

УДК 621.793.182, 621.893

## ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МИШЕНЕЙ

Калинин Владимир Николаевич <sup>(1)</sup>, Попова Мария Григорьевна <sup>(2)</sup>

*Магистр 1 года <sup>(1)</sup>, студент 4 курса <sup>(2)</sup>,*

*кафедра «Электронные технологии в машиностроении»*

*Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана*

*Научный руководитель: А.И.Беликов,*

*кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении»*

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается расширение спектра номенклатуры тонкопленочных покрытий машиностроительного назначения для разных областей науки и техники. Существенное влияние на динамику этого процесса оказывает интенсификация исследований в сфере нанотехнологий, разработка новых наноструктурных и нанокompозитных покрытий, развитие методов вакуумного нанесения тонких пленок. Нанокompозитные тонкопленочные покрытия, содержащие в своем составе твердые и твердосмазочные материалы, представляют практический интерес благодаря повышенным трибологическим характеристикам, которыми обладают. При этом, химический и фазовый состав, геометрические характеристики структуры композита определяют результирующие трибологические и механические свойства покрытия. Современные исследования показывают, что даже небольшие отклонения в стехиометрическом составе покрытия могут приводить к значительному изменению свойств.

При реализации технологии путем одновременного осаждения компонентов покрытия из нескольких потоков, сформированных ионным распылением отдельных мишеней, (например, Ti+Al и MoS<sub>2</sub>), в результате чего формируется 3D-нанокompозитная структура покрытия, в разных областях поверхности осаждения соотношение компонентов может существенно отличаться. Поэтому в работе [1] была предложена технология, альтернативная такому варианту реализации, и позволяющая повысить однородность стехиометрического состава покрытия, особенно для крупных деталей. Реализуется такая технология путем формирования общего потока осаждаемых компонентов покрытия за счет распыления единой прессованной композитной мишени, содержащей все компоненты, что обеспечивает не только повышение однородности состава покрытия, но также и снижение сложности и стоимости технологической системы оборудования (уменьшение количества источников и упрощение технологической оснастки).

Известно, что механические свойства большинства материалов испытывают значительные изменения в субмикронных масштабах. Влияние масштабного фактора особенно сказывается на параметрах, характеризующих переход от упругого к упругопластическому деформированию, а также на механизмах зарождения и протекания начальных стадий пластической деформации. Следовательно, изучение твердости наноструктурных покрытий, формируемых методом распыления композитных мишеней, является актуальной задачей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов трибологических наноструктурных покрытий использовалась распыляемая мишень, полученная перемешиванием смеси порошков Ti+Al+MoS<sub>2</sub> (в следующих пропорциях: Ti – 40 ат.%, Al – 47,5 ат.%, MoS<sub>2</sub> – 12,5 ат.%) с последующим холодным прессованием [2]. Внешний вид экземпляра готовой мишени диаметром 78 мм, представлен на рис.1.

Для проведения работ по нанесению покрытий использовалась вакуумная технологическая установка кафедры МТ-11 «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ имени Н.Э.Баумана, оснащенная автономным источником ионов и сбалансированными магнетронными распылительными системами под планарные мишени диаметром 78 мм (рис.3). Вакуумная система установки состоит из механического форвакуумного и паромасляного насосов и обеспечивает достижение остаточного вакуума в технологической камере на уровне  $10^{-3}$  Па. Двухканальная газовая система с компьютерным управлением обеспечивает формирование газовой смеси требуемом соотношении на основе рабочего (аргон) и реактивного (азот) газов. Нанесение покрытий осуществлялось при давлении аргона порядка  $10^{-1}$  Па. Покрытия наносились одновременно на полированные ситалловые подложки и на пластинки из стали X18H10T, шероховатость поверхности которых составляла порядка 0,4 Ra. Перед нанесением покрытий предварительно выполнялась подготовка поверхности подложек, состоящая из двух этапов:

1 этап - промывка в ультразвуковой ванне в ацетоне ОСЧ 9-5 – 10 мин; в этиловом спирте – 10 мин.;

2 этап - обработка поверхности потоком ионов аргона из автономного источника ионов типа «Радикал» с холодным катодом при следующих режимах: давление в камере –  $7 \cdot 10^{-4}$  Торр, плотность ионного тока на подложке –  $150 \text{ мкА/см}^2$ , время обработки – 30 мин.

