

Nghiên cứu chế tạo màng mỏng chống mài mòn TiZrN bằng phương pháp phun xạ phản ứng magnetron RF

Lâm Ngọc Nam^{1*}, Phạm Hồng Thạch¹, Golosov Dmitry Anatolievich²

¹Viện Nhiệt đới Môi trường/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

²Trường đại học Quốc gia Tin học và Vô tuyến điện tử Belarus.

*Email: ngocnam240395@gmail.com

Nhận bài: 25/10/2022; Hoàn thiện: 15/11/2022; Chấp nhận đăng: 14/12/2022; Xuất bản: 20/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.VITTEP.2022.72-78>

TÓM TẮT

Các lớp phủ chống mài mòn đa chất dựa trên màng TiN có tiềm năng ứng dụng trong các ngành cơ khí và lĩnh vực quốc phòng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện chế tạo màng $Ti_xZr_{1-x}N$ bằng phương pháp phun xạ phản ứng magnetron rf trên các đế Titan (VT1-0), nghiên cứu sự ảnh hưởng của nồng độ khí N_2 trong hỗn hợp khí N_2/Ar đến các tính chất cơ học và tính ma sát của màng, cụ thể là độ cứng vi mô bằng phương pháp Knoop; hệ số ma sát, thể tích mài mòn bằng phương pháp mài mòn; độ dày của màng bằng phương pháp giao thoa ánh sáng. Kết quả cho thấy, ở nồng độ khí N_2 trong hỗn hợp khí N_2/Ar 6-8% đảm bảo hình thành màng có độ dày đồng đều với độ cứng vi mô lên đến 25,69 GPa, hệ số ma sát thấp hơn 0,15 và thể tích mài mòn thấp hơn $10^{-7} mm^3$. Nghiên cứu đã chứng minh được rằng, việc bổ sung thêm thành phần nguyên tố Zr vào màng TiN giúp cải thiện các tính chất của màng mỏng.

Từ khóa: Phun xạ magnetron rf; Màng TiZrN; Độ cứng; Hệ số ma sát; Thể tích mài mòn.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, các lớp phủ chống mài mòn dựa trên các hợp chất chịu lửa đã được sử dụng rộng rãi để cải thiện hiệu suất và tuổi thọ của các dụng cụ gia công cơ khí, làm tăng khả năng làm việc của các bề mặt hoạt động chịu ma sát và mài mòn cao. Hiệu quả của việc sử dụng các lớp phủ được xác định bởi nhiều yếu tố: độ cứng, khả năng khuếch tán trong vật liệu, khả năng bám dính trên vật liệu dụng cụ, khả năng duy trì các đặc tính ở nhiệt độ cao,... Trong những năm gần đây, nhiều tác giả và nhà nghiên cứu đã tập trung vào việc cải thiện khả năng làm việc của màng TiN bằng cách bổ sung vào thành phần màng một số nguyên tố (Al, Zr, Cu, Si,...). Kết quả nghiên cứu của Golosov Dmitriy và cộng sự [1] đã chứng minh rằng, màng TiAlN có độ cứng và khả năng chống mài mòn cao gấp 2 lần so với màng TiN truyền thống. Kết quả nghiên cứu của Cui-feng Wang và các cộng sự [2] cũng đã đưa ra kết luận rằng, độ cứng của màng TiAlN và màng TiAlVN có độ cứng cao hơn và có độ bền tốt hơn màng TiN.

Trong số đó, màng $Ti_xZr_{1-x}N$ đang được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm và hướng tới. Trong thực tế, việc bổ sung thêm nguyên tố Zr vào màng TiN giúp cho màng $Ti_xZr_{1-x}N$ có khả năng chịu oxy hóa lên đến 800 °C. Khi làm việc ở môi trường có nhiệt độ cao, bề mặt lớp phủ sẽ hình thành một lớp màng ZrO_2 , hoạt động như một rào cản khuếch tán, ngăn cản sự xâm nhập của oxy bảo vệ lớp phủ khỏi quá trình oxy hóa [3]. Nghiên cứu của Yu-Wei Lin và cộng sự về cấu trúc và tính chất của màng tinh thể nano $(TiZr)_xN_{1-x}$ [4] đã chỉ ra rằng, lớp phủ TiZrN có độ cứng cao, ổn định nhiệt động lực và độ bền liên kết là do một số yếu tố: Các nguyên tố trong màng có sự tương đồng về mặt cấu trúc và kích thước hạt; Sự thay thế các nguyên tử Ti bằng các nguyên tử Zr dẫn đến sự gia tăng liên kết Ti-Zr; Khí N_2 cung cấp cho quá trình tạo màng thúc đẩy quá trình chuyển đổi pha hỗn hợp TiN, ZrN, TiZr và TiZrN thay đổi thành một pha TiZrN đồng nhất.

