

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, АДГЕЗИЯ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ AlCrN, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЕПАРИРОВАННОЙ ПЛАЗМЫ КАТОДНО-ДУГОВОГО РАЗРЯДА

И. П. Акула¹, Н. М. Чекан², М. Ю. Хома³

¹ К. т. н., ведущий научный сотрудник лаборатории наноматериалов и ионно-плазменных процессов, ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси», Минск, Беларусь, e-mail: shark@phti.by

² К. физ.-мат. н., заведующий лабораторией наноматериалов и ионно-плазменных процессов, ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси», Минск, Беларусь, e-mail: chekan@phti.by

³ Научный сотрудник, лаборатория наноматериалов и ионно-плазменных процессов, ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси», Минск, Беларусь, e-mail: mihmauzer@phti.by

Реферат

Получены покрытия нитрида алюминий-хром в условиях сепарации плазмы стационарного катодно-дугового разряда. Показано, что существующая магнитная система сепарации вакуумной установки УВНИПА-1-001 позволяет снизить количество макрочастиц – побочного продукта эрозии катода – в 1,7–2 раза, в зависимости от давления азота. Для данного сепаратора остается проблемой удаление макрочастиц с размером менее 1 мкм. Их плотность остается достаточно высокой (порядка 22 000 мм⁻²) и незначительно снижается с ростом давления азота. Методами АСМ показано наличие пор субмикронных размеров, которые формируются макрочастицами при их отражении поверхностью основы. Из анализа элементного состава покрытий установлено, что имеет место расслоение плазменного потока двухкомпонентной металлической плазмы на ионные составляющие хрома и алюминия, приводящее к значительному отклонению состава покрытий от состава мишени в сторону сильного дефицита алюминия. При этом сепарация благоприятно сказывается на приближении состава покрытия к стехиометрическому AlCrN. Покрытия из сепарированной плазмы имеют более высокую адгезию к основе из инструментальной стали. Лучшим достигнутым результатом по адгезии является 29 Н для покрытия AlCrN, полученного при давлении азота 21 мПа, что в 1,5 раза превышает силу адгезии образцов покрытий без сепарации плазмы.

Ключевые слова: покрытия AlCrN, сепарация плазмы, макрочастицы, шероховатость, элементный состав.

SURFACE MORPHOLOGY, ADHESION AND ELEMENTAL COMPOSITION OF AlCrN COATINGS OBTAINED FROM FILTERED CATHODIC ARC PLASMA

I. P. Akula, N. M. Chekan, M. Yu. Khoma

Abstract

Aluminum-chromium nitride coatings were obtained under plasma separation conditions of a stationary cathodic arc discharge. It is shown that the existing magnetic filtering system of the UVNIPA-1-001 vacuum equipment allows reducing the number of macroparticles – a by product of cathode erosion – by 1.7–2 times, depending on the nitrogen pressure. For this filter, the removal of macroparticles with a size of less than 1 micron remains a problem. Their density remains quite high (about 22,000 mm⁻²) and decreases slightly with increasing nitrogen pressure. AFM methods have shown the presence of pores of submicron sizes, which are formed by macroparticles when they are reflected by the surface of the base. From an analysis of the elemental composition of the coatings, it was established that there is a stratification of the plasma flow of two-component metal plasma into the ionic components of chromium and aluminum, leading to a significant deviation of the composition of the coatings from the composition of the target towards a strong deficiency of aluminum. In this case, filtration has a beneficial effect on bringing the coating composition closer to stoichiometric AlCrN. Filtered plasma coatings have higher adhesion to a tool steel base. The best achieved adhesion result is 29 N for the AlCrN coating obtained at a nitrogen pressure of 21 mPa, which is 1.5 times higher than the adhesion force of coating samples without plasma separation.

Keywords: AlCrN coatings, plasma filtration, macroparticles, roughness, elemental composition.

Введение

Покрытия нитридов титана, циркония широко используются в качестве износостойких покрытий для металлообрабатывающих инструментов благодаря своим хорошим механическим и трибологическим свойствам [1–3]. В то же время для высокоскоростной обработки без применения или в случае ограниченного применения СОЖ такие покрытия являются непригодными вследствие низкой температуры их окисления, которая составляет порядка 450–550 °С [4–6], в то время как температура в зоне резания может достигать 1000 °С [7].

На смену им приходят покрытия, способные формировать на воздухе плотные защитные слои, предотвращающие замещение азота кислородом, сохраняя в целом необходимую твердость покрытий. Это в первую очередь относится к покрытиям AlTiN, AlTiSiN, AlCrN. Именно хром и алюминий могут образовывать плотные практически беспористые слои окислов, препятствующие дальнейшей диффузии кислорода вглубь покрытия.

Покрытия AlTiN и AlCrN особенно привлекательны из-за их превосходной стойкости к окислению, отличных механических свойств, а также химической стабильности [1]. Такие покрытия обладают лучшей износостойкостью, благодаря образованию постоянных оксидных слоев на изнашиваемых поверхностях и относительно низкому коэффи-

циенту трения. Добавление алюминия в нитриды хрома и титана повышает износостойкость при высоких температурах (850–900 °С) [2, 4]. AlCrN покрытия показывают очень высокие значения твердости при повышенных температурах эксплуатации и износостойкости при экстремальных механических нагрузках. Свойства формируемого тонкопленочного материала сильно зависят от концентрации алюминия в покрытиях. При содержании Al в покрытии ниже 75 % образуется регулярная фаза c-AlN [4]. Рост содержания алюминия способствует образованию гексагональной фазы h-AlN с кристаллической решеткой типа вюрцита, что приводит к снижению твердости покрытий [8]. Гексагональная фаза AlN является более стабильной, чем кубическая фаза, таким образом, превращение кубической фазы в гексагональную происходит спонтанно [8]. В случае кубической кристаллической структуры наблюдается улучшение износостойкости и термостойкости покрытия по сравнению с гексагональной структурой [8].