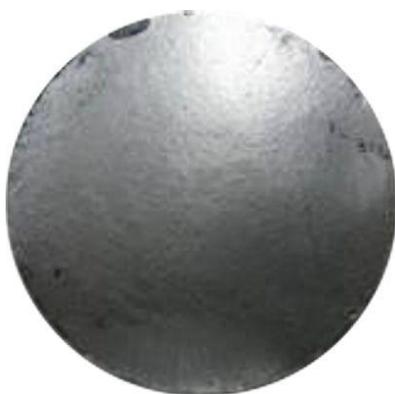


Рис. 1. Внешний вид прессованной мишени и вакуумной установки, используемой для нанесения покрытий методом магнетронного распыления

Целью проводимых исследований являлось исследование твердости нанокompозитных покрытий, формируемых методом распыления многокомпонентной мишени. В работе [1] представлены результаты исследования химического состава полученных покрытий и особенности распыления многокомпонентной прессованной мишени на основе металлов (титан и алюминий) и дисульфида молибдена, используемой в процессе нанесения пленок.

Сущность методов нанесения тонких пленок путем распыления в вакууме, бомбардируемой ионами инертного газа, мишени заключается в кинетическом воздействии ускоренных тяжелых ионов инертного газа, как правило, аргона, на поверхность мишени из распыляемого материала, в результате чего образуется поток пленкообразующих частиц, осаждаемых на поверхность изделия. Метод обеспечивает формирование качественных покрытий на основе самых разнообразных материалов, включая тугоплавкие металлы, практически любые неорганические материалы, используемые в современной технике,

поддаются распылению ускоренными ионами и на их базе могут быть сформированы покрытия сложного состава и структуры, включая оксиды и нитриды металлов.

Среди методов распыления широкое промышленное распространение получил метод магнетронного распыления, обеспечивающий процесс при более низких давлениях и более высокие скорости роста пленок. В магнетронной распылительной системе повышенные характеристики достигаются за счет применения скрещенного магнитного и электрического полей, что приводит к возникновению аномального тлеющего разряда и увеличению плотности плазмы. Применение в магнетронных распылительных системах современных источников питания дает возможность стабилизировать процесс по различным параметрам: току, напряжению, мощности, что обеспечивает высокую управляемость процессом напыления и качество получаемых покрытий.

Для изучения механических характеристик композитных покрытий были отобраны два образца, режимы напыления которых, приведены в таблице 1:

Толщина покрытий, полученных на свидетелях, измерялась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) "Solver-NEXT" компании "NT-MDT". Измеренная толщина для покрытий составила примерно 4 мкм.

Таблица 1. Режимы нанесения покрытий на образцы

	Режим работы магнетрона	Давление в камере, Торр	Напряжение разряда, В	Ток разряда, А	Потенциал смещения на подложку, В
Образец №1 (15.04)	постоянный	$8 \cdot 10^{-4}$	460	0,9	60
Образец №2 (04.06)	импульсный	$8 \cdot 10^{-4}$	710	0,9	62

## НАНОИНДЕНТИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ

Одним из основных современных методов исследования механических свойств материалов в наномасштабе является метод наноиндентирования (далее НИ) или индентирования (depth-sensing indentation), заключающийся в прецизионном нагружении плоской поверхности образца индентором с одновременной регистрацией усилия внедрения  $P$  и глубины внедрения  $h$ , что позволяет локализовать деформацию в субмикронной области исследуемого материала.

Определение твердости и модуля упругости поверхности полученных образцов проводилось путем наноиндентирования на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) "Solver-NEXT" компании "NT-MDT" с использованием наносклерометрической головки с трехгранным алмазным индентором Берковича. Принцип работы прибора при наноиндентировании следующий. Наконечник индентора, перпендикулярный к поверхности образца, вдавливаются в нее, путем приложения возрастающей нагрузки до предварительно заданной величины. Выдерживается заданное время при максимальной нагрузке, и затем её постепенно снижают.

Рисунок 2 иллюстрирует общую схему нагружения – разгрузки и фиксируемые параметры, из которых по методике Оливера – Фарра оценивались модуль Юнга ( $E$ ), контактная жесткость ( $S = dP/dh$ ), твердость ( $H = P_{max}/A$ ), где  $A$  – площадь проекции отпечатка.