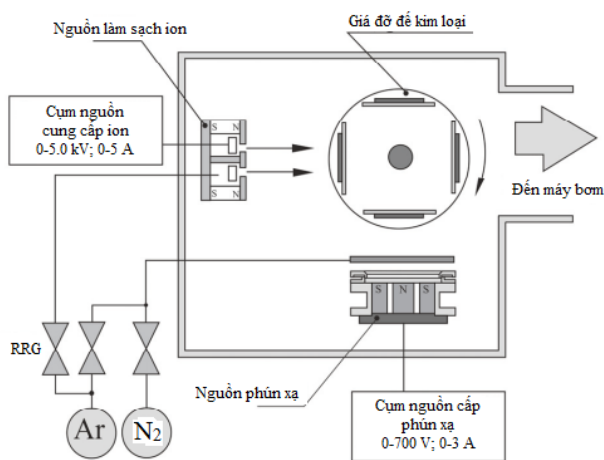
Trong hầu hết các trường hợp, lớp phủ chống mài mòn dựa trên nitride đa thành phần được tạo ra bằng phương pháp lắng đọng hồ quang chân không [5] hoặc phương pháp phun xạ magnetron phản ứng. Phương pháp phun xạ magnetron sẽ có nhiều ưu điểm bởi khả năng tạo các lớp phủ trên các vật liệu nhạy cảm về nhiệt, độ chính xác và độ đồng nhất cao, độ bám dính tốt

và ít bị pha tạp do sử dụng môi trường chân không siêu cao. Để tạo màng $Ti_xZr_{1-x}N$, nguồn phún xạ thường được sử dụng là các bia kim loại riêng biệt hoặc hợp kim của chúng. Điều này sẽ mang lại những hạn chế về mặt pha trộn đồng nhất của các nguyên tố trong màng, cũng như sự chênh lệch lớn về nhiệt độ nóng chảy của các nguyên tố [6]. Một trong những nghiên cứu đáng chú ý hiện nay đó là sử dụng một loại bia tổng hợp, hay còn gọi là bia khảm để lắng đọng màng mỏng, tức là mục tiêu sẽ bao gồm các kim loại thành phần được chèn vào nhau để giải quyết các vấn đề trên.

Vì vậy, nghiên cứu này hướng đến việc tạo ra màng mỏng $Ti_xZr_{1-x}N$ bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron rf, sử dụng loại bia khảm. Nhóm nghiên cứu xác định các đặc tính cơ học và ma sát, sự ảnh hưởng của các thông số công nghệ (trong điều kiện nguồn khí phản ứng N_2 cung cấp khác nhau). Từ đó tìm ra phạm vi và thông số kiểm soát để tìm ra lớp phủ có tính chất tối ưu nhất.

2. THỰC NGHIỆM

Màng $Ti_xZr_{1-x}N$ được chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron rf trên đế kim loại Titan VT-1 trong thiết bị chân không VU-2MP (BY-2MII, Nga) được lắp đặt tại phòng thí nghiệm Khoa Công nghệ và Kỹ thuật điện tử, trường đại học Quốc gia Tin học và Vô tuyến điện tử Belars. Sơ đồ hệ thống phún xạ được trình bày trong hình 1. Trong quá trình phún xạ, các đế kim loại được đặt trên giá đỡ kiểu vòng xoay cách bề mặt bia 81 mm. Áp suất của buồng chân không đạt được là 10^{-3} Pa và sau đó tiến hành làm sạch sơ bộ bề mặt các đế kim loại. Khí làm việc Argon (Ar, độ tinh khiết 99,98%) được cung cấp cho nguồn ion đến khi buồng làm việc đạt áp suất 10^{-2} Pa. Trong thời gian làm sạch, năng lượng ion và dòng phóng điện được cài đặt cố định lần lượt là 5 phút, 500 eV và 700 mA.