Большой проблемой для таких покрытий, получаемых методом катодно-дугового осаждения в вакууме, остается наличие макрочастиц (МЧ) в результате попадания на основу капель расплавленного металла катода. Эти дефекты являются основным недостатком катодно-дугового осаждения и приводят к налипанию обрабатываемого металла, локальному отслоению и питтинговой коррозии покрытия [9].

Поэтому актуальной задачей является удаление МЧ в формируемых покрытиях с использованием электромагнитной сепарации плазменного потока [10], от конструкции которого зависят перспективы практического применения вакуумно-дугового осаждения покрытий на современном этапе.

К настоящему времени практически отсутствуют данные по сепарации многокомпонентной плазмы, для которой возможно расслоение на легкие и тяжелые ионы плазмы в криволинейных магнитных полях, обусловленное различным соотношением заряда к массе ионов ее компонент [11].

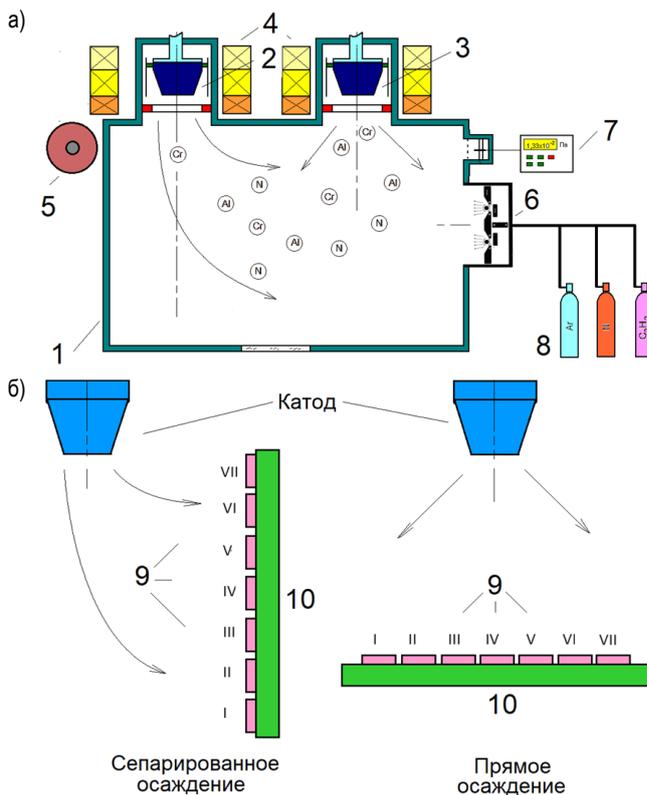
В настоящей статье приводятся данные о состоянии поверхности покрытий AlCrN, полученных из сепарированной плазмы катодно-дугового разряда.

Методы получения и исследования покрытий

Покрытия AlCrN наносились на вакуумной установке УВНИПА-1-001 катодно-дуговым методом, реализация которого схематически представлена на рисунке 1. Для формирования покрытий AlCrN использовался катод специального состава Al 70 ат.% + Cr 30 ат.%, изготовленный методом горячего прессования в вакууме смеси порошков металлов в требуемой пропорции.

Металлическая плазма из ионов алюминия и хрома формировалась с помощью источника в вакуумной установке УВНИПА-1-001 с имеющейся системой магнитной сепарации, основными элементами которой являются эксцентрично расположенная система трех автономных соленоидов стационарной металлической плазмы вблизи катода 4 (рисунок 1а) и двух катушек 5, соосно расположенных вверху и внизу снаружи вакуумной камеры. Схема осаждения покрытий приведена на рисунке 1б. Для сравнения были выполнены эксперименты по осаждению покрытий без использования магнитной сепарации. Параметры осаждения покрытий AlCrN приведены в таблице 1.

В качестве основы использовались образцы из инструментальной стали Р6М5 Ø25 мм×5 мм и штамповой стали Х12М Ø30 мм×4 мм, рабочая поверхность которых была отполирована до уровня шероховатости Ra = 0,01 мкм с использованием оборудования пробоподготовки Struers (Дания), включающего в себя отрезной станок Discotom-60, автоматический пресс CitoPress-10 для горячей запрессовки образцов в эпоксидную смолу и автоматическую шлифовально-полировальную систему Tegramin-20.



