

УДК 539.12.04

М.В. ГОЛЬЦЕВ, С.В. ГУСАКОВА

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТРОЙНЫХ НИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

The composition of coatings of systems Ti – Zr – N, Zr – Cr – N and Ti – Cr – N at their synthesizing by a plasma deposition method is possible to regulate by variation of a condition of an electric arc discharge mode and magnitude of stress of reactionary gas (azote), that flows out from a straight correlation between currents of combustion of arc discharges and concentration of the applicable elements in plasma streams and, accordingly in the coatings of nitride systems. Coatings of Ti – Mo – N and Zr – Mo – N systems have layer structure, which is determined mainly by the arc discharges instability and by the different solubility of the nitrogen in the regions with variable rate of metal component.

Разработка и применение тонкопленочных защитных покрытий являются важной особенностью технико-экономического решения проблемы интенсификации машиностроительных, электронных, медико-биологических и других отраслей народного хозяйства. Одним из наиболее перспективных

методов получения покрытий являются комбинированные методы обработки материалов [1], которые позволяют улучшить целый ряд их физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик. С этой целью была выдвинута и реализована гипотеза разработки метода по созданию многокомпонентных покрытий путем совместного осаждения нескольких элементов в среде реакционного газа (азота), что обеспечивало получение сложных по химическому составу и структуре слоев на основе нитридов переходных металлов типа TiN – ZrN, TiN – CrN и др. [2]. Исследование состава, кристаллической структуры и механических свойств поверхностных слоев, их изменения при одновременном воздействии ионных пучков титана и циркония в среде азота показали, что концентрации Ti, Zr и N хорошо коррелируют с величиной ионного тока и имеют определенную связь между структурой и свойствами покрытий [3].

С целью изучения распределения компонентов тройных, а в дальнейшем и более сложных систем, уточнения их структурно-фазового состояния были проведены микрорентгеноспектральный, рентгеновский и металлографический анализы образцов с покрытиями Ti – Zr – N, Ti – Cr – N, Zr – Cr – N, Ti – Mo – N и Zr – Mo – N, что позволило установить закономерности влияния состава и микроструктуры на свойства.

Материал и методика

Синтез тройных систем Ti – Zr – N, Ti – Cr – N, Zr – Cr – N, Ti – Mo – N, Zr – Mo – N, а также двойных систем Ti – N и Mo – N осуществляли путем осаждения совмещенных плазменных потоков соответствующих ионов в азоте с предварительной ионной бомбардировкой поверхностей образцов (метод КИБ) в вакууме [4, 5]. Суть метода заключается в создании двух независимых плазменных потоков, совмещающихся в локальной области непосредственно у поверхности подложки. Синтез проводился в два этапа: первый предусматривал ионную очистку при ускоряющем напряжении 800÷1000 В, второй – непосредственное осаждение покрытий при токах на катоде (ток горения дуги катода) 80÷210 А и напряжениях 50÷130 В при вакууме $1 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-4}$ Па.

Микроструктура поперечного сечения покрытий исследовалась после полировки образцов на установке «TegraPol 5» по методике фирмы «Struers» с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1455VP, разрешающая способность которого составляет 10 нм. Состав покрытия и распределение компонент в поперечном сечении определялись с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора «Röntec». Были использованы также тесты на микротвердость, проводившиеся с применением микротвердомера ПМТ-3, оснащенного индентером Виккерса.

Результаты и их обсуждение

Ранее исследованиями зависимости концентрации титана и циркония от величины тока горения дуг катодов было установлено, что при формировании покрытий системы Ti – Zr – N увеличение тока горения дуги одного из катодов приводит к росту концентрации ионов соответствующего элемента в потоке плазмы, а значит, и этих элементов в покрытии [3]. Таким образом, установлена прямая корреляция между концентрацией элементов покрытия и силой тока горения дуги соответствующих пар катодов при формировании тройных систем нитридов.

Проанализировав профили распределения титана и хрома по поверхности покрытия систем Ti – Zr – N, отметим, что в целом наблюдается однородное распределение элементов по покрытию, за исключением систем Ti – Cr – N и Zr – Cr – N. Во всех покрытиях, сформированных при разных токах горения плазменных дуг, выявлена капельная фаза в различной степени. Пористость в покрытиях не установлена. Заметим, что во всех случаях присутствие капельной фазы на поверхности покрытий нитридов менее значительно, чем у покрытий из мононитридов. Это, по-видимому, связано с разрушением капель при совмещении плазменных потоков большей плотности. Вероятнее всего, минимальное количество капель на поверхности, как следует из профилей распределения, соответствует токам горения дуги Ti и Zr, Cr и Zr, равным 100 и 110 А, Ti и Cr – 100 и 80 А.