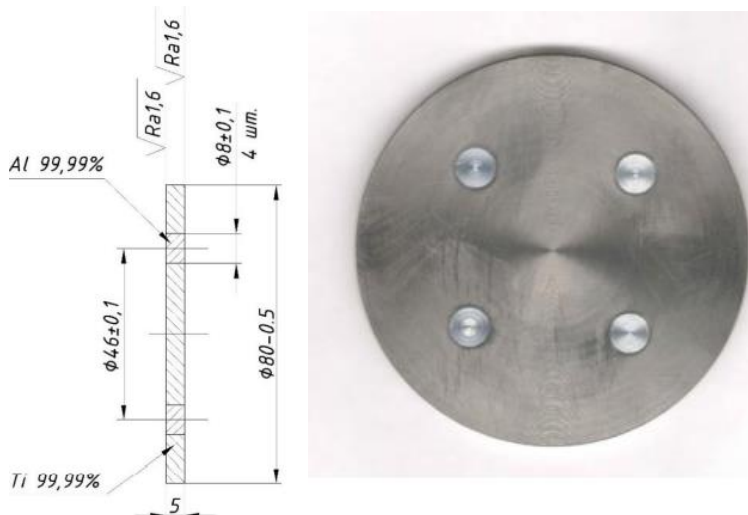


Hình 1. Sơ đồ lắp đặt hệ thống phún xạ magnetron.

Tiếp tục sau quá trình làm sạch sơ bộ là quá trình phún xạ lớp $Ti_xZr_{1-x}N$ lên bề mặt các đế. Để tiến hành quá trình này, giá đỡ đế được đưa vào khu vực phún xạ. Loại bia được sử dụng là bia Titan VT-01 (Ti, độ tinh khiết 99,95%) có đường kính $\varnothing = 80$ mm và độ dày là 5 mm. 4 viên Zircon hình trụ (Zr, độ tinh khiết 99,9%) có đường kính $\varnothing = 14$ mm được khảm phân bố đều với đường kính là 42 mm (hình 2). Tỷ lệ tính toán của tỷ lệ Zr/Ti trong màng lắng đọng là 3:7 (TiZr-70). Khí làm việc Ar và N₂ (độ tinh khiết - 99,98%) được trộn vào nhau và đưa vào buồng chân không bằng bộ điều khiển lưu lượng tự động RRG-1. Trong suốt quá trình phún xạ, dòng khí Ar được giữ cố định $Q_{ar} = 50$ ml/phút. Dòng khí nitơ được thay đổi ở mỗi quá trình khác nhau từ 0 – 7 ml/phút.

Quá trình lắng đọng, nguồn magnetron được sử dụng là loại nguồn MAC-80 với dòng điện phóng từ nguồn magnetron là dòng xung lưỡng cực không đối xứng với cường độ $I_t = 1,5$ A,

công suất $W_t = 1,5 \text{ kW}$, tần số lặp $F_t = 10 \text{ kHz}$ và khoảng thời gian $T = 3 \mu\text{s}$. Khi đó, dòng phóng điện phụ thuộc vào khí làm việc N_2 được cung cấp thay đổi từ 451 đến 507 V. Thời gian phun xạ mặc định cho các quá trình là 20 phút. Độ dày của màng mỏng phụ thuộc vào dòng khí làm việc N_2 được cung cấp thay đổi từ 2,1 đến 2,7 μm .



Hình 2. Bản vẽ và hình ảnh thực tế bia tổng hợp TiZr-70.

Độ dày của màng mỏng được xác định bằng phương pháp giao thoa ánh sáng bằng máy giao thoa quang học POI-08. Độ cứng vi mô của màng được xác định bằng máy Leika VMHT Mot bằng phương pháp đo đầu dò Knoop (tải trọng 5 g và thời gian $t = 10 \text{ s}$). Hệ số ma sát và độ mài mòn thể tích xác định bằng máy đo ma sát MT-4 bằng phương pháp mài mòn qua lại trong điều kiện ma sát khô. Đầu mài là một viên bi đường kính $\phi 6,3 \text{ mm}$ từ thép ShKh15, tải trọng 5 mN, tốc độ 20 mm/s, độ dài mài mòn 7 mm và số lần chạy mài là 1000. Độ mài mòn thể tích được tính toán dựa trên chiều rộng và chiều dài đường ma sát theo công thức:

$$V_{mm} = \frac{L \left[R^2 \arcsin\left(\frac{d}{2R}\right) - \frac{d}{4} \sqrt{4R^2 - d^2} \right]}{n}, \text{ mm}^3,$$

trong đó, L là chiều dài đường ma sát, R là bán kính viên bi, d là độ rộng đường ma sát, n là số lần chạy mài.

