УДК 621.793 DOI: 10.18822/byusu202301111-119

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИМПУЛЬСНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТІN

Сошина Татьяна Олеговна

кандидат технических наук, доцент с обязанностями заведующего кафедрой Технические дисциплины, Лысьвенский филиал ФГАОУ «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Лысьва, Россия E-mail: soshtanya@rambler.ru

Мезенцева Дарья Сергеевна

техник кафедры Технические дисциплины Лысьвенский филиал ФГАОУ «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Лысьва, Россия E-mail: daramezenceva40@gmail.com

Предмет исследования: покрытия на основе TiN, осажденные методом импульсного магнетронного распыления.

Цель исследования: установление влияния технологических параметров процесса импульсного магнетронного распыления: величины разрядного тока и содержания N₂ в вакуумной камере на структуру и фазовый состав покрытий на основе TiN.

Методы и объекты исследования: фазовый состав и структурные характеристики покрытия на основе TiN изучены в процессе рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа покрытий. Микроструктура сформированных покрытий на основе TiN изучена с использованием растровой электронной микроскопии. Объектом исследования являлись образцы из твердого сплава BK6 с покрытиями TiN.

Основные результаты исследования: установлено, что наибольшее влияние на формируемую структуру покрытия TiN оказывает величина разрядного тока. Увеличение содержание N₂ и разрядного тока приводит к изменению фазового состава и формированию однофазного покрытия на основе кубической фазы (111) с-TiN с увеличением степени текстурированности покрытия. Определены оптимальные величины технологических параметров, при которых формируется покрытие на основе фазы c-TiN, с минимальным уровнем внутренних напряжений, наименьшим размером зерна, плотной, столбчатой структурой.

Ключевые слова: покрытие TiN, импульсное магнетронное распыление, технологические параметры, содержание N₂, разрядный ток, фазовый состав, структурные характеристики, микроструктура,

EFFECT OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF THE PROCESS OF PULSED MAGNETRON SPUTTERING ON THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION ON TIN-BASED COATINGS

Tatyana O. Soshina

Candidate of Technical Sciences Associate Professor with the Duties of the Head Department of Technical disciplines Lysvensky branch of «Perm National Research Polytechnic University» Lysva, Russia E-mail: soshtanya@rambler.ru

Daria S. Mezentseva

Technician,Department of Technical Disciplines, Lysvensky branch of «Perm National Research Polytechnic University» Lysva, Russia E-mail: daramezenceva40@gmail.com

Subject of research: coatings based on TiN deposited by pulsed magnetron sputtering have been studied.

Purpose of research: is to establish the effect of technological parameters of the process of pulsed magnetron sputtering: the discharge current and the N2 content in the vacuum chamber on the structure and phase composition of coatings based on TiN.

Methods and objects of research: the phase composition and structural characteristics of the TiN-based coating were studied in the course of X-ray diffraction and X-ray phase analysis of coatings. The microstructure of the formed coatings based on TiN was studied using scanning electron microscopy. The object of the study were samples of VK6 hard alloy with TiN coatings.

Main results of research: it has been established that the magnitude of the discharge current has the greatest influence on the formed structure of the TiN coating. An increase in the content of N2 and the discharge current leads to a change in the phase composition and the formation of a single-phase coating based on the (111) c-TiN cubic phase with an increase in the degree of texture of the coating. The optimal values of technological parameters are determined at which a coating based on the c-TiN phase is formed, with a minimum level of internal stresses, the smallest grain size, and a dense, columnar structure.

Keywords: TiN coating, pulsed magnetron sputtering, technological parameters, nitrogen content, discharge current, phase composition, structural characteristics, microstructure.