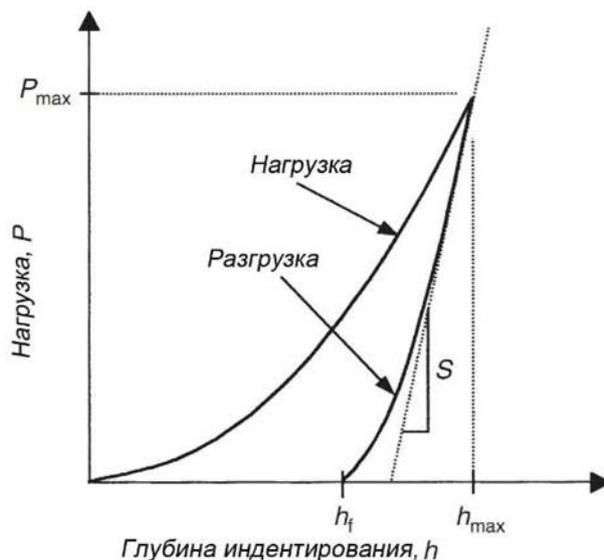


Рис. 2. Схема нагружения и разгрузки образца

Методика измерений:

1. Образца закрепляется на опорной поверхности перпендикулярно к направлению индентирования.
2. В испытательном цикле задаются: диапазон прикладываемых нагрузок, скорость нагружения, число измеряемых точек.
3. Во время выполнения измерений установка должна быть защищена от ударов и вибраций, воздушных потоков и температурных колебаний, которые могут значительно повлиять на результаты измерений.
4. Важно, чтобы на результаты измерений не влияло наличие в области контакта границ образца наплывов и впадин, вызванных предыдущим индентированием в серии. Эти факторы влияют на свойства образца, поэтому минимальное расстояние между отпечатками должно, как минимум, в 5 раз превышать самый большой диаметр отпечатка [3].

Настройка оптического датчика и создание калибровочной записи проводились по эталону (кварцу) с твердостью  $H=9,5\pm 0,5$  ГПа. Калибровочная запись создавалась по 100 точкам.

Параметры измерений:

- Скорость приближения образца к зонду и обратно 20 секунд на измерение;
- Диапазон нагрузки от 1 до 8 мН для первого образца и от 1 до 7 мН для второго; для определения каждого значения параметров выполнялось до 10 уколов;
- Размер площади индентирования 50x50 мкм;
- Количество измеряемых точек - 49.

Наноиндентирование проводилось на образцах с покрытием на ситалловых подложках. Полученные результаты измерений представлены в таблице 2. В таблице 3 также приведен химический состав исследуемых покрытий.

Таблица 2. Результаты измерений

	Твердость $H$ , ГПа	Модуль упругости $E$ , ГПа
Образец №1 (15.04)	5,21	66,06
Образец №2 (04.06)	3,97	34,97

Таблица 3. Химический состав покрытий (данные в атомных процентах), нанесенных распылением мишени Ti+Al+MoS<sub>2</sub> на ситалловые подложки [1]

№ покрытия	Al, %	Ti, %	MoS <sub>2</sub> , %
Образец №1 (15.04)	51,94	33,61	14,45
Образец №2 (04.06)	51,52	36,07	12,41

После НИ дополнительно проводилось сканирование проработанной области для оценки качества полученных отпечатков. На рис. 3 представлен скан поверхности образца №1 после индентирования, с периодической структурой отпечатков индентора на исследуемой поверхности. На изображении видно, что расстояние между отпечатками существенно (более чем в 5 раз) превышает диаметр одного отпечатка, что соответствует требованиям измерений согласно [3].