С учетом изоморфности структуры мононитридов TiN, ZrN, CrN и Mo₂N и близости параметров их решеток (отличие не более 12 %) на основе рентгеновских исследований установлено, что тройные нитриды представляют собой твердые растворы, которые при оптимальных составах можно описать как Ti_xZr_{1-x}N; Ti_xCr_{1-x}N; Zr_xCr_{1-x}N; Ti_xMo_{2(1-x)}N и Zr_xMo_{2(1-x)}N, где $0 < x < 1$.

С целью оценки эксплуатационной перспективности нитридов молибдена исследовались распределения металлических компонентов в поперечном сечении покрытий систем Ti – Mo – N и Zr – Mo – N. На первом этапе были определены оптимальные параметры синтеза нитрида молибдена Mo₂N, обладающего ГЦК-кристаллической решеткой. На рис. 1 представлено сечение покрытия нитрида молибдена и распределение интенсивности (концентрации) материала стальной подложки и молибдена.

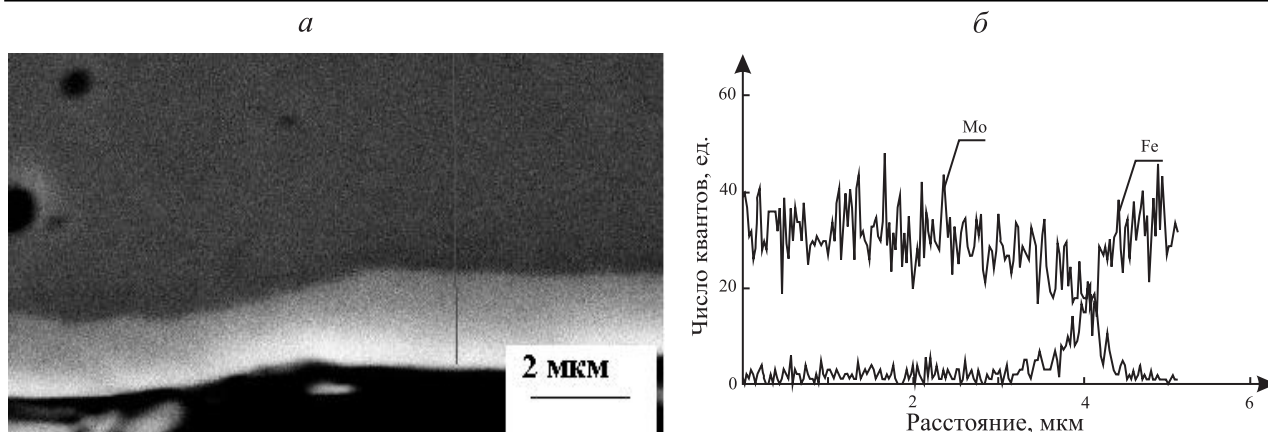


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения образца с покрытием (а) и распределение железа и молибдена по глубине (б)

Микротвердость покрытия $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ оказалась равной 17,8 ГПа при нагрузке 0,25 Н (интервал значений твердости для Mo_2N составляет $15\div 36$ ГПа при максимальном содержании азота в покрытии).

Структура покрытий систем $\text{Ti} - \text{Mo} - \text{N}$ и $\text{Z} - \text{Mo} - \text{N}$ исследовалась с использованием датчика отраженных электронов. В этом случае контрастность изображения зависит от коэффициента отражения, который увеличивается с ростом порядкового номера элементов, что позволило детально выявить неоднородность распределения компонентов. На фотографии микроструктуры поперечного сечения (рис. 2 а) покрытия, полученного при режиме синтеза покрытия $I_{\text{Mo}}/I_{\text{Ti}} = 170 \text{ A}/80 \text{ A}$, видна слоистость структуры – параллельные друг другу темные полосы соответствуют повышенному содержанию титана, светлые – молибдена, что подтверждается распределением компонентов (рис. 2 б).