Введение

Динамика развития обрабатывающей промышленности в России в последние годы определяет увеличивающие требования, предъявляемые к современному режущему инструменту, такие как высокая стойкость и надежность [1, 2]. Общемировые тенденции по увеличению срока службы режущего инструмента связывают с многофункциональными многослойными покрытиями на основе соединений TiN, ZrN, CrN, TiAlN, TiZrN и др. [2–4]. Промышленное применение с области упрочнения режущего инструмента получили магнетронные распылительные системы (MPC), реализующие технологию осаждения покрытий в вакууме (PVD метод) [5–7]. Имеющиеся у классических MPC технологические ограничения привели к созданию MPC, работающих в импульсном режиме – импульсные магнетронные распылительные системы (ИМРС). ИМРС позволяют решить ряд технологических проблем: понизить температурную нагрузку на режущий инструмент в процессе его упрочнения до 180 °С благодаря скважности импульсов, увеличить плотность и текстурированность осаждаемого покрытия за счет увеличения степени ионизации осаждаемого металлического субстрата до 90 % [8– 10]. Осажденные в условия импульсного магнетронного распыления (ИМР) покрытия обладают высокой твердостью, хорошей стойкостью к воздействию агрессивных сред и низким коэффициентом трения [10–12]. Известно, что степень ионизации паров металла определяется максимальной величиной плотности тока и мощности импульсного разряда и, как следствие, требуемые эксплуатационные параметры у покрытия могут быть достигнуты в строго определенном диапазоне работы ИМРС при комплексе технологических параметров [11, 13].

Среди технологических параметров ИМР, оказывающих существенное воздействие на формируемое покрытие наряду с давлением газа в вакуумной камере, напряжением, подаваемым на материал основы, величине и скважности импульса [7, 13–15], важное значение имеют величина разрядного тока, подающегося на мишень магнетрона и содержание реакционного газа (N2) в вакуумной камере [16]. Металлический субстрат (Ti), содержание которого определяется величиной разрядного тока на мишени магнетрона, поступает в зону реакции в атомарном и ионизованном состоянии. Содержание реактивного газа в вакуумной камере ИМРС влияет на энергию падающих ионов металлического субстрата, которая определяет скорость роста покрытия, достижение стехиометрического состава, плотность, структуру и свойства [8].

Получение покрытия, обладающего комплексом требуемых свойств возможно только при детальном понимании зависимостей структуры и фазового состава покрытия от технологических параметров его осаждения [7, 17–20]. Целью данного исследования являлось изучение влияния величины разрядного тока на Ті мишени и содержания азота в вакуумной камере на структуру и фазовый состав покрытий на основе TiN (далее – покрытий TiN).

Результаты и обсуждение

Покрытия ТіN осаждены методом ИМР на установке Unicoat-600 (производство НПФ «Элан-Практик») на тестовые образцы из твердого сплава ВК6. Технологический процесс осаждения покрытий ТiN состоял из операций: ионная очистка поверхности образца с подачей на него высокого импульсного напряжения \rightarrow осаждение адгезионного подслоя Ti \rightarrow осаждение рабочих слоев TiN. Постоянными оставались параметры технологического процесса: давление газа в вакуумной камере – 0,28 Па; напряжение смещения – 65В; скорость вращения образцов в вакуумной камере 25 об/мин. Эксперимент с изменением содержания N₂ проходил при постоянном значении разрядного тока I_{Ti}, а эксперимент с изменением величины разрядного тока I_{Ti} – при постоянной концентрации N₂ в камере. Температура нагрева образцов в процессе осаждения покрытия TiN составила 230...250 °C. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ покрытий TiN проведен на дифрактометре ДРОН-4. Режимы съемки: излучение – Cu К α , напряжение и ток на рентгеновской трубке – 30 кВ и 20 мА соответственно. Микроструктурный анализ изломов покрытий TiN изучены с использованием сканирующего электронного микроскопа Ultra 55.

Изменение содержания N₂ в вакуумной камере приводит к изменению фазового состава покрытия TiN и его структурных характеристик (рис. 1, табл. 1). При минимальном содержания N₂ формируется двухфазное покрытие с преобладанием объемной доли кубической фазы с-TiN, дополнительной фазой является гексагональная фаза h-TiN_{0,3}. Увеличение содержания N₂ до 30 % приводит к исчезновению гексагональной фазы h-TiN_{0,3} и формированию однофазного покрытия на основе фазы с-TiN.

Анализ структурных характеристик покрытия показал снижение степени деформации кристаллической решетки (КР) основной фазы с-TiN с увеличением содержания N₂ до 30 % (табл. 1). Максимальные отклонения параметра КР Δa от стехиометрических значений наблюдаются у покрытия, сформированного при минимальном содержании N₂ = 8 %, что

объясняется невысокой степенью ионизации потока металлической плазмы в условиях дефицита реакционного газа. Снижение уровня внутренних напряжений в покрытии при увеличении содержания N₂ подтверждается уменьшением полуширины пиков фаз β^0 и отклонений положения дифракционных пиков $\Delta 2\theta$.