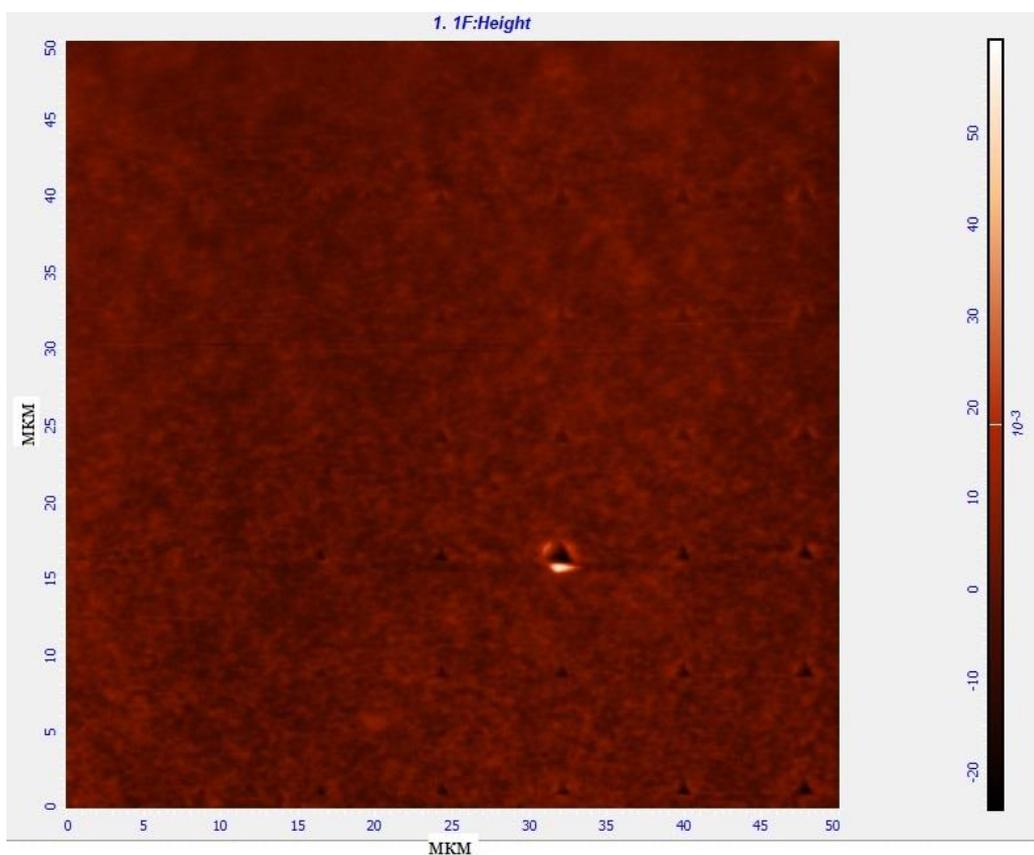


Рис. 3. Скан поверхности образца №1 (размер области 50x50 мкм)

На рисунке 4 представлен скан поверхности образца – а) и профиль отпечатка – б). Из рисунка 4б видно, что глубина проникновения индентора после снятия нагрузки составляет примерно 35 нм. Искажение геометрической формы в виде образования небольшого пластического навала вокруг отпечатка обычно возникает при внедрении индентора в мягкий материал.