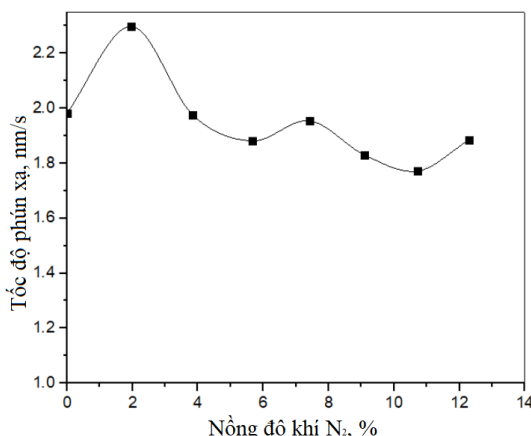
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tốc độ phun xạ

Đầu tiên là, nghiên cứu khảo sát thể phun xạ và tốc độ phun xạ (hình 3) của màng $Ti_xZr_{1-x}N$ theo tỷ lệ khí N_2 đưa vào trong quá trình phun xạ. Có thể thấy rằng, khi tạo màng TiZr trong môi trường chỉ có khí làm việc Ar thì thể phun xạ thu được là $U_t = 451 \text{ V}$. Khi tăng nồng độ khí N_2 thì thể phun xạ tăng dần tuyến tính và đạt giá trị $U_t = 507 \text{ V}$ khi nồng độ khí N_2 $G_{N_2} = 12,28\%$. Việc kiểm soát được tốc độ phun xạ là rất quan trọng trong quá trình phun xạ magnetron, vì nó không chỉ giúp thu được sản phẩm theo độ dày yêu cầu, mà còn ảnh hưởng đến kết cấu và quá trình phản ứng giữa các nguyên tử mục tiêu bị bắn phá và các chất có mặt trong buồng chân không (N_2, O_2, H_2O, \dots).

Từ đồ thị sự phụ thuộc của tốc độ lắng đọng vào nồng độ khí N_2 (hình 3) của màng thấy rằng, tốc độ lắng đọng màng trên đế Titan trong môi trường khí Ar có giá trị là 1,98 nm/s. Khi tăng dần khí N_2 trong hỗn hợp khí làm việc Ar/ N_2 đến 12,28%, tốc độ lắng đọng màng giảm xuống 1,77 nm/s, điều này là do mật độ khí N_2 trong buồng làm việc tăng, dẫn đến việc cản trở quá trình

bắn phá bề mặt bia và quá trình phản ứng tạo hợp chất. Ở nồng độ khí N_2 cao hơn ($G_{N_2} > 12,28$), màng $Ti_xZr_{1-x}N$ có ứng suất bên trong lớn, dẫn đến gãy nứt và bong tróc màng khỏi đế Titan. Kết quả nghiên cứu của Golosov Dmitriy và cộng sự [7] chỉ ra rằng, tốc độ phun xạ $Ti_xAl_{1-x}N$ khi sử dụng loại bia khảm TiAl-10 và TiAl-20 cao nhất lần lượt là 1,15 nm/s và 1,43 nm/s về đều giảm khi tăng nồng độ khí N_2 . Tương tự, kết quả nghiên cứu của Lâm Ngọc Nam và cộng sự [8] cũng cho thấy rằng, tốc độ phun xạ màng TiN cao nhất đạt 1,17 nm/s khi nồng độ khí N_2 đạt 2% và giảm khi tăng nồng độ N_2 . So sánh các kết quả, tốc độ phun xạ tạo màng $Ti_xZr_{1-x}N$ lớn hơn khi tạo màng TiN và $Ti_xAl_{1-x}N$, điều này có liên quan đến hệ số phun xạ của Zr cao hơn Al và Ti.