Рисунок 1 — Дифрактограммы покрытий TiN, сформированных ИМР при различном содержании N_2

Таблица 1

Фазовый состав и параметры структуры покрытий	i TiN
в зависимости от содержания N_2	

N ₂ , %	Объем	ная доля фаз	$- T_{(111)\text{TiN}} \Delta 2\theta, \% \Delta 2\theta$	A = 0/	$\beta^{0}_{(111)}$	
	c-TiN	h-TiN _{0,3}		I (111)TiN	Δ20, %	$\Delta a, \gamma_0$
8	92	8	0,76	-1,1	0,6	0,6
20	100	-	0,88	-0,8	0,3	0,5
30	100	-	0,91	-0,3	0,04	0,5

Величина разрядного тока, подаваемого на титановую мишень магнетрона в диапазоне $I_{Ti} = 9...13$ А оказывает влияние на соотношение входящих основных фаз покрытия: с-TiN и h-TiN_{0,3} (рис. 2). Двухфазное покрытие на основе фазы (111) с-TiN формируется при значении разрядного тока 9...11 А (табл. 2). Увеличение разрядного тока до 13 А приводит к исчезновению дополнительной фазы h-TiN_{0,3}. Формируется однофазное покрытие на основе фазы (111) с-TiN с максимальной степенью текстурированности зерен. По уменьшению отклонения параметра КР Δa основной фазы с-TiN, уменьшению уширения пиков основных фаз β^0

и отклонению положений дифракционных пиков $\Delta 2\theta$ можно судить о снижении степени деформации КР и уменьшению уровня внутренних напряжений в покрытии, формируемом при увеличении величины разрядного тока до 13А.



Рисунок 2 – Дифрактограммы покрытий TiN, сформированных ИМР при различном значении разрядного тока

Изменение величины разрядного тока на Ті мишени и содержания N_2 в вакуумной камере не оказывает влияние на преимущественную ориентацию зерен в покрытиях TiN. Сохраняется преимущественная ориентация зерен в направлении (111) для всего диапазона исследуемых технологических параметров. Однако отмечено влияние содержания N_2 и величины разрядного тока на степень текстурированности, которая повышается при увеличении значений технологических параметров ИМС (табл. 2).

Таблица 2

I _{Ti} , A	Объем	ная доля фаз	- T _{(111)TiN}		A 0/	$\beta^{0}_{(111)}$
	c-TiN	h-TiN _{0,3}		I (111)TiN	$\Delta 2\theta, \%$	$\Delta a, \gamma_0$
9	0,83	0,17	0,76	-1,8	0,6	0,4
11	0,91	0,09	0,70	-0,6	0,5	0,4
13	100	-	0,80	-0,4	0,2	0,5

Фазовый состав и структурные характеристики покрытий TiN в зависимости от величины разрядного тока

Т. О. Сошина, Д. С. Мезенцева

Микроструктура покрытий TiN, полученных в исследуемом интервале содержания N_2 , существенно не изменяется, формируемая структура описывается как столбчатая, зернистая разной степени плотности. При увеличении содержания N_2 до 30 % увеличивается плотность структуры и когезионная прочность. Так, при максимальном содержании N_2 формируемые покрытия имеют столбчатое нанокристаллическое строение с размером зерна 50...100 нм.





Рисунок 3 – Микроструктура покрытий TiN, сформированных при содержании N2: а) 8 % б) 20 % в) 30 %

Величина разрядного тока оказывает существенное влияние на микроструктуру покрытий ТiN. При минимальном значении разрядного тока 9 А формируется тонкое покрытие с низкой плотностью зерен, ориентированных под углом к подложке и значительным количеством дефектов и неравномерности строения, что может быть обусловлено анизотропией скоростей формирования покрытия при недостаточности атомов Ti в ионизированной металлической плазме. Покрытию TiN, полученному при минимальной величине разрядного тока, соответствует наибольший размер зерна 70...150 нм. Увеличение разрядного тока на Ti мишени приводит к упорядочению структуры с повышением ее плотности и снижением количества видимых дефектов. В условиях максимальной величины разрядного тока 13 А формируется плотная нанокристаллическая структура покрытия, зерна которой имеют размер 50...70 нм и ориентированы перпендикулярно к поверхности подложки.