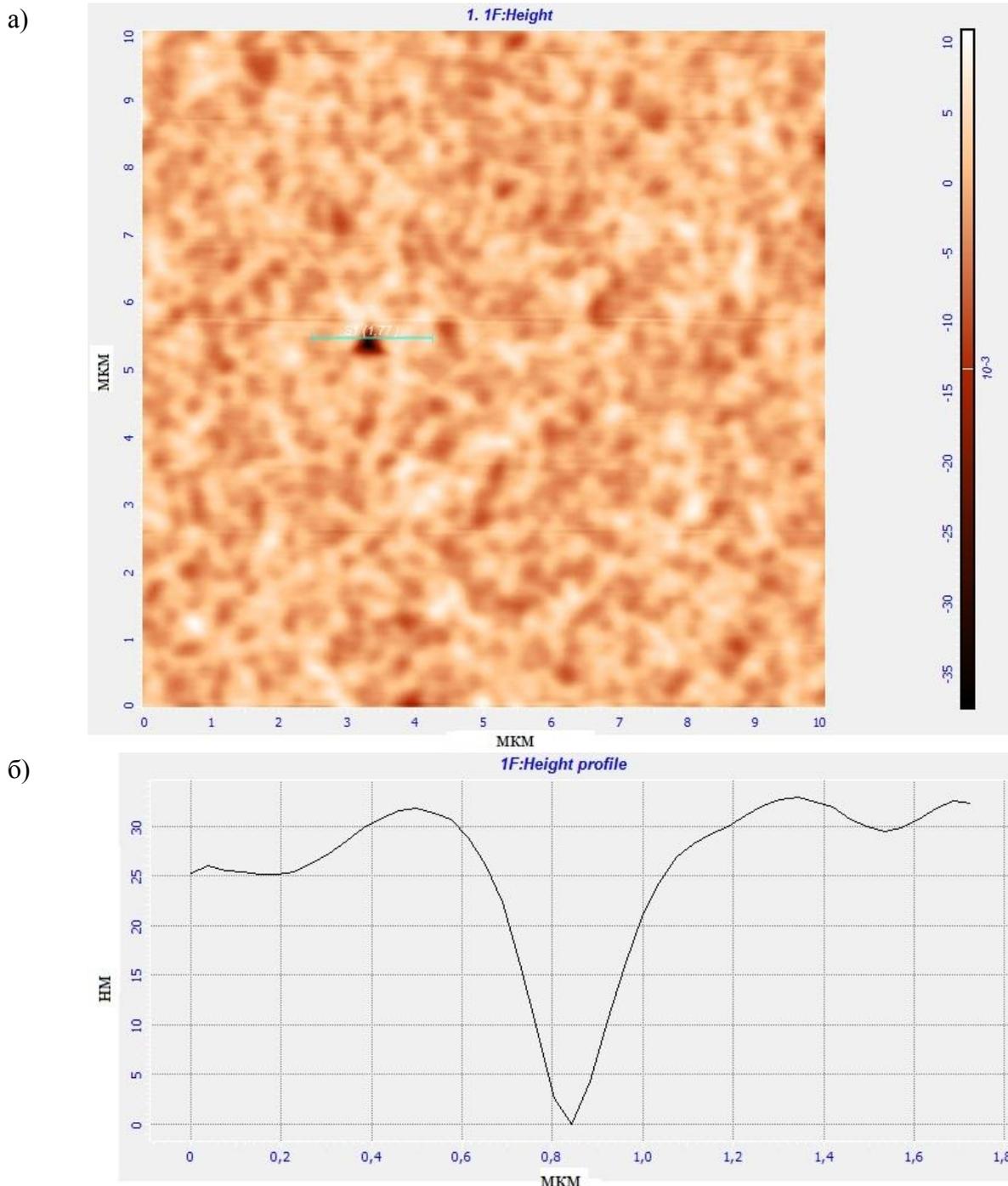


Рис. 4. Анализ отпечатка индентора:

а) скан поверхности образца (область 10x10 мкм); б) профиль поверхности после снятия нагрузки

Уместно заметить, что в некоторых опытах по наноиндентированию пленок при нагрузках менее 4 мН наблюдалось резкое повышение твердости при уменьшении нагрузки. Поэтому необходимо считаться с тем, что измерения при малых нагрузках сопровождаются резким повышением ошибок, особенно по параметру твердости [4]. Таким образом, по отношению к абсолютной величине получаемых при наноиндентировании деформационных параметров анализ является достаточно условным, и всякий раз требуется подробное обсуждение роли факторов возможного влияния на результат.

## **ВЫВОДЫ**

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Независимо от режима работы магнетрона, с увеличением времени использования композитной мишени наблюдалось увеличение доли титана и одновременное снижение доли дисульфида молибдена в покрытии, при этом содержание алюминия практически не менялось [1].
2. Для покрытия №1 (большое содержание титана и малое дисульфида молибдена), полученного при импульсном режиме работы магнетрона, наблюдались более низкие значения твердости и модуля Юнга по сравнению с покрытием №2, в составе которого содержалась меньшая доля титана и большая доля дисульфида молибдена.
3. Для формирования более полной оценки качества полученных покрытий необходимы дополнительные измерения таких трибологических характеристик, как коэффициент трения и адгезия.

## **Литература**

1. *Калинин В.Н., Попова М.Г.* Технология нанесения нанокompозитных тонкопленочных покрытий методом магнетронного распыления прессованных мишеней // Всероссийская научно-техническая конференция студентов «Студенческая научная весна 2014: Машиностроительные технологии». – М., 2014. – С.364-373.
2. *Беликов А.И., Коробова Н.В., Никонов И.И., Берстнев М.В.* Формирование комбинированных упрочняющих покрытий вакуумными ионными методами // Материалы 8-й Международной конференции «Пленки и покрытия – 2007». – С-Петербург, 2007. – С. 81-87.
3. ГОСТ Р 8.748—2011.
4. *Андреевский Р.А., Калинин Г.В.* Наноиндентирование и деформационные характеристики наноструктурных боридонитридных пленок // Физика твердого тела. – 2000, том 42, вып. 9.