.

Известно, что температурная стабильность при  $T \approx 1000^\circ\text{C}$  является недостаточной для применения многокомпонентной системы в качестве нового материала, эксплуатирующегося в условиях высоких температур. Например, в процессах фрезерования, точения или при теплоизоляции деталей, подверженных разупрочнению. Поэтому необходимо стремиться создавать новые твердые многокомпонентные системы, которые будут термически устойчивыми в некристаллическом (аморфноподобном) структурном состоянии с малым диффузионным пробегом примесных атомов, что позволит им сохранить высокую устойчивость к окислению. Наличие в формируемых покрытиях кристаллического состояния создает возможности ускоренной диффузии примесных

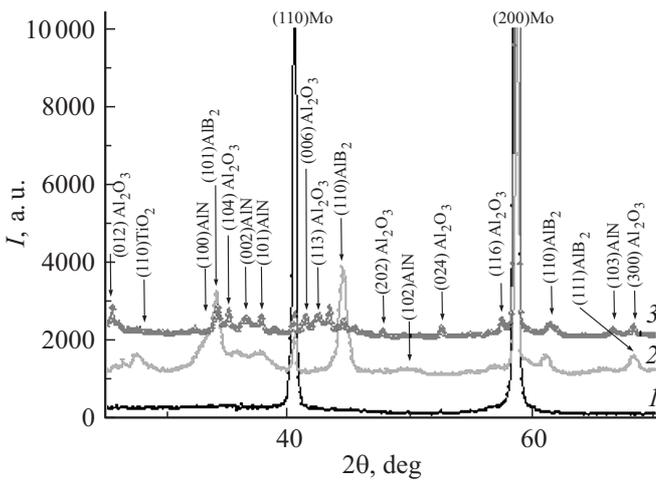
газовых атомов с поверхности вглубь покрытия по границам зерен, что приводит к значительному снижению стойкости к окислению в объеме пленки и, таким образом, ограничивает ее барьерную способность. Эффективным путем повышения устойчивости к окислению твердых покрытий является прерывание сплошного пути вдоль границ зерен от поверхности вглубь покрытия, вплоть до границы с подложкой. Процесс прерывания осуществляется в случае, если твердая пленка приобретает аморфноподобную структуру [4].

Покрытия системы  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ , полученные в настоящей работе, в исходном (после осаждения) состоянии имели аморфноподобную структуру с широким „гало“ на рентгенодифракционном спектре с центром в районе угла дифракции  $2\theta = 38^\circ$ . Кроме того, на дифракционном спектре выявляются пики от молибденовой подложки (рис. 3, кривая 1).

Для определения радиуса корреляции  $R_m$  областей упорядочения [5] в образцах с аморфноподобной струк-



**Рис. 2.** Изображение топографии поверхности (a) и бокового сечения (b) покрытия  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ .



**Рис. 3.** Участки рентгенограмм покрытий на основе AlN–TiB<sub>2</sub>–TiSi<sub>2</sub>, полученные от покрытия на подложке из молибдена, в исходном состоянии (кривая 1) и после высокотемпературных отжигов при температуре 900°C (кривая 2) и 1300°C — кривая 3.

турой используется соотношение

$$R_m \approx \frac{10}{\Delta s}, \quad (1)$$

где  $\Delta s$  — ширина первой широкоугольной „галообразной“ кривой в координатах „интенсивность–вектор рассеяния  $s$ “ (модуль вектора рассеяния  $s = |s| = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ). Полученное выражение следует из того, что радиус корреляции  $R_m$  (величина, характеризующая области упорядочения) обратно пропорционален  $\Delta s$

$$R_m = \frac{2\pi^3 z^2}{6.25 \Delta s}, \quad (2)$$

где  $z$  — индекс максимума. Для первого максимума  $z = 1$ , а  $R_m \approx 10/\Delta s$ .

Расчет для нашего случая по соотношению (2) показывает, что размер области упорядочения составляет около  $R_m = 10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$ , т.е. структуру можно отнести к аморфно-кластерному классу.