1 – вакуумная камера, 2 – система электромагнитных катушек горения катодного пятна, 3 – источник несепарированной плазмы, 4 – источник сепарированной плазмы, 5 – отклоняющие электромагнитные катушки, 6 – газовый ионно-лучевой источник, 7 – вакуумметр, 8 – рабочие газы, 9 – основа, 10 – держатель образцов
 а) – вакуумная установка УВНИПА-1-001;
 б) – расположение образцов относительно катода

Рисунок 1 – Схема осаждения покрытий

Таблица 1 – Условия получения покрытий

Номер образца	Ток дуги, А	Поток плазмы	Давление газа, мПа		Напряжение смещения, В	Время осаждения, мин
			N ₂	C ₂ H ₂		
1-1	55	сепарированный	6,5	-	-100	60
1-2			11	-		
1-3			21	-		
1-4			11	11		
2-1		несепарированный	6,5	-	-100	32
2-2			11	-		
2-3			21	-		
2-4			11	11		

Толщина осажденного тонкопленочного материала определялась с помощью интерферометрического микроскопа МИИ-4 по величине сдвига интерференционных полос на перепаде высот основы и покрытия. Резкая граница между покрытием и основой создавалась путем специального маскирования участка основы. Морфология поверхности износостойких покрытий была исследована при помощи атомной силовой микроскопии (АСМ) на приборе Нанотоп-206. Все изображения поверхностей были получены в полуконтактном режиме при резонансной частоте колебания кантилевера с величиной 251 кГц. Области сканирования составляли (3,0×3,0) мкм². Состояние поверхности осажденных покрытий AlCrN на предмет присутствия дефектов в виде затвердевших капель металла исследовалось с помощью оптической микроскопии на инструментальном микроскопе ПЛАНАР при увеличении 1000^х. Дефектность поверхности определялась путем подсчета капель с размерами от субмикронных до порядка 5 мкм на площади (275×200) мкм². Исследование адгезионной прочности композиционных покрытий к основе из инструментальной стали проводилось на скретч-тестере JLST 022 (J&L, Южная Корея),

оборудованном датчиком акустической эмиссии, который позволяет определить момент начала растрескивания материала под индентором и динамику процесса трещинообразования по мере движения алмазного индентора Роквелла индентора вдоль поверхности покрытия при возрастающей нормальной нагрузке. Нагрузка на индентор возрастала от 1 Н до 40 Н. Длина трека латерального индентирования составляла 15 мм. Адгезия оценивалась по нескольким параметрам. Первым из них является L_{c1} – нагрузка, при которой появляется устойчивый сигнал от датчика акустической эмиссии, свидетельствующий о начале процессов трещинообразования в покрытии. На панорамном снимке трека движения индентора начинают появляться крупные трещины и напластование материала перед движущимся индентором. Вторым критерием является L_{c2} – нагрузка, при которой начинают появляться сколы покрытия на периферии трека, связанные с выдавливанием металла на периферию трека и приводящие к появлению в этих местах сколов покрытий. Критерий L_{c3} – это нагрузка, при которой покрытие в области трека полностью удаляется с основы. В большинстве случаев это значение принимается за величину адгезии покрытия к основе. Химиче-

ский состав покрытий и распределение химических элементов по толщине исследовался методами оптико-эмиссионной спектроскопии с использованием спектрометра GD-PRFILER 2 (HORIBA, Япония) с шагом прожига 4 нм в тлеющем разряде аргона.

Результаты и обсуждение

Об эффективности сепарации можно судить по сравнению поверхности покрытий, полученных из сепарированной и несепарированной плазмы, оптические фотографии которых приведены на рисунке 2 для образцов покрытий 1–1 и 2–1 соответственно.

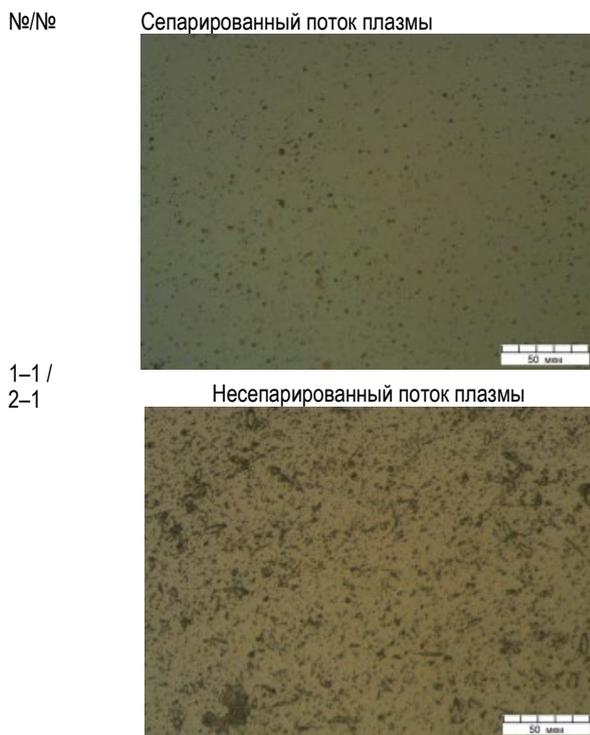


Рисунок 2 – Поверхность покрытия AlCrN из сепарированного и несепарированного потока плазмы (1000[×])

На поверхности покрытия 2–1 присутствует большое количество частиц с размером 5 мкм и более. Некоторые из них, попадая на поверхность основы под малыми углами, становятся сильно вытянутыми в одном направлении, другие имеют в плоскости рисунка правильную форму круга с уплощенной серединой. Наблюдаются также скопления затвердевших макрокапель вблизи выступов на поверхности покрытия с размером 3–5 мкм. Для сепарированных покрытий на их поверхности присутствуют только дефекты с размерами менее 1 мкм с единичными включениями более крупных частиц порядка 1–3 мкм. Поверхность таких покрытий является сплошной, без видимых проколов. Обработка снимков поверхности по распределению макродефектов в виде гистограмм приведена на рисунке 3.

