

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.В. Гольцев¹⁾, В.П. Гольцев²⁾, С.В. Гусакова²⁾, В.В. Чаевский²⁾

¹⁾ Белорусский государственный медицинский университет, Беларусь, 220116, г. Минск, пр. Дзержинского, 83, e-mail: mgoltsev@mail.ru

²⁾ Белорусский государственный университет, Беларусь, 220050, г. Минск, пр. Независимости, 4, тел. (017) 2095134

³⁾ Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. (017) 2271091

Состав покрытий систем Ti-Zr-N, Zr-Cr-N и Ti-Cr-N при их синтезе методом осаждения из плазмы можно регулировать изменением режима электродугового разряда и величины давления реакционного газа (азота). Установлена прямая корреляция между токами горения дуговых разрядов и концентрацией соответствующих элементов в покрытиях нитридных систем. Покрытия систем Ti-Mo-N, и Zr-Mo-N имеют слоистую структуру, возникновение которой определяется, скорее всего, главным образом неустойчивостью горения дуговых разрядов катодов и разной растворимостью азота в областях с переменным соотношением металлических компонентов.

Введение

Разработка и применение тонкопленочных защитных покрытий является важной особенностью технико-экономического решения проблемы интенсификации машиностроительных, электронных, медико-биологических и др. отраслей народного хозяйства. Причем одним из наиболее перспективных методов получения покрытий являются комбинированные методы обработки материалов [1], которые позволяют улучшить целый спектр их физико-механических свойств и служебных характеристик. С этой целью была выдвинута и реализована гипотеза разработки метода по созданию многокомпонентных покрытий путем совместного осаждения нескольких компонентов, обеспечивающих сложные по химическому составу и структуре слои на основе нитридов переходных металлов типа TiN-ZrN, TiN-CrN и др. [2]. Исследования кристаллической структуры, фазового состояния и механических свойств поверхностных слоев и их изменения при воздействии ионных пучков титана и циркония в среде азота показали, что концентрация Ti, Zr и N имеют хорошую корреляцию с величиной ионного тока и определенную связь между составом и свойствами покрытий [3].

Как показали дальнейшие исследования, ионно-плазменные многокомпонентные покрытия следует рассматривать как сложную систему: подложку, переходную зону и собственно покрытие, которые при энергетическом воздействии ионов при их формировании определяют морфологию покрытий.

С целью изучения распределения компонентов тройных, а в дальнейшем и более сложных систем, уточнения их структурно-фазового состояния был проведен 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 дало возможность судить о закономерностях связи структура-свойства.

Методика эксперимента

Синтез тройных систем Ti-Zr-N, Ti-Cr-N, Zr-Cr-N, Ti-Mo-N, Zr-Mo-N, а также 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]. Метод совмещения плазменных потоков заключается в создании двух независимых плазменных потоков, совмещающихся в локальной области непосредственно у поверхности подложки. Синтез проводился в два этапа: этап ионной очистки при ускоряющем напряжении 800-1000В и этап непосредственного осаждения покрытий при токах горения катода 80-210 А и напряжениях 50-130В при вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ Па.

Определение состава и установления взаимосвязи между соотношением металлических компонентов в покрытии и величиной токов горения дуговых разрядов соответствующих пар катодов проводились с использованием растрового электронного комплекса (МРСА)LEO-1455VP с разрешающей способностью ≤ 5 нм и увеличением до 300 тыс. раз и рентгеноспектрального микроанализатора фирмы «Ronets» ФРГ. Использовались также тесты на микротвердость с применением микротвердомера ПМТ-3 с индентером Виккерса.

Обработка экспериментальных результатов показала хорошую и прямую корреляцию между концентрацией компонентов и силой тока горения дуги пар катодов при формировании тройных систем нитридов.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследуя зависимость концентрации титана и циркония от величин тока горения дуг катодов установлено, что при формировании покрытий системы Ti-Zr-N увеличение тока горения дуги одного из катодов, приводит к росту его концентрации в покрытии. Т. е. прирост концентрации ионов титана или циркония в плазменных потоках при одинаковом увеличении концентрации этих элементов в покрытии.

