

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ MoN/CrN

А.Д. Погребняк¹), В.М. Береснев²), О.В. Бондар¹), О.В. Соболев³), М.А. Лисовенко¹)

¹Сумский государственный университет,

ул. Римского-Корсакова 2, 40007 Сумы, Украина, alexpr@i.ua

²Харьковский национальный университет имени Каразина, пр. Свободы 4, Харьков, Украина

³Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе 21, Харьков, Украина

Получены многослойные наноструктурные покрытия из чередующихся слоев MoN и CrN с помощью вакуумно-дугового испарения катода. Изменялись толщины бислоев исследуемых покрытий от микронного (2.26 мкм) до нанометрового (38-44 нм) диапазона, условия осаждения - потенциал на подложках от -20 В до -300 В и давление в камере. Структурно-фазовый анализ показал хорошее качество покрытий, с четко разделенными слоями CrN и MoN. Обнаружено преимущественное формирование мононитрида CrN и Mo₂N с кубической решеткой типа NaCl. В покрытиях с нанометровой толщиной бислоев размер нанозерен составляет 12 нм, при микродеформации нанокристаллитов $\Delta\epsilon \approx 0.5-0.6$. Уменьшение толщины бислоев до 36-41 нм приводит к формированию покрытий с высокой твердостью 38-42 ГПа, и высоким сопротивлением износу.

Введение

Среди разнообразия методов получения защитных покрытий особое место занимает вакуумно-дуговое осаждение, позволяя решать всевозможные задачи в индустрии [1-3]. Полученные покрытия способны работать в условиях высоких температур и давлений при воздействии агрессивных сред и интенсивном износе. Применение нанокompозитных покрытий, состоящих из мелких нанозерен одной фазы с обволакивающей аморфной фазой или наноструктурной фазой другого состава, актуально для улучшения свойств защитных поверхностей [1, 2].

С другой стороны, применение многослойных покрытий с разным составом бислоев (мягкой и твердой фазы) позволяет уменьшить величину внутренних напряжений и снизить их хрупкость при твердости от 30 до 45 ГПа. Чередование слоев нанометрового масштаба, обладающих различными физико-механическими характеристиками (размером бислоев и условиями осаждения), позволяет в значительной степени изменять свойства многослойных покрытий, такие как условия концентрации напряжений и распространение трещин, в результате чего повышается вязкость разрушения такого покрытия [3].

Одной из перспективных многослойных систем является комбинация нитридов хрома и молибдена. Нитрид хрома проявляет высокую температурную стабильность и имеет более низкий коэффициент трения по сравнению с MoN. При этом высокие механические свойства MoN будут хорошо дополнять свойства CrN [4, 5]. В результате такое сочетание позволит достичь высокой твердости и износостойкости покрытия при этом с устойчивостью к окислению и прочим воздействиям агрессивной среды [6, 7].

В данной работе ставилась задача получения и исследования нанокompозитных многослойных покрытий из MoN/CrN при переходе их размера от микронного к нанометровому и изменении отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку в процессе осаждения.

Структурно-фазовый состав покрытий

Покрyтия получены с помощью установки Булат-6 из двух катодов Cr и Mo при общей длительности осаждения около 1 ч, давление азота в камере составляло $3 \cdot 10^{-3}$ и $7 \cdot 10^{-4}$ Торр. На подложки из стали подавался постоянный отрицательный потенциал величиной $U_b = -20, -150, -300$ В (3 серии). Общая толщина покрытий составляла от 8.7 до 12 мкм, толщина бислоев варьировалась от 38-44 нм до 2.26 мкм.

Представленные РЭМ-изображения поперечных сечений покрытий MoN/CrN (рис. 1) показывают четкое распределение слоев, их хорошую планарность и четкие границы раздела, что подтверждает качество осажденных покрытий без каких-либо дефектов.