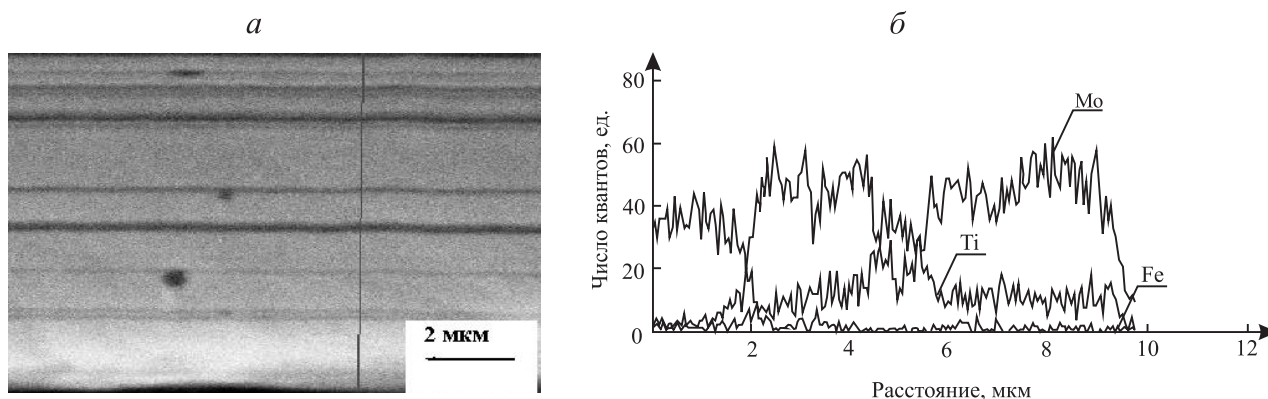


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения (а) и распределение железа, молибдена и титана по глубине в покрытии $\text{Ti} - \text{Mo} - \text{N}$ (б), полученном при соотношениях токов $I_{\text{Mo}}/I_{\text{Ti}} = 170 \text{ A}/80 \text{ A}$

При изменении термоэнергетических режимов синтеза покрытий системы $\text{Ti} - \text{Mo} - \text{N}$, равных соотношению токов $I_{\text{Mo}}/I_{\text{Ti}} = 170 \text{ A}/100 \text{ A}$, также наблюдается слоистая структура, однако она более грубая и содержит значительное количество капельной фазы и металлических включений (рис. 3).

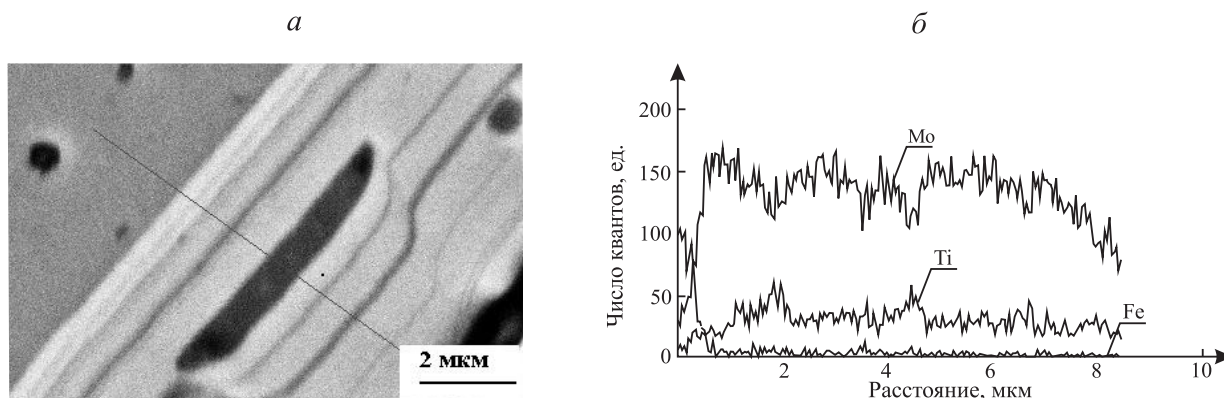


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения (а) и распределение железа, молибдена и титана по глубине в покрытии $\text{Ti} - \text{Mo} - \text{N}$ (б), полученном при соотношениях токов $I_{\text{Mo}}/I_{\text{Ti}} = 170 \text{ A}/100 \text{ A}$

При малых токах горения титанового катода количество капель уменьшается, они увеличиваются в размерах и теряют сферическую форму.

На микрофотографии (рис. 3 а) поперечного сечения образца у подложки наблюдается более светлый участок (указан стрелкой А), который соответствует слою с повышенным содержанием молибдена, что подтверждается пиком данного элемента (рис. 3 б). Образование слоя молибдена связано с ионной очисткой образцов, предшествующей этапу осаждения покрытия в результате бомбардировки поверхности ионами молибдена при опорном напряжении 800÷1000 В.