Анализируя концентрационные профили распределения титана и хрома по поверхности покрытия систем Ti-Cr-N и Zr-Cr-N можно отметить, что они также подобны. Однако распределение элементов по поверхности в случае систем

Ti-Cr-N и Zr-Cr-N менее однородно, содержание капельной фазы по поверхности значительно больше, чем в случае покрытия Ti-Zr-N. Химические соединения, например переходных металлов III и IV, имеют широкие области гомогенности фазовых составов и как было показано экспериментально, покрытия систем Ti-Zr-N и Ti-Cr-N, Zr-Cr-N образуют твердые растворы. При переходе к более высоковалентным металлам V и VI групп фазовая стабильность нитридов понижается.

С целью оценки эксплуатационной перспективности нитридов молибдена проведены исследования распределения металлических компонентов 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.

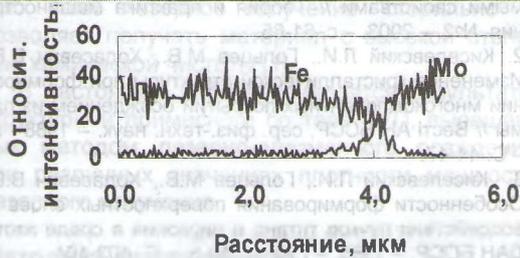


Рис. 1 Распределение молибдена по глубине в покрытии Mo₂N

Микротвердость покрытия γ -Mo₂N оказалось равной 17,8 ГПа при нагрузке 0,25Н, что находится в интервале значений твердости для Mo₂N, равной 15,0–36,0 ГПа при максимальном содержании азота в покрытии.

Структура покрытий систем Ti-Mo-N и Zr-Mo-N исследовались микрорентгеноспектральным (МРСА) методом, для чего были приготовлены поперечные шлифы, что обеспечивало исследования по всей глубине покрытия (рис. 2). На фотографии хорошо видна слоистость структуры в виде темных полос, параллельных друг другу. Образование ступеньки можно объяснить изменением твердости материала в этом месте, вследствие чего при приготовлении шлифа он истирается иначе, чем на других участках (рис. 2-а).

При изменении термо-энергетических режимов синтеза покрытий системы Ti-Mo-N наблюдается также слоистая структура, однако она более грубая и содержит значительное количество капельной фазы и металлических включений (рис. 3).

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

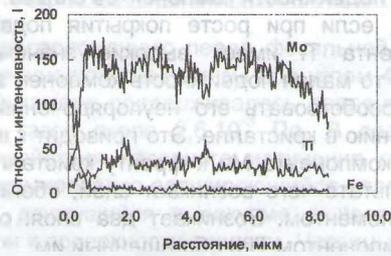
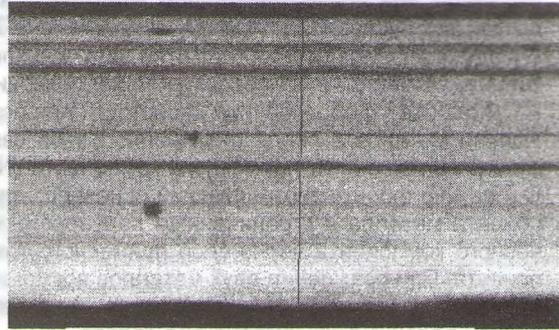


Рис. 2. Распределение молибдена, титана и железа по глубине в покрытии системы Mo-Ti-N

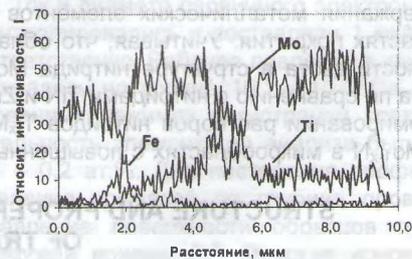
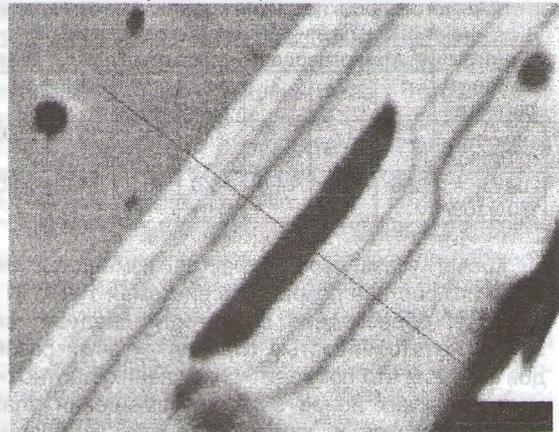


Рис. 3. Распределение молибдена, титана и железа по глубине покрытия системы Mo-Ti-N

Образование слоя молибдена связано с ионной очисткой образцов предшествующей стадии осаждения покрытия в результате бомбардировки поверхности ионами молибдена с энергией 800–1000 В.