Влияние технологических параметров процесса импульсного магнетронного распыления на структуру и фазовый состав покрытий на основе TiN





в)

Рисунок 4 – Микроструктура покрытий TiN, сформированных при величине разрядного тока: а) 9 А; б) 11 А; в) 13 А

Заключение и выводы

Микроструктурные исследования полученных покрытий TiN позволили установить, что наибольшее влияние на формируемую структуру оказывает величина разрядного тока на Ti мишени. Изменение содержания N_2 в вакуумной камере не изменяет тип структуры, но изменяет ее отдельные характеристики. Увеличение содержания N_2 и величины разрядного тока приводит к формированию менее напряженного покрытия с малым размером зерна до 70 нм, способствует стабилизации структуры и благоприятно сказывается на когезионной прочности покрытия.

Фазовый состав покрытий TiN изменяется в зависимости от содержания N_2 и величины разрядного тока. Увеличение содержания N_2 и разрядного тока приводит к изменению фазового состава покрытий TiN, заключающегося в снижении объемной доли гексагональной фазы h-TiN_{0,3} и формированию однофазного покрытия на основе кубической фазы (111) с-TiN с максимальной степени тестурированности покрытия.

Покрытие TiN на основе фазы с-TiN, плотной столбчатой структурой, минимальным уровнем внутренних напряжений, максимальной степенью текстурированности, наименьшим размером зерна и дефектов покрытия формируется при оптимальном содержании N_2 30 % и величине разрядного тока 13 А.

Литература

1. Маркова, Е. А. Износостойкие покрытия для режущих инструментов: пособие для студентов специальности «Технологическое оборудование машиностроительного производства» / Е. А. Маркова, О. К. Яцкевич. – Минск : БНТУ, 2021. – 50 с. – ISBN 978-985-583-649-1. – Текст: непосредственный.

2. Афанасьева, Ю. Д. Технология нанесения покрытий Ti-TiN на режущий инструмент / Ю. Д. Афанасьева, С. Р. Шехтман. – Текст: непосредственный // Вестник УГАТУ. – 2018. – Т. 22., № 4(81). – С. 3–9.

3. Badaluddin, N. A. Coatings of cutting tools and their contribution to improve mechanical properties: a brief reviw / N. A. Badaluddin, W. F. Hakim W Zamri, M. F. Din. – Text : immediate // Journal of Applied Engineering Research. – 2018. – V. 13, № 14. – Pp. 11653–11664.

4. Hörling, A. Mechanical properties and machining performance of Ti1-xAlxN-coated cutting tools / A. Hörling, L. Hultman, M. Oden, J. Sjölen, L. Karlsson. – Text : immediate // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 191. – P. 384–392.

5. Берлин, Е. Б. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением / Е. Б. Берлин, Л. А. Сейдман. – М. : Техносфера, 2014. – 256 с. – ISBN 978-5-9710-9680-1. – Текст : непосредственный.

6. Удовиченко, С. Ю. Пучково-плазменные технологии для создания материалов и устройств микро- и наноэлектроники. Часть 1-я: методическое пособие по организации самостоятельной работы студентов направления 011200.68 – Физика, магистерская программа «Физика наноструктур и наносистем» / С. Ю. Удовиченко. – Тюмень : Изд-во Тюменского государственного университета, 2014. – 85 с. – Текст: непосредственный.

7. Вольпян, О. Д. Магнетронное нанесение оптических покрытий при питании магнетронов переменным напряжением средней частоты / О. Д. Вольпян, А. И. Кузьмичев. – Текст : непосредственный // Прикладная физика. – 2008. – № 3. – С. 34–52.

8. Федотов, А. В. Многофункциональные нанокомпозитные покрытия / А. В. Федотов, Ю. А. Агабеков, В. П. Мачикин. – Текст : непосредственный // Наноиндустрия. – 2008. – № 1. – С. 24–26.

9. El–Awadi, G. A. Structure and Properties of thin Hard Coating Tialn layers Deposited by pvd on Heated Substrate wc/co / G. A. El–Awadi, S. Abdel-Samad, A. F. Waheed. – Text : immediate // Arab Journal of Nuclear Science and Applications. – 2014. – Vol. 47, iss. 1. – P. 138–144.