Элементный состав покрытий, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа как в исходном состоянии, так и после высокотемпературных отжигов приведен в таблице. Видно, что основа покрытий по металлической составляющей это алюминий, а по легкому

Элементный состав покрытий на основе AlN–TiB<sub>2</sub>–TiSi<sub>2</sub>

Наименование	Элементы, входящие в состав покрытий AlN–TiB <sub>2</sub> –TiSi <sub>2</sub> , at.%						
	B	C	O	N	Al	Si	Ti
Исходный	34.49	17.27	11.92	9.26	17.25	2.89	6.92
Отжиг, 900°C	38.07	12.70	13.14	8.32	18.30	2.70	6.72
Отжиг, 1300°C	23.57	30.36	26.84	6.97	11.45	0.32	0.49

наполнению — это бор. Состав остается достаточно стабильным при температуре отжига 900°C и изменяется в сторону насыщения кислородом и обеднения по атомам титана при температуре отжига 1300°C.

Как видно из рентгенодифракционных спектров (рис. 3), отжиг при температуре 900°C привел к кристаллизации (средний размер кристаллитов 11 nm) с образованием основной кристаллической фазы AlB<sub>2</sub> с гексагональной решеткой (около 60 vol.%), а также фазы AlN (около 30 vol.%), нитридной фазы BN<sub>2</sub> и фаз оксидов TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обнаруженный по данным элементного анализа покрытий углерод в связанном состоянии в виде карбидов на дифракционных спектрах не выявляется. Таким образом, можно предположить, что определяемый по элементному анализу углерод находится в виде графитовых наноразмерных включений, вклад в дифракционную картину от которых очень незначительный.

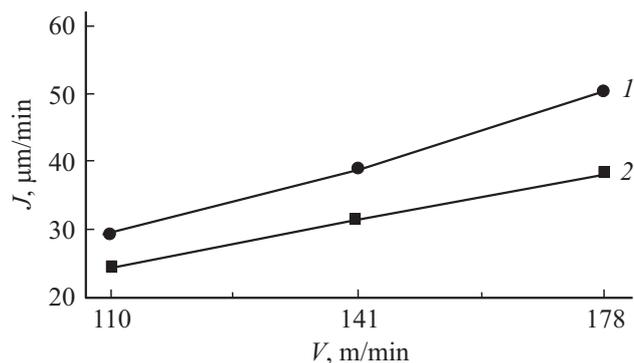
Отжиг при температуре 1300°C приводит к принципиальному изменению картины дифракционного спектра (рис. 3, кривая 3). Основной составляющей покрытия становится кристаллическая фаза оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и до 30 vol.% остается AlB<sub>2</sub>. Средний размер кристаллитов составил 25 nm.

Указанный фазовый состав хорошо соотносится с данными элементного анализа (таблица), которые свидетельствуют, что в покрытиях после высокотемпературного отжига практически отсутствует Ti, а основу составляют Al, B, O и C. Углерод, как не выявляющийся на дифракционных спектрах в связанном состоянии в виде карбидов, можно считать также находящимся в виде малых, слабоотражающих включений из углеродных атомов.

Анализ механических характеристик, проведенный методом наноиндентирования, показал, что в исходном состоянии получаемые покрытия имеют нанотвердость  $H = 15.3 \text{ GPa}$ , а модуль упругости  $E = 206 \text{ GPa}$ . Значение индекса вязкопластичности для полученной нами системы составило  $\sim 0.07$ , что является характерным значением для аморфного состояния материала [6].

Отжижки при высокой температуре хотя и понижают величину твердости, однако оставляют ее на достаточно высоком уровне: 13.1 GPa при температуре отжига 900°C и 11 GPa при температуре отжига 1300°C.