Можно видеть, что в условиях сепарации эффективно удаляются макрочастицы с размером более 1 мкм. Число мелких частиц также снижается на 25–30 %. Ощутимое влияние на распределение макрочастиц оказывает давление азота. Для сепарированной плазмы плотность макрочастиц с размером менее 1 мкм снижается с 1250 до 1230 при увеличении давления азота с 6,3 мПа до 11 мПа. При этом значительно увеличивается количество частиц средних размеров для режима осаждения без сепарации, что обусловлено формированием нитридов на поверхности катода, которые препятствуют формированию больших ванночек расплавленного металла в окрестности катодного пятна. Учитывая, что частицы 1–3 мкм достаточно эффективно удаляются сепаратором, можно заключить, что в отличие от режима отсутствия сепарации повышение давления реакционного газа в режиме сепарации благоприятно сказывается на чистоте поверхности покрытий.

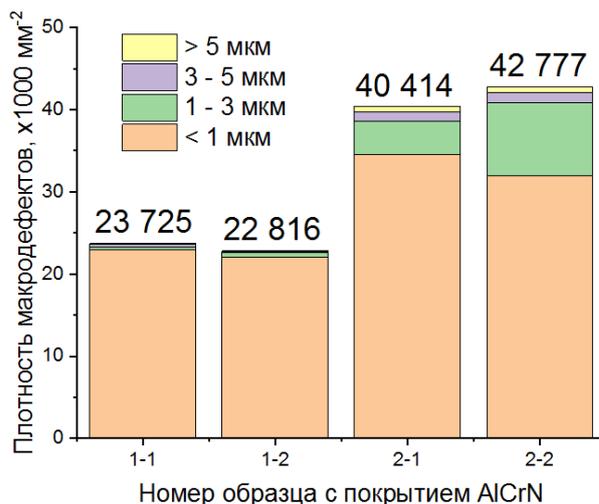


Рисунок 3 – Содержание макродефектов в покрытии AlCrN

На рисунке 4а приведено изображение поверхности образца 1–3, полученное с помощью атомного силового микроскопа. Поле сканирования составляет 28×28 мкм². Внизу рисунка помещен профиль поверхности вдоль линии, показанной на рисунке. Можно видеть, что преобладающими дефектами поверхности являются частицы менее одного микрона. В то же время встречаются одиночные более крупные капли с размерами до нескольких микрометров. Они являются сильно уплощенными, соотношение высоты и диаметра составляет 1:4 для крупных частиц и 1:10 для мелких. Вдоль линии профиля можно видеть два дефекта покрытия в виде углублений, образованные макрочастицами, которые отделились от поверхности при соударении. Глубина микропор составляет порядка нескольких долей микрометра при диаметре около 1 мкм. Такие дефекты являются нередкими, как это можно видеть на приведенном АСМ изображении. Несмотря на наличие дефектов, пленка остается достаточно гладкой с параметрами шероховатости $R_a = 47$ нм, $R_q = 90$ нм при значении коэффициента асимметрии $R_{sk} = 3$ и куртозиса $R_{ku} = 17$. Наличие макродефектов повышает уровень шероховатости по отношению к основе без покрытия. Для основы $R_a = 5$ нм, $R_q = 6$ нм, $R_{sk} = -0,91$, $R_{ku} = 4,62$. Тем не менее, сепарация плазмы в несколько раз уменьшает показатели шероховатости, которые для покрытия, полученного без сепарации, составляют $R_a = 164$ нм, $R_q = 236$ нм, $R_{sk} = 1,46$, $R_{ku} = 6,96$, как это можно видеть на примере покрытия 2–3 (рисунок 4б). Положительные значения параметра R_{sk} свидетельствуют о том, что для покрытий функция распределения высот/впадин является асимметричной со смещением максимума в сторону отрицательных значений, т. е. преобладают впадины по отношению к средней линии профиля поверхности, в то время как для поверхности основы наблюдается противоположная картина. Большие значения куртозиса для покрытий, полученных с сепарацией плазмы, свидетельствуют об узкой функции распределения высот/впадин и означают, что мелкие макрочастицы, вносящие основной вклад в шероховатость поверхности, имеют очень узкий разброс по размерам. Наличие крупных частиц на поверхности покрытий, полученных без сепарации, приводит существенно более низкому значению R_{ku} . В обоих случаях распределение высот выступов и глубин впадин не подчиняется нормальному распределению случайных величин. При этом наибольшее отклонение от этого закона имеет место для покрытий первого (с сепарацией) типа.

Возможные причины появления мелких макродефектов на поверхности растущего покрытия связаны с дрейфом эжектируемых с поверхности катода расплавленных частиц с наведенным дипольным моментом в сторону поверхности конденсации в неоднородном электрическом поле при подаче напряжения смещения к основе – 100 В, а также с отсутствием ловушек макрочастиц в используемом магнитном сепараторе открытого типа. В результате отражения капель от стенок вакуумной камеры и технологической оснастки не исключено их попадание в зону роста покрытия.