10. Tański, T. TEM microstructure investigations of aluminium alloys used as coating substrate / T. Tański, K. Labisz, L.A. Dobrzański, M. Wiśniowski, W. Matysiak. – Text: immediate // Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 59, № 2. – P. 82–92.

11. Каменева, А. Л. Физико-механические свойства пленок на основе Ti-Al-N, формируемых импульсным магнетронным распылении при переменном давлении газовой смеси / А. Л Каменева, Т. О. Сошина. – Текст : непосредственный // Вестник Магнитогорского технического университета им. Г. И. Носова». – 2013. – № 4. – С. 60–64.

12. Wu, Wan-Yu. Bioapplication of TiN thin films deposited using high power impulse magnetron sputtering / Wan-YuWu, Man-Yee Chan, Yu-Hsuan Hsu, Guan-Zhen Chen, Shu-Chuan Liao, Cheng-Hung Lee, Ping-Wing Lui. – Text: immediate // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 362. – P. 167–175.

13. Каменева, А. Л. Коррозионная стойкость покрытий на основе Ti1-хAlxN в растворе хлорида натрия / А. Л. Каменева, В. И. Кичигин, Т. О. Сошина. – Текст : непосредственный // Коррозия: материалы, защита. – 2014. – № 10. – С. 34–41.

14. Сошина, Т. О. Проектирование многослойных пленок на основе слоев Ti1-хAхN с высокими функциональными свойствами / Т. О. Сошина. – Текст : электронный // Науковедение. – 2015. – Т.7, № 2. – URL : http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol7-2-technics (дата обращения 18.01.2023).

15. Работкин, С. В. Нанесение прозрачных проводящих покрытий на основе оксида цинка методом магнетронного распыления : дис...канд.техн.наук / С. В. Работкин. – Текст : непосредственный. – Томск, 2009. – 146 с.

16. Жуков, В. В. Распыление мишени магнетронного диода в присутствии внешнего ионного пучка / В.В.Жуков, В.П. Кривобоков, С.Н. Янин. – Текст : электронный // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76, № 4. – С. 1–6. – URL : https://studylib.ru/doc/2022570/ raspylenie-misheni-magnetronnogo-dioda-v-prisutstvii (дата обращения 20.01.2023).

17. Chang, Chi-Lung. The Effect of Match between High Power Impulse and Bias Voltage: TiN Coating Deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering by / Chi-Lung Chang, Ching-Yen Lin, Fu-Chi Yang, Jian-Fu Tang. – Text : electronic. – Coatings. – 2021. – № 11(7). – URL : https://doi.org/10.3390/coatings11070822 (дата обращения 20.01.2023).

18. Нарцев, В. М. Зависимость структуры AlN покрытий от концентрации азота при осаждении на сапфир магнетронным методом / В. М. Нарцев, С. В. Зайцев, Д. С. Прохоренков, Е. И. Евтушенко, В. С. Ващилин. – Текст : электронный // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2016. – № 1. – URL : https://cyberleninka.ru/article/n/zavisimost-struktury-aln-pokrytiy-ot-kontsentratsii-azota-pri-osazhdenii-na-sapfir-magnetronnym-metodom/viewer (дата обращения 20.01.2023).

19. Юрьев, Ю. Н. Свойства пленок нитрида титана, полученных методом магнетронного распыления / Ю. Н. Юрьев, К. С. Михневич, В. П. Кривобоков, Д. В. Сиделев, Д. В. Киселева, В. А. Новиков. – Текст : непосредственный // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т. 16, № 4(3). – С. 672–676.

20. Danismani, S. The Effects of Coating Obtained by DC Reactive Magnetron Sputtering Technique on the Wear Performance of Engine Parts. – Text : immediate / S. Danismani, O. Bendes // Gazi University Journal of Science. – 2014. – Vol. 27, I.2. – P. 871–881.

21. Сошина, Т. О. Проектирование многослойного покрытия TiAlN-TiN-TiAlN с высокими трибологическими свойствами / Т. О. Сошина, В. А. Плюснина, О. И. Сошина. – Текст : непосредственный // Вестник ПНИПУ. Машиностроение и материаловедение. – 2022. – № 1 – 2022. – С. 21–27.