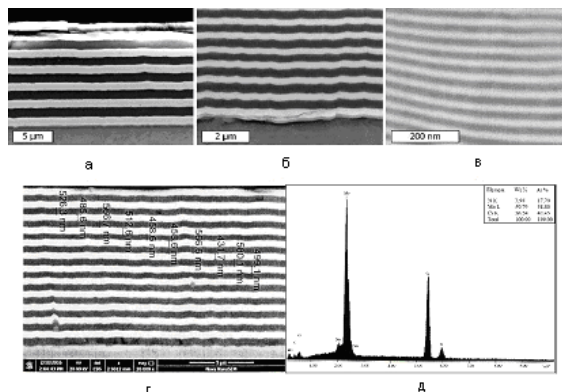


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечного сечения покрытий MoN/CrN (а-г) с элементарным анализом (д)

На рис. 1д представлен энергодисперсионный анализ элементного состава покрытия, полученного при потенциале подложки $U_b = -20$ В (серия 1). В результате состав всех исследуемых покрытий по металлическим компонентам близок к эквиатомному, причем атомное отношение Mo/Cr изменяется от 0.90 до 0.93. Аналогичные результаты получены для покрытий всех серий, что осаждались при разных значениях потенциала на подложке ($U_b = -20; -150; -300$ В). Следовательно,

толщины получаемых слоев должны быть практически равными, что соответствует полученным РЭМ-изображениям (рис. 1 а-г). Изменения отрицательного потенциала смещения U_b незначительно сказывается на атомной концентрации азота. При больших значениях потенциала смещения соотношение азота в слоях изменятся от 0.3 до 0.5, вследствие преобразований вакантных мест в результате селективного распыления при ионной бомбардировке.

Приведенные на рис. 2 исследования методом рентгеновской дифракции показывают, что величина отрицательного потенциала смещения в значительной мере влияет на формируемое структурное состояние. Обнаружено формирование кристаллитов с осью роста $[311]$, что проявляется интенсивностью соответствующего рефлекса. В слоях CrN такой тип текстуры является более выраженным. С ростом толщины слоя подаваемый потенциал на подложке $U_b = -150$ В формирует другой тип текстуры $[111]$, без явного разделения рефлексов от соответствующих фаз двух нитридных слоев на больших углах дифракции. Это свидетельствует об образовании твердого раствора.

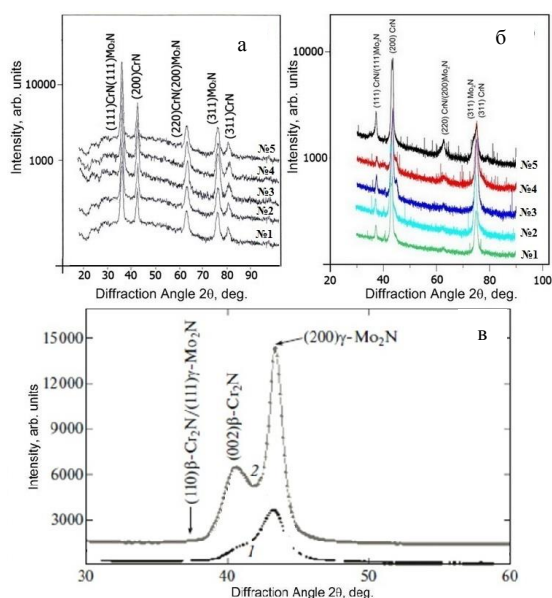


Рис. 2. Участки рентгенограмм, полученные для образцов при высоком (а, б) и низком давлениях (в)

Последующее увеличение подаваемого потенциала до $U_b = -300$ В привело к росту поликристаллического нетекстурированного состояния и формированию мононитридов CrN и γ -Mo₂N с кубической решеткой типа NaCl. Появление текстур такого типа обусловлено изменением содержания азота в покрытии с ростом значений потенциала смещения, подаваемого на подложку. Наличие структур с совпадающими межплоскостными расстояниями в контактирующих слоях свидетельствует о взаимосвязанном росте этих двух структур [7].

Уменьшение давления азота P_N с $3 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-4}$ Торр (рис. 2 в) приводит к формированию гексагональной β -Cr₂N фазы и ГЦК решетки γ -Mo₂N с совпадающими межплоскостными расстоя-

ниями для $(110)\beta$ -Cr₂N/ $(111)\gamma$ -Mo₂N плоскостями и различными расстояниями $(002)\beta$ -Cr₂N/ $(200)\gamma$ -Mo₂N. При условии $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Торр увеличение потенциала смещения U_b до -150 В сопровождается преимущественным ростом фаз $(002)\beta$ -Cr₂N и $(200)\gamma$ -Mo₂N (рис. 2 в, кривая 2), что приводит к изменению соотношения слоев.