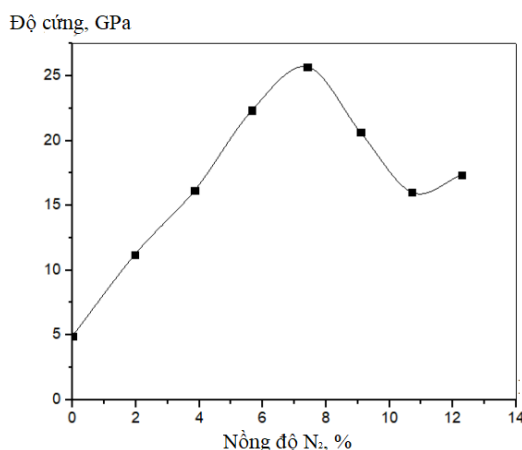


Hình 3. Sự phụ thuộc của tốc độ lắng đọng vào nồng độ khí N_2 .

3.2. Tính chất cơ học và mài mòn

3.2.1. Tính chất cơ học

Tính chất cơ học và mài mòn là một trong những đặc tính cơ bản, đặc trưng cho lớp phủ chống mài mòn, kết hợp với các tính chất như oxy hóa, độ tương thích vật liệu, và khả năng phản ứng với môi trường bên ngoài mà các màng mỏng sẽ được áp dụng vào các mục đích khác nhau. Với mỗi nồng độ khí N_2 , độ cứng vĩ mô của màng $Ti_xZr_{1-x}N$ được khảo sát (hình 4), khi tăng nồng độ khí N_2 trong hỗn hợp khí làm việc Ar/ N_2 , độ cứng vĩ mô của màng tăng mạnh và đạt giá trị cao nhất là 25,69 GPa khi lượng khí N_2 đưa vào là 4 ml/phút (G_{N_2} xấp xỉ 7,4%). Sau đó, độ cứng của màng suy giảm và đạt giá trị 16-17 GPa ở nồng độ N_2 là 12,28%.



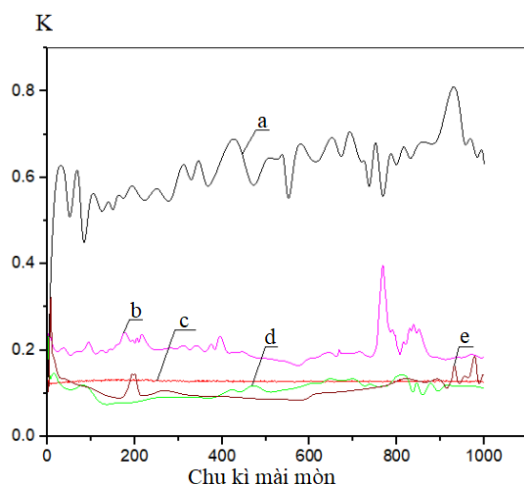
Hình 4. Sự ảnh hưởng của nồng độ khí N_2 đến độ cứng vĩ mô của màng $Ti_xZr_{1-x}N$.

Việc có thêm nguyên tố Zr trong màng đã giúp cải thiện độ cứng của màng TiN [8] 17,2%. Tương tự, nghiên cứu [7] cũng kết luận rằng, khi bổ sung thêm Al vào quá trình phun xạ, độ

cứng của màng $Ti_xAl_{1-x}N$ tăng 20% so với màng TiN khi thực hiện cùng phương pháp. Đáng chú ý, độ cứng của màng còn có thể tiếp tục tăng khi tăng thêm hàm lượng Al trong bia tổng hợp.

3.2.2. Tính chất mài mòn

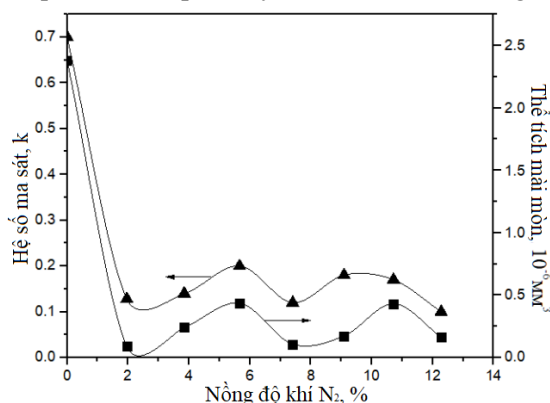
Ngoài tính chất cơ học, tính chất mài mòn cũng là thông số quan trọng để đánh giá chất lượng của các lớp phủ ứng dụng trong các lĩnh vực chống mài mòn. Từ (hình 5) có thể thấy rằng, sau những lượt mài đầu tiên, các màng $Ti_xZr_{1-x}N$ có hệ số ma sát K gần như không đổi.



a – 0%; b – 2%; c – 5,7%; d – 7,4%; e – 12,3%

Hình 5. Sự ảnh hưởng của chu kỳ mài mòn đến hệ số ma sát của màng $Ti_xZr_{1-x}N$.