Таким образом, использование композиционной керамики, состоящей из сильных боридообразующих металлов Al и Ti, в сочетании с кремнием позволяют получать при осаждении диффузионностойкую и аморфноподобную структуры [7], которые при высоких температурах отжига переходят в кристаллическое состояние с образованием боридов. Последние позволяют сохранить при температуре 900°C достаточно высокую твердость 13.1 GPa, а при высокой температуре отжига в 1300°C даже значительное увеличение размеров кристаллитов (от 1 nm в исходном состоянии до 25 nm при отжиге 1300°C) не приводит к катастрофическому падению твердости. Последнее, по-видимому,



**Рис. 4.** Влияние скорости резания на скорость изнашивания резцов с композиционными покрытиями при точении ( $S = 0.1 \text{ mm/rev}$ ,  $t = 0.2 \text{ mm}$ ) закаленной стали ШХ15 (60 HRC): 1 — инструмент без покрытия, 2 — инструмент с покрытием.

обусловлено формированием при температуре отжига в  $1300^\circ\text{C}$  композиционного покрытия на основе кристаллитов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с высокой теплотой образования ( $\Delta H_{298, \text{Al}_2\text{O}_3} = -1674.8 \text{ kJ/mol}$  [8]) и  $\text{AlB}_2$ .

Достаточно совершенные функциональные свойства при высоких температурах многокомпонентных покрытий системы  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$  могут быть эффективно использованы для повышения работоспособности режущих инструментов при обработке сталей и сплавов высокой твердости при резании всухую. В качестве примера на рис. 4 представлены результаты испытаний по влиянию скорости резания (температура в зоне контакта при этом изменялась от  $1000$  до  $1300^\circ\text{C}$ ) на скорость изнашивания инструментов с покрытиями при точении закаленной стали ШХ15.

Как видно из полученных результатов, эффективность инструмента с покрытием  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$  возрастает при увеличении скорости резания. В исследованном диапазоне условий резания применение защитного покрытия повышает износостойкость инструмента в 1.16–1.32 раза.

Таким образом, наличие на контактных поверхностях инструмента защитного покрытия приводит к изменению физикохимии и механики контактного взаимодействия обрабатываемого изделия и инструмента, обуславливая изменение механизма его изнашивания и повышая его эксплуатационные характеристики.

## Заключение

1. Методом импульсного магнетронного распыления сформированы нанокomпозитные керамические покрытия системы  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ .

2. Рентгеноструктурным анализом установлено, что покрытия являются аморфноподобными с размером области упорядочения порядка  $1 \text{ nm}$ .

3. При высокотемпературном воздействии на покрытие ( $900$  и  $1300^\circ\text{C}$ ) наблюдается его кристаллизация с образованием кристаллитов размером  $11\text{--}25 \text{ nm}$ .

4. Твердость сформированного покрытия составляет  $15.1 \text{ GPa}$  и снижается до  $11 \text{ GPa}$  при отжиге в  $1300^\circ\text{C}$ .

5. Применение нанокomпозитного керамического покрытия системы  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$  в качестве защитного покрытия для режущего инструмента позволяет повысить устойчивость инструмента к износу до 1.32 раза при температуре в зоне контакта  $1300^\circ\text{C}$ .

Работа частично выполнена по темам НИР 0113U001079 и 0112U006974, финансируемых Министерством образования и науки Украины, и госконтракта Белгородского государственного национального исследовательского университета № 16 55211 7087 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

## Список литературы

- [1] Кузмищев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев: Аверс, 2008. 244 с.
- [2] Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 24. P. 1661–1684.
- [3] Лавренко В.А., Панасюк А.Д., Подчерняева И.А. // Порошковая металлургия. 2008. № 1/2. С. 196–203.
- [4] Musil J., Zeman P. // Sol. Stat. Phenomena. 2007. Vol. 127. P. 31–36.
- [5] Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980. 188 с.
- [6] Фирсов С.А., Роголь Т.Г. // Доп. НАН України. 2007. № 4. С. 110–114.
- [7] Musil J. Properties of hard nanocomposite thin films, in Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, properties and Performance. Ch. 5 / Eds S. Zhang, A. Nasar. London: Imperial College Press, 2007. P. 281–328.
- [8] Халлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. М.: Металлургия, 1988. 319 с.