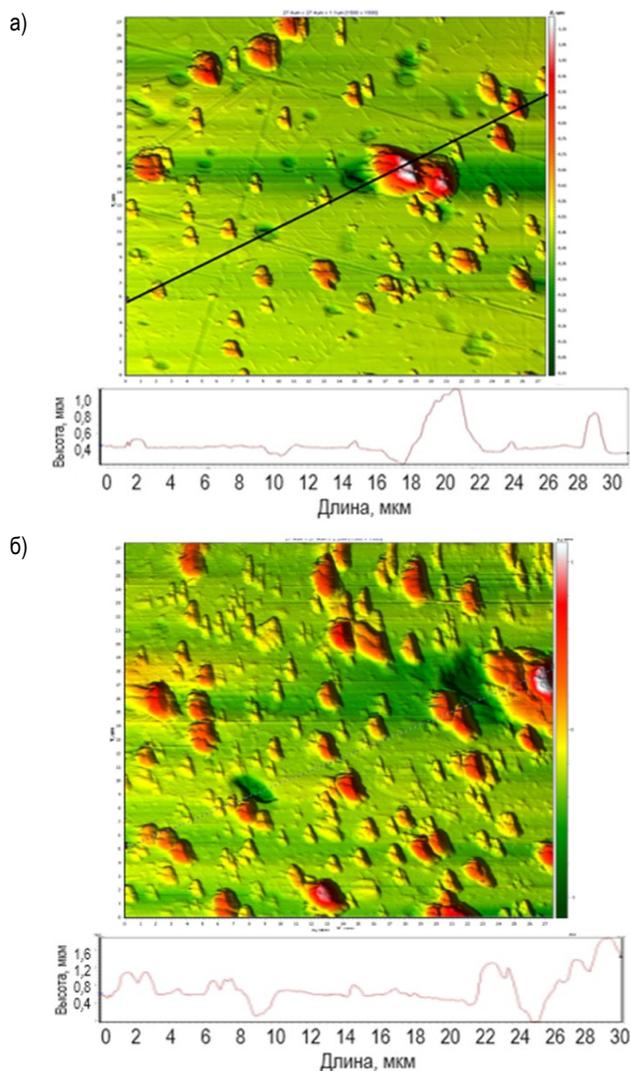


Рисунок 4 – АСМ изображение поверхности образца покрытия 1–3 (а) и 2–3 (б). Внизу показан профиль поверхности вдоль отмеченной линии

Важным технологическим параметром формирования покрытий является скорость их роста. Она является одним определяющих факторов длительности вакуумного цикла несения покрытий и экономической эффективности технологии. На рисунке 5 приведены зависимости скорости роста покрытия от величины давления азота для сепарированного и несепарированного потоков плазмы. Общей тенденцией для обоих режимов нанесения покрытий является монотонное повышение скорости роста с увеличением давления азота. В исследуемом диапазоне давления 6,5–21,0 мПа наблюдается линейное увеличение данного параметра с 7,5 нм/мин до 10 нм/мин. Как можно видеть из рисунка 5, имеет место многократное снижение скорости роста покрытий при сепарации плазмы. Так, при давлении азота 11 мПа она уменьшается в 4,7 раза. По-видимому, проблема заключается в недостаточно сильных магнитных полях, формируемых соленоидами системы сепарации. Численные расчеты с помощью программной среды ANSYS Maxwell 16 показывают, что величина поля в области карусели вакуумной камеры составляет не более 0,3 мТл, что явно недостаточно для замагничивания ионов плазмы – их ларморовский радиус намного превосходит размеры вакуумной камеры.

Изменение направления движения ионов осуществляется только благодаря кулоновскому взаимодействию ионной и электронной составляющих плазмы, последняя из которых является полностью замагниченной и движется вдоль силовых магнитных линий, что, однако, не является достаточно эффективным для транспорта плазмы по криволинейной траектории.

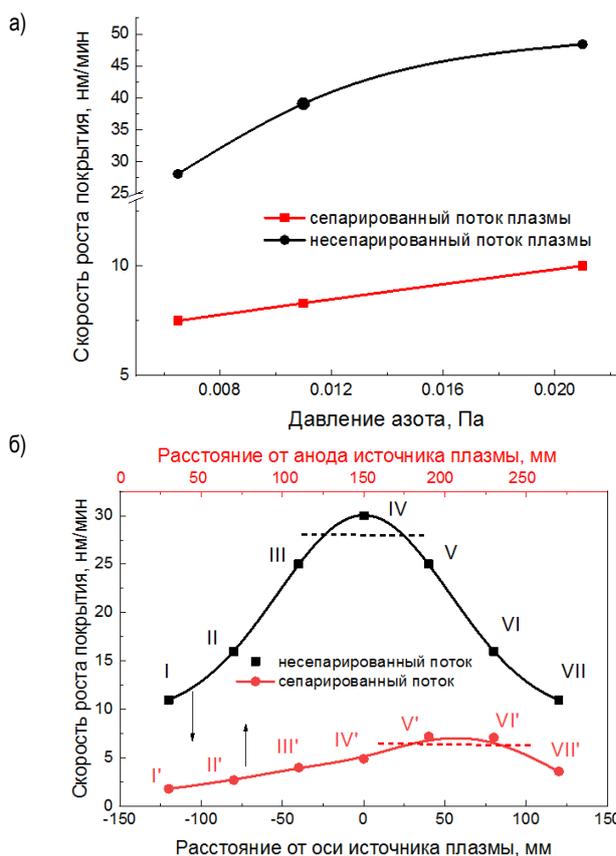


Рисунок 5 – Зависимость скорости осаждения покрытий AlCrN от давления азота для подложек, расположенных на центральных позициях IV (рисунок 16) (а) и от расположения подложек в вакуумной камере при давлении азота 6,5 мПа (б)

Диаграмма направленности потока плазмы при дуговом испарении является сильно вытянутой в направлении нормали к поверхности катода, и это сильно сказывается на скорости роста и толщине покрытия на участках подложки, расположенных на удалении от оси потока. На рисунке 5б для давления азота 6,5 мПа показано, как изменяется скорость осаждения в зависимости от расположения подложек по схеме рисунка 16.