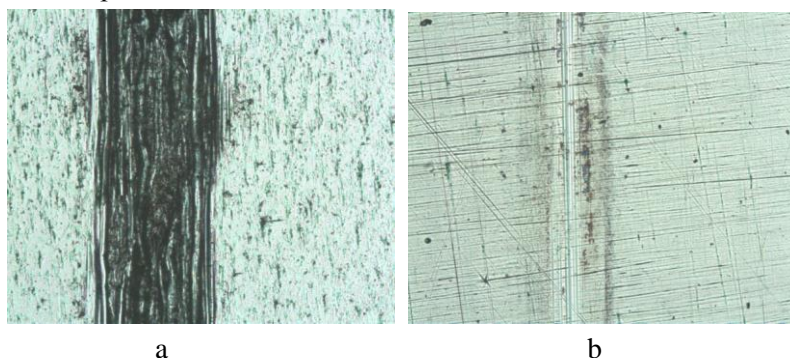
Màng khí phun xạ trong điều kiện khí làm việc là Ar có giá trị hệ số ma sát tương đối cao là $K = 0,7$ (hình 5, đường a), tương ứng với màng mỏng trên, thể tích mài mòn của màng đạt được là $2,38 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ (hình 6). Khi tăng nồng độ khí N_2 tham gia phun xạ lên đến 12,3%, hệ số ma sát của màng được cải thiện và giảm xuống 0,7-0,18 (hình 5, các đường b – e). Trong trường hợp này, thể tích mài mòn của màng xác định được trong (hình 6) là $10^{-7} - 8,97 \times 10^{-8} \text{ mm}^3$. Với sự gia tăng của nồng độ khí $N_2 > 12,3\%$, hệ số ma sát bắt đầu tăng mạnh và vượt qua 1,0 sau chu kỳ từ 50 – 100 lần. Điều này liên quan đến sự phá hủy bề mặt của các màng có ứng suất dư cao.



Hình 6. Sự ảnh hưởng của nồng độ khí N_2 đến tính chất mài mòn của màng mỏng.

(Hình 7) cho thấy các hình ảnh về vết ma sát của màng $Ti_xZr_{1-x}N$ lắng đọng ở các nồng độ khí N_2 khác nhau trong hỗn hợp khí Ar/ N_2 . Khi không cung cấp khí N_2 cho quá trình tạo màng, chiều rộng của đường ma sát là $234,3 \mu\text{m}$, (hình 7a). Hình ảnh cho thấy sự phá hủy lớp phủ xảy ra với sự tách lớp của màng khỏi chất nền. Khi đặt màng trong hỗn hợp khí Ar/ N_2 , chiều rộng của đường ma sát giảm và tại $G_{N_2} = 7,4\%$, đạt giá trị là $83,5 \mu\text{m}$ (hình 7b). Có thể thấy rằng vết ma

sát có độ mòn đồng đều dọc theo toàn bộ chiều dài của nó. Không có sự phá hủy lớp phủ và sự tách lớp của nó khỏi lớp nền.



a – $G_{N_2} = 0\%$ (độ phóng đại $\times 10$); *b* – $G_{N_2} = 7,4\%$ (độ phóng đại $\times 50$).