Концентрационная слоистость структуры, качественно подобная слоям покрытия Ti – Mo – N, обнаружена и при синтезе покрытий системы Zr – Mo – N.

Покрытия систем Ti – Mo – N и Zr – Mo – N представляют практическую ценность с точки зрения адгезионной прочности и износа.

Предполагается, что получение слоистой структуры при ионно-плазменном формировании покрытий обусловлено периодическим изменением в процессе нанесения покрытий величины потенциала смещения на поверхности конденсации [4]. В работе [5] слоистость при осаждении металла в среде реакционного газа связывается с вытеснением примесного компонента (N₂, С и др.) в зону кристаллизации основного компонента – металла и ограниченным его переносом через примесный слой. При осаждении двух металлов возможно образование слоистости в покрытиях из-за различной диффузионной подвижности компонентов сплава.

Так, если при росте покрытия подвижность компонента Ti имеет высокие значения, т. е. $\lambda_{Ti} > \lambda_{Mo}$, то малая подвижность компонента Mo будет способствовать его неупорядоченному расположению в кристалле. Это приводит к выталкиванию Mo в зону кристаллизации, в результате чего появляется слой, обогащенный этим элементом. В итоге образуются два слоя: обедненный компонентом Ti и обогащенный им.

Кроме указанных эффектов изменения послойного состава покрытий в системах Ti – Mo – N и Zr – Mo – N слоистость следует связать с неустойчивостью горения дуговых разрядов катодов, что приводит к изменению плотности металлических ионов в зоне совмещения плазменных потоков и, как следствие, к колебанию содержания металлических элементов в микрообластях покрытия. Учитывая, что область гомогенности азота в структуре нитрида Mo₂N очень мала по сравнению с нитридами TiN и ZrN, то при формировании растворов нитридов Ti_xMo_{2(1-x)}N и Zr_xMo_{1-x}N в микрообластях с повышенным содержанием молибдена будут наблюдаться слои с различным содержанием азота. Последнее обстоятельство, по крайней мере, качественно может быть оценено по изменению микротвердости по глубине покрытия (таблица).

Микротвердость покрытий системы Mo – Ti – N, полученных при различных режимах плазмы

Режимы синтеза покрытий	Микротвердость слоев по глубине, ГПа						
	1	2	3	4	5	6	7
$I_{Mo}/I_{Ti} = 170 \text{ A}/80 \text{ A}$	2,5	3,4	4,5	7,0	11,0	10,0	15,6
$I_{Mo}/I_{Ti} = 170 \text{ A}/100 \text{ A}$	2,5	11,0	14,0	14,0	16,0	24,0	24,0

Таким образом, состав покрытий при синтезе методом осаждения из плазмы можно регулировать, изменяя режимы электродугового разряда и величину давления реакционного газа. При синтезе покрытий системы Ti – Zr – N, Ti – Cr – N и Zr – Cr – N увеличение тока горения дуги одного из катодов приводит к росту концентрации соответствующей металлической компоненты в покрытии. При этом увеличение тока горения дуги способствует приросту концентрации ионов Ti, Zr или Cr в плазменных потоках, что ведет к коррелированным изменениям концентрации этих элементов в покрытии.

Покрытия синтезированных систем Ti – Mo – N и Zr – Mo – N состоят из двух областей: 1) подслоя молибдена и 2) области твердых растворов нитридов соответствующих элементов и имеют слоистую структуру, которая возникает из-за неустойчивости горения дуговых разрядов катодов и разной растворимости азота в слоях с переменным соотношением металлических компонентов Ti, Mo, Zr.

1. Гольцев В.П., Гоев А.И., Гольцев М.В. // Теория и практика машиностроения. 2003. № 2. С. 61.
2. Киселевский Л.И., Гольцев М.В., Ходасевич В.В. // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1988. № 5. С. 44.
3. Они же // ДАН БССР. 1988. Т. 32. № 5. С. 403.
4. Мрочек Ж. А. // Физика и химия обработки материалов. М., 1990. Т. 1. С. 60.
5. Бабад-Захряпин А. А. // Дефекты покрытий. М., 1987.

Поступила в редакцию 17.01.08.

Михаил Всеволодович Гольцев – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры медицинской и биологической физики БГМУ.

Софья Викторовна Гусакова – кандидат физико-математических наук, заведующая лабораторией структурных исследований.