Для условий сепарации наблюдается асимметричное распределение скорости осаждения покрытия со смещением максимума на 80 мм от центра карусели, на которой расположены подложки, в сторону катода. Различия в скорости осаждения покрытия между крайними верхней и нижней точками расположения подложек при расстоянии 25 см является двукратным и составляет 25 % и 50 % максимальной скорости соответственно. На рисунке 5 пунктирной линией отмечена зона равномерного осаждения, в пределах которой отклонение скорости осаждения и, следовательно, толщины покрытия составляет не более $\pm 5\%$. Несмотря на существенное отличие в характере изменения скорости от расстояния зона равномерного осаждения составляет порядка 80 мм для обоих режимов.

Следует отметить, что все эксперименты проводились без вращения карусели, и анализируются особенности осаждения покрытий на неподвижные подложки. Особенностью зависимости скорости осаждения V покрытия от расстояния x от оси потока для режима отсутствия сепарации является то, что она описывается законом нормального распределения случайной величины с центром распределения при $x = 0$:

$$V(x) = 9,4 + 20,7 \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{53,1}\right)^2\right\}. \quad (1)$$

Наличие постоянной составляющей в выражении (1) означает возможность роста покрытия в любом месте вакуумной камеры со скоростью не меньшей 9 нм/мин, что составляет 30 % от максимальной скорости в центре карусели для данных условий осаждения.

Для многокомпонентных мишеней при катодно-дуговом осаждении часто нарушается соотношение компонент мишени и покрытия. Эта проблема может усугубляться при движении плазмы в криволинейном магнитном поле. Поэтому важным является определение элементного состава покрытий. Такие исследования были выполнены для всех образцов. На примере образца 1–3 на рисунке 6 приведен профиль распределения химических элементов по глубине покрытия толщиной около 0,3 мкм. Следует отметить, что элементы равномерно распределены по глубине покрытия и качественно согласуются с составом катода и применяемыми реакционными газами. Наблюдается довольно большая переходная область между покрытием и основой порядка 0,1 мкм, связанная с шероховатостью и волнистостью поверхности основы в пределах области спектрально анализа площадью 5 мм² и в меньшей степени с взаимодиффузией элементов покрытия и основы. Состав покрытий на глубине, равной 0,1 мкм, приведен в таблице 2.

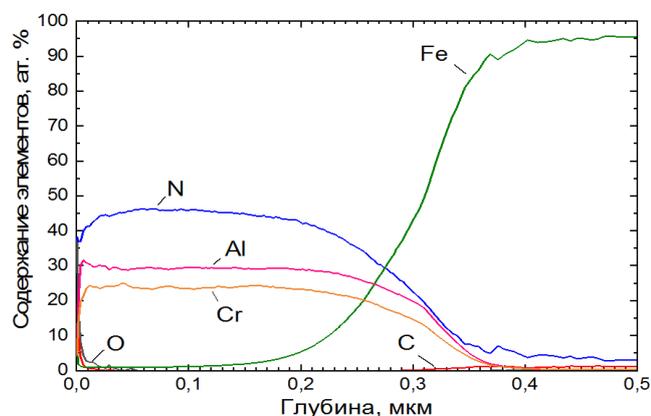


Рисунок 6 – Химический состав покрытия 1–3 по глубине

Таблица 2 – Химический состав покрытий AlCrN(C)

Номер образца	Содержание элементов в покрытии, ат. %					
	C	N	Al	Cr	Al/Cr	$\frac{N+C}{Al+Cr}$
1–1	0,00	38,53	40,36	21,12	1,91	0,62
1–2	0,00	45,81	29,93	24,26	1,23	0,84
1–3	0,00	45,83	30,09	24,08	1,25	0,85
1–4	0,00	45,53	30,41	24,07	1,26	0,85
2–1	0,00	19,94	35,25	44,81	0,78	0,25
2–2	0,00	39,83	30,24	29,93	1,01	0,65
2–3	0,00	42,45	28,71	28,84	1,00	0,73
2–4	6,78	31,50	32,16	29,56	1,09	0,62

Обращает на себя внимание практическое отсутствие углерода в составе покрытия 1–4. Вероятно, это связано с тем, что в сепарированном потоке сильно падает плотность плазмы и ионизация молекул ацетилена или образование радикалов типа $C\equiv CH$, $C-H$, $C=C$ становится маловероятным. Эти нелетучие фрагменты являются источником углерода при формировании карбонитрида хром-алюминия. Обращает на себя внимание малое содержание углерода по сравнению с азотом в покрытии, полученным без сепарации плазмы (покрытие 2–4), учитывая их одинаковые парциальные давления. Исходя из соображений термодинамики формирования соединений азота и углерода с переходными металлами, для которых энтальпия образования нитридов по величине значительно превышает энтальпию образования карбидов, преобладающим будет синтез нитридов, что и наблюдается в данных экспериментах.

Из данных таблицы 2 следует, что для обоих режимов транспорта плазмы при всех условия осаждения соотношение алюминия и хрома в катоде и покрытиях очень сильно разнятся. Если соотношение частиц алюминия и хрома в катоде составляет 7/3, то в покрытиях оно колеблется от 0,78 до 1,9. При этом данное соотношение несколько выше для покрытий, полученных в режиме сепарации.