Hình 7. Đường ma sát của màng $Ti_xZr_{1-x}N$ lắng đọng ở các nồng độ khí N_2 khác nhau.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp phún xạ phản ứng magnetron rf kết hợp sử dụng bia tổng hợp là một phương pháp hiệu quả để tạo các lớp phủ chống mài mòn đa thành phần. Phương pháp này đảm bảo tạo màng đồng nhất về độ dày, diện tích bề mặt cũng như thành phần theo tỷ lệ mong muốn. Các tính chất cơ học và mài mòn của màng $Ti_xZr_{1-x}N$ được tạo ra bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron rf phụ thuộc vào nồng độ khí N_2 tham gia phản ứng. Khí N_2 giúp tạo thành màng $Ti_xZr_{1-x}N$ với cấu trúc lập phương tâm diện (111) và hình thành liên kết kim loại – cộng hóa trị bền vững làm thay đổi tính chất hóa lý. Điều này giúp cho các tính chất cơ lý của màng phủ được cải thiện. Tuy nhiên, việc tìm ra giá trị nồng độ N_2 cung cấp để ra màng có tính chất tối ưu và ổn định còn phụ thuộc vào nhiều thành phần khác của quá trình tham gia phản ứng. Nếu như nồng độ N_2 cung cấp cao, sẽ xuất hiện hiện tượng nứt gãy và bong tróc màng do ứng suất cao. Nghiên cứu này đã chỉ ra rằng, ở nồng độ khí N_2 trong hỗn hợp khí Ar/N_2 cung cấp trong khoảng 6 – 8%, màng $Ti_xZr_{1-x}N$ thu được có độ cứng vi mô lên đến 25,69 GPa, hệ số ma sát nhỏ hơn 0,15 và thể tích mài mòn nhỏ hơn $10^{-7} mm^3$. So sánh với màng TiN cùng phương pháp, màng $Ti_xZr_{1-x}N$ cho phép tăng khả năng chống mài mòn và tăng độ cứng vi mô lên gần 17,2%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Голосов Д.А. и др., “Физико-механические и триботехнические характеристики пленок нитрида титана-алюминия”, 13-я Международная конференция “Взаимодействие излучений с твердым телом”, секция 3: Модификация свойств материалов, с. 235-238, (2019).
- [2]. Cui-feng Wang, Shin-fu Ou, Shi-yung Chiou, “Microstructures of TiN, TiAlN and TiAlVN coatings on AISI M2 steel deposited by magnetron reactive sputtering”, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol. 24, pp. 2559-2565, (2014).
- [3]. Kawate M. et al., “Oxidation resistance of $Cr_{1-x}Al_xN$ and $Ti_{1-x}Al_xN$ films”, Surf. Coat. Technol., Vol.165 (2), pp. 163-167, (2003).
- [4]. Yu-Wei Lin et al., “Structure and Properties of Nanocrystalline $(TiZr)_xN_{1-x}$ Thin Films Deposited by DC Unbalanced Magnetron Sputtering”, Journal of Nanomaterials, Vol. 2016, pp. 354-366, (2016).
- [5]. Zhirkov I. et al., “Effect of Cathode Composition and Nitrogen Pressure on Macroparticle Generation and Type of Arc Discharge in a DC Arc Source with Ti-Al Compound Cathodes”, Surface & Coatings Technology, Vol.281, pp.20 -26.
- [6]. Hui-Wen Chang et al., “Nitride Films Deposited from an Equimolar Al–Cr–Mo–Si–Ti Alloy Target by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering”, Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 6402 – 6408, (2008).
- [7]. Голосов Д.А. и др., “Влияние степени легирования алюминием на механические и триботехнические характеристики пленок нитрида титана алюминия”, Трение и износ, Том 41, № 4, с. 420 - 426, (2020).

- [8]. Лам Н. Н. и др., “Формирование защитных покрытий на титане методом импульсного реактивного магнетронного распыления”, Международная юбилейная научно-практическая конференция, посвященная 90-летию со дня образования Гомельского Государственного университета имени Франциска Скорины (Гомель, 19–20 ноября 2020 г.): материалы: в 3 ч. Ч. 3 редкол.: С. А. Хахомов (гл. ред.) [и др.], Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, с. 134 - 138, (2020).

ABSTRACT

Fabrication of TiZrN wear-resistant thin films by reactive rf magnetron sputtering

These wear-resistant coatings based on TiN films have potential applications in the mechanical and defense industries. In this study, I studied the fabrication of $Ti_xZr_{1-x}N$ film by rf magnetron reactive sputtering on titanium substrates (VT1-0), the influence of N_2 gas concentration in the N_2/Ar gas mixture on the mechanical and tribological properties of layers, namely microhardness by Knoop method, friction factor, volume wear by abrasive method and thickness of films by light interference method. The results showed that the mechanical and frictional properties of $Ti_xZr_{1-x}N$ films are affected by the concentration of N_2 gas in the N_2/Ar working gas mixture, the sputtering rate of film formation, and the annealing process after heat treatment. At a concentration of N_2 in the N_2/Ar gas mixture 6-8%, the formation of a film of uniform thickness with a microhardness of up to 25.69 GPa, a friction factor lower than 0.15 and an volume wear, is ensured 10^{-7} mm lower. The study demonstrated that the addition of elemental Zr to the TiN films improves the properties of the thin film.

Keywords: Magnetron sputtering rf; TiZrN films; The microhardness; The friction factor; The volume wear.