На субструктурном уровне размеры нанокристаллитов, в случае осаждения наноразмерных слоев, составляют $L = 10$ -12 нм, а микродеформация кристаллитов равна $\langle \epsilon \rangle \approx (0.4-0.5) \%$. Полученные значения микродеформации несколько выше в покрытиях, осажденных при подаче низкого потенциала смещения на подложку, в сравнении с покрытиями, полученными при подаче более высоких потенциалов смещения. Данный факт объясняется меньшей подвижностью осаждаемых атомов, приводящей к уменьшению вероятности диффузионного залечивания дефектов роста. Разделение рефлексов от соответствующих фаз двух слоев не наблюдается, что также свидетельствует об образовании твердого раствора.

Физико-механические свойства покрытий

При сухом трении сферического контртела из Al₂O₃ покрытий MoN/CrN (рис. 3) наблюдается значительное различие величины износа для покрытий, полученных при различных давлениях азота.

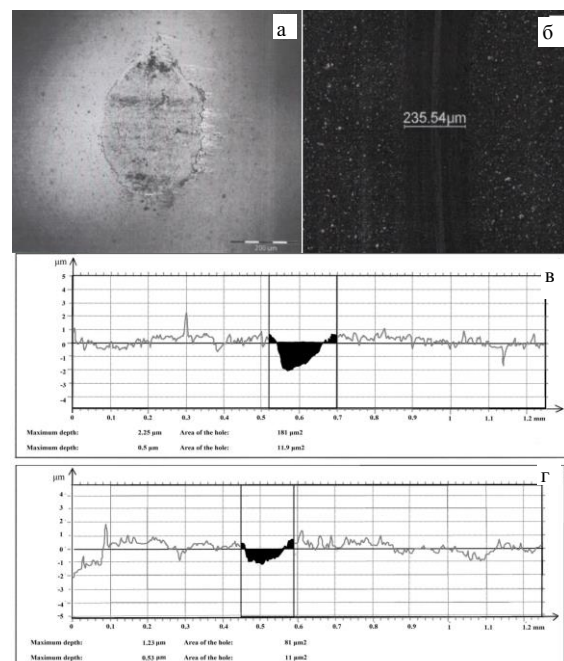


Рис. 3. Изображения отпечатка контртела (а), дорожка износа (б), профилограммы для покрытий серии 1 (в, г)

В результате при низком давлении $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Торр, когда в слоях MoN и CrN происходит формирование разных по типу кристаллических решеток и фаз (рис. 2 б) (присутствует несоответствие по межфазным границам), обнаружено повышение хрупкости и износа по сравнению с контртелом.

С увеличением давления ($P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр) и появлением сопряжения кубических решеток в слоях (111)CrN/(111)γ-Mo₂N износостойкость повышается. Из сравнения результатов изображений, полученных в процессе испытаний покрытий MoN/CrN, можно отметить адгезионный процесс изнашивания покрытия, полученного при высоком давлении ($P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр), обусловленное переносом материала с одной поверхности на другую, и проявляющееся в однородном износе покрытия с профилем износа симметричной формы и подобной формой контртела. В этом случае, согласно литературным данным [8, 9], количество перенесенного материала зависит от прочности адгезионной связи, которая непосредственно связана с электронной структурой контртела на основе Al₂O₃ и покрытия MoN/CrN, а также их совместимости для образования твердых растворов или интерметаллических соединений друг с другом. При этом коэффициент трения для всех толщин покрытий получен в достаточно близком диапазоне 0.18-0.24. Значение критической нагрузки в процессе трибологических испытаний (рис. 36) определяется твердостью покрытий. Установлено, что при уменьшении толщины бислоев твердость изменяется от 23 до 38 ГПа.

В том случае, когда покрытие получено при низком давлении ($P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Торр), приходит в действие механизм абразивного изнашивания, что, по нашему мнению, связано как с процессом формирования покрытий, так и с межфазным несоответствием разных по типу кристаллических решеток в нитридных слоях.