Причина обеднения покрытия алюминием не совсем ясна. Наиболее вероятным фактором может быть уход более легких и быстро движущихся частиц алюминия из плазменной струи, т. е. диаграмма разлета алюминиевой подсистемы плазмы может быть значительно более широкой, чем подсистема хрома. Не исключена причина, связанная с распылением конденсирующихся на подложке частиц алюминия более тяжелыми частицами хрома, что особенно должно проявляться при подаче на подложку потенциала смещения.

В условиях сепарации и движения плазмы по криволинейным траекториям менее инерционные ионы алюминия отклоняются значительно лучше, чем в два раза более тяжелые ионы хрома. В результате баланс элементов при сепарации на 25 % смещается в сторону алюминия. Будучи более химически активным элементом, алюминий увеличивает содержание неметаллической компоненты покрытия, как это можно видеть из последней колонки таблицы 2. В этом отношении сепарация благоприятно сказывается на приближении состава покрытия к стехиометрическому, что определяет более высокую стабильность в отношении изнашивания и окисления покрытия при его эксплуатации. Для всех покрытий, полученных в обоих режимах транспорта плазмы, содержание металлических компонент превышает содержание неметаллических компонент. В этом случае кристаллическая решетка тонкопленочного материала будет содержать довольно большое количества вакансий азота, которые в условиях эксплуатации и нагрева покрытий будут, скорее всего, замещаться кислородом.

На эксплуатационные характеристики покрытий, наряду с твердостью и износостойкостью важнейшей характеристикой является адгезия покрытия к основе. Для всех образцов было выполнено исследование треков движения алмазного индентора по поверхности покрытий, которые для покрытий 1–3, 1–4 и 2–3, 2–4 приведены на рисунке 7. Внизу треков помещена шкала нормальной нагрузки на индентор по мере его движения слева направо. Анализ треков позволил определить систему критических нагрузок (указана на рисунке 7), в полной мере описывающую характер производимых разрушений в покрытии, по которому можно судить об адгезии к основе. Полученные данные приведены в таблице 3.

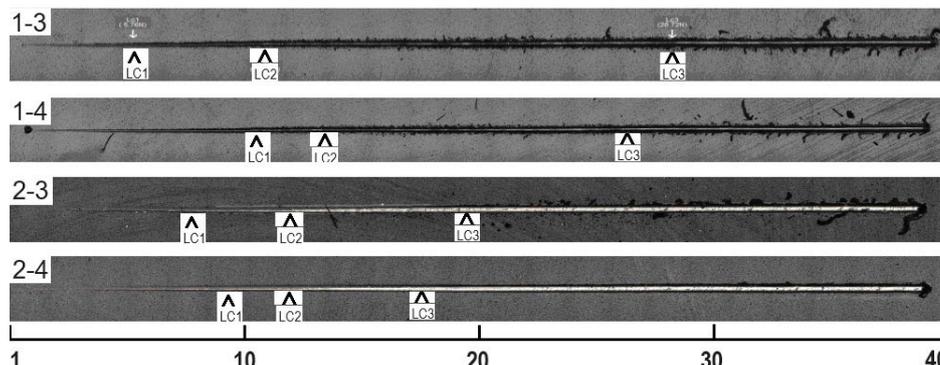


Рисунок 7 – Изображения треков алмазного индентора на поверхности покрытий AlCrN. Шкала в Ньютонах соответствует нагрузке на индентор в каждом конкретном месте трека

Из рисунка 7 следует, что для всех образцов обоих режимов осаждения характерными разрушениями являются интенсивное трещинообразование при нагрузке $L_{c1} = (5-9)$ Н, переходящее в микроотслаивание покрытия на периферии трека при нагрузке $L_{c2} = (8-13)$ Н, затем полное удаление покрытия при $L_{c3} = (16-26)$ Н. Общей тенденцией является увеличение критической нагрузки L_{c1} как для покрытий группы 1 (сепарация), так и группы 2 (отсутствие сепарации) по мере роста давления реакционных газов. Это означает, что покрытия становятся более вязкими и меньше растрескиваются как результат получения более однородной структуры с меньшим количеством вакансий неметаллической компоненты. По этому критерию покрытия групп 1 и 2 являются примерно одинаковыми.

Таблица 3 – Значения критических нагрузок в адгезионных испытаниях

Критическая нагрузка	Номер образца покрытия							
	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4
L_{c1} , Н	5,4	4,0	5,8	10,6	4,6	4,3	7,6	9,2
L_{c2} , Н	7,8	10,5	11,1	13,1	8,9	10,8	12,5	12,1
L_{c3} , Н	16,3	19,4	28,7	26,1	19,6	19,8	19,8	17,5

Подобным образом ведут себя покрытия в отношении периферийного отслаивания. Заметное различие наблюдается для критической нагрузки L_{c3} полного удаления покрытия. Как видно из таблицы 3, сепарация плазмы приводит существенному увеличению адгезии покрытий к основе. Для образца покрытия 1-3 критическая нагрузка составляет 28,7 Н, тогда как для образцов группы 2 она не превышает 20 Н. Отсутствие крупных макрочастиц в покрытиях группы 1 приводит к снижению силы трения и уменьшению сдвиговых напряжений между основой и покрытием.