Закключение

Многослойные наноструктурные покрытия MoN/CrN осаждались методом вакуумно-дугового испарения катода с поочередным нанесением слоев MoN и CrN. Для детального анализа влияния условий осаждения и изменения толщины слоев на структурно-фазовое состояние и трибологические свойства было получено три серии покрытий. Совпадение межплоскостных расстояний в контактирующих слоях нитридов хрома и молибдена свидетельствует о взаимосвязанном росте этих двух структур, что соответствует эквивалентному соотношению Cr/Mo, полученному в результате элементного анализа. Все покрытия

показали столбчатый рост с высокой степенью структурированности. Повышение постоянного отрицательного потенциала подложки до значений -300 В привело к изменению преимущественной кристаллографической ориентации с (311) на более устойчивую ориентацию (111). С понижением давления азота в камере происходит формирование структуры β-Cr₂N, что ухудшает трибологические свойства многослойной системы. Уменьшение толщины бислоев приводит к уменьшению размеров кристаллитов до 12 нм, о чем свидетельствует уширение рефлексов рентгеновской дифракции.

Трибологические испытания покрытий показали существенное влияние увеличения давления азотной атмосферы при осаждении на механизм разрушения и твердость полученных покрытий. Величины измеренной твердости достигли значения 42 ГПа при уменьшении толщины бислоя и росте межплоскостных связей, а также наноразмерными эффектами, обеспечивающими высокую адгезионную стойкость и равномерный износ покрытий. Сверхтвердые функциональные покрытия MoN/CrN являются подходящим решением для улучшения эксплуатационных свойств деталей машин и механизмов, режущего инструмента и т.д.

Список литературы

1. Pogrebnjak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. // Phys. Usp. 2009. V. 52. P. 29–54.
2. Musil J. // Surf. Coat. Tech. 2012. V. 207. P. 50–65.
3. Eklund P., Beckers M., Jansson J., Högberg H., Hultman L. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 1851–1878.
4. Cavaleiro A., De Hosson Jeff Th. M., Nanostructured Coatings. New York: Springer, 2006. 554 p.
5. Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Pshyk A., Dyadyura K. // Phys. Usp. 2017. V. 60. № 2.
6. Pogrebnjak A.D., Ivasishin O.M., Beresnev V.M. // Usp. Fiz. Met. 2016. V. 17. P. 1–28.
7. Koshy R.A., Graham M.E., Marks L.D. // Surf. Coat. Tech. 2007. V. 202. P. 1123–1128.
8. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. // Prog. Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 1032–1114.
9. Boxman R.L., Zhitomirsky V.N., Grinberg I., Rapoport L., Goldsmith S., Weiss B.Z. // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 125. P. 257–262.

INFLUENCE OF DEPOSITION PARAMETERS ON STRUCTURE AND TRIBOLOGY OF NANOSTRUCTURED MULTILAYERED COATINGS MoN/CrN

A.D. Pogrebnjak¹, V.M. Beresnev², O.V. Bondar¹, O.V. Sobol³, M.A. Lisovenko¹

¹Sumy State University, 2 Rymyskogo-Korsakova str., 40007 Sumy, Ukraine, alexp@i.ua

²V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

³National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 21 Frunze str., 61002 Kharkiv, Ukraine

Multilayer nanostructured coatings from alternating layers of MoN and CrN were obtained by vacuum-arc evaporation of the cathode. The bilayers thicknesses of the investigated coatings varied from a micron (2.26 μm) to a nanometer (38–44 nm) range with varied deposition conditions, as bias potential (from -20 V to -300 V) and pressure in the chamber. Structural-phase analysis showed a good quality of coatings, with clearly separated layers of CrN and MoN with basic formation of CrN and Mo₂N mononitride with a cubic lattice (type NaCl). In coatings with a nanometer-scale bilayer period, the nanograin size is above 12 nm, with microdeformation of nanocrystallites $\Delta\epsilon \approx 0.5$ –0.6. When the thickness of the bilayer is reduced to 36–41 nm, coatings with high hardness 38–42 GPa, and high wear resistance are formed.