Заключение

Получены покрытия нитрида алюминий-хром в условиях сепарации плазмы стационарного катодно-дугового разряда. Показано, что существующая магнитная система сепарации вакуумной установки УВНИПА-1-001 позволяет снизить количество макрочастиц – побочного продукта эрозии катода – в 1,7–2 раза в зависимости от давления азота. При этом покрытия практически не содержат крупных, более 1 мкм в диаметре макрочастиц. Для данного сепаратора остается проблемой удаление макрочастиц размером менее 1 мкм. Их плотность остается достаточно высокой (порядка 22 000 мм⁻²) и незначительно снижается с ростом давления азота. Сепарация приводит к многократному снижению скорости роста покрытия из-за недостаточной интенсивности магнитного поля, управляющего движением потока по криволинейной траектории. Методами АСМ показано наличие пор субмикронных размеров, которые формируются макрочастицами при отражении их поверхностью основы. Из анализа элементного состава покрытий показано, что имеет место расслоение плазменного потока двухкомпонентной металлической плазмы на ионные составляющие хрома и алюминия, приводящее к значительному отклонению состава покрытий от состава мишени с сильным дефицитом алюминия. При этом сепарация благоприятно сказывается на приближении состава покрытия к стехиометрическому AlCrN. Покрытия из сепарированной плазмы имеют более высокую адгезию к основе из инструментальной стали. Лучшим достигнутым результатом по адгезии является 29 Н для покрытия AlCrN, полученного при давлении азота 21 мПа, что в 1,5 раза превышает силу адгезии образцов покрытий без сепарации плазмы. Этот результат является важным дополнительным аргументом в пользу развития технологий улучшения состава катодно-дуговой плазмы.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ T23M-048.

Список цитированных источников

1. Microstructure of TiAlN and CrAlN coatings and cutting performance of coated silicon nitride inserts in cast iron turning / Y. Long [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – P. 9889–9894.
2. The effect of temperature on wear mechanism of the AlCrN coated components / M. Michalak [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 674. – P. 233–238.

3. Veprek, S. Industrial application of superhard nanocomposite coatings / S. Veprek, M.J.G. Veprek-Heijman // *Surface and Coating Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 5063–5073.
4. Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content Ti_{1-x}Al_xN thin films / A. Hörling [et al.] // *Journal Vacuum Science Technology A*. – 2002. – Vol. 20. – P. 1815–1823.
5. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analysis / J. Lin [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 3272–3283.
6. Chen, C. S. Diffusion barrier properties of amorphous ZrCN films for copper metallization / C. S. Chen, C. P. Liu // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – Vol. 351. – P. 3725–3729.
7. Properties and performance of diamond coated ceramic cutting tools / S. Soderberg [et al.] // *Applications of Diamond Films and Related Materials*. – 1991. – P. 43–51.
8. Influence of deposition parameters on hard Cr-Al-N coatings deposited by multi-arc ion plating / L. Wang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258. – P. 3629–3636.
9. Yusuf, A. A. Corrosion resistance behavior of single-layer cathodic arc PVD nitride-base coatings in 1M HCl and 3.5 pct NaCl solutions / A. A. Yusuf, Z. M. Gasem, A. M. Kumar // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2011. – Vol. B 48. – P. 1321–1332.
10. Tribological behaviors of super-hard TiAlN coatings deposited by filtered cathode vacuum arc deposition / Zh. Zhang [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15 (36). – P. 2236.
11. Распределение химических элементов в покрытиях, полученных катодно-дуговым методом в условиях магнитной сепарации плазмы / М. Ю. Хома [и др.] // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сборник научных трудов ФТИ НАН Беларуси*. – 2022. – Т. 2. – С. 224–233.

References

1. Microstructure of TiAlN and CrAlN coatings and cutting performance of coated silicon nitride inserts in cast iron turning / Y. Long [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – P. 9889–9894.
2. The effect of temperature on wear mechanism of the AlCrN coated components / M. Michalak [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 674. – P. 233–238.
3. Veprek, S. Industrial application of superhard nanocomposite coatings / S. Veprek, M.J.G. Veprek-Heijman // *Surface and Coating Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 5063–5073.
4. Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content Ti_{1-x}Al_xN thin films / A. Hörling [et al.] // *Journal Vacuum Science Technology A*. – 2002. – Vol. 20. – P. 1815–1823.
5. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analysis / J. Lin [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 3272–3283.
6. Chen, C. S. Diffusion barrier properties of amorphous ZrCN films for copper metallization / C. S. Chen, C. P. Liu // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – Vol. 351. – P. 3725–3729.
7. Properties and performance of diamond coated ceramic cutting tools / S. Soderberg [et al.] // *Applications of Diamond Films and Related Materials*. – 1991. – P. 43–51.
8. Influence of deposition parameters on hard Cr-Al-N coatings deposited by multi-arc ion plating / L. Wang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258. – P. 3629–3636.
9. Yusuf, A. A. Corrosion resistance behavior of single-layer cathodic arc PVD nitride-base coatings in 1M HCl and 3.5 pct NaCl solutions / A. A. Yusuf, Z. M. Gasem, A. M. Kumar // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2011. – Vol. B 48. – P. 1321–1332.
10. Tribological behaviors of super-hard TiAlN coatings deposited by filtered cathode vacuum arc deposition / Zh. Zhang [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15 (36). – P. 2236.
11. Распределение химических элементов в покрытиях, полученных катодно-дуговым методом в условиях магнитной сепарации плазмы / М. Ю. Хома [и др.] // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сборник научных трудов ФТИ НАН Беларуси*. – 2022. – Т. 2. – С. 224–233.

Материал поступил 06.03.2024, одобрен 29.03.2024, принят к публикации 29.03.2024