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

Покрытие системы Ti-Mo-N и Zr-Mo-N, имеющие слоистую структуру, представляют практиче-

скую ценность с позиций адгезионной прочности и износа.

Предполагается, что формирование слоистой структуры при ионно-плазменном формировании покрытий обусловлено периодическим изменением в процессе нанесения покрытий величины потенциала смещения на поверхности конденсации [4]. В работе [5] образование слоистости при осаждении металла в среде реакционного газа связано с вытеснением примесного компонента (N_2 , С и др.) на фронт кристаллизации основного компонента металла и ограниченным переносом основного компонента через слой примесного компонента. При осаждении двух металлов возможно образование слоистости в покрытиях из-за различной 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 компонента Mo к фронту кристаллизации, в результате чего возникает слой, обогащенный этим элементом. Возникает два слоя: обедненный компонентом Ti и обогащенный им.

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 |
| $J_{Mo}/J_{Ti} = 170A/80A$ | 2,5 | 3,4 | 4,5 | 7,0 | 11,0 | 10,0 | 15,6 |
| $J_{Mo}/J_{Ti} = 170A/100A$ | 2,5 | 11,0 | 14,0 | 14,0 | 16,0 | 24,0 | 24,0 |

Кроме указанных эффектов изменения послойного состава покрытий в системах Ti-Mo-N и Zr-Mo-N образование слоистости 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 Mo_2N очень мала по сравнению с нитридами TiN и ZrN, то при формировании растворов нитридов $Ti_xMo_{2(x-1)}N$ и $Zr_xMo_{1-x}N$ в микрообластях с повышенным содер-

жанием молибдена будут наблюдаться слои с различным содержанием азота. Последнее обстоятельство, по крайней мере качественно, может быть оценено по изменению микротвердости по глубине покрытия.

Заключение

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 его вещества в покрытии. При этом, прирост концентрации ионов Ti или Zr в плазменных потоках при одинаковом увеличении тока горения дуги приводит к одинаковым изменениям концентрации этих элементов в покрытии.

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

Список литературы

1. Гольцев В.П., Гоев А.И., Гольцев М.В. // Ядерно-физические принципы развития ионно-плазменных методов синтеза тонкопленочных покрытий с регулируемыми свойствами // Теория и практика машиностроения. №2. – 2003. – с. 61-65.
2. Киселевский Л.И., Гольцев М.В., Ходасевич В.В. // Изменение кристаллической структуры при формировании многокомпонентных покрытий осаждением из плазмы // Весті АН БССР, сер. физ.-техн. наук. – 1988 - №5. – С. 44-47.
3. Киселевский Л.И., Гольцев М.В., Ходасевич В.В. // Особенности формирования поверхностных слоев при воздействии пучков титана и циркония в среде азота // ДАН БССР. – 1988. – т. XXXII. № 5. – С. 403-404.
4. Мрочек Ж.А. // О некоторых особенностях формирования электродуговых покрытий в условиях прохождения реакции прямого синтеза / Ж.А. Мрочек [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – М.: Наука. – 1, 1990. – С. 60-63.
5. Бабад-Захряпин А.А. // Дефекты покрытий. – М.: Энергоатомиздат. – 1987. – 152с.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF ION-PLASMA COATINGS ON THE BASE OF TRANSITION METALS NITRIDES

M.V. Goltsev¹⁾, V.P. Goltsev²⁾, S.V. Gusakova²⁾, V.V. Chaevski³⁾

¹⁾ Belarusian State Medical University, Dzerzyskiy Ave., 83, Minsk, 220116, Belarus, e-mail: mgoltsev@mail.ru

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti Ave., 4, Minsk, 220050, Belarus, tel. (017) 209-51-34

³⁾ Belarusian State Technological University, Sverdlov Str., 13-A, Minsk, 220050, Belarus, tel. (017) 227-10-91

The composition of coatings Ti-Zr-N, Zr-Cr-N and Ti-Cr-N, formed by plasma deposition method, can be regulated by changing of the electric arc discharge mode and by changing of the reaction gas (nitrogen) pressure value. The direct correlation between the arc discharges currents and the concentration of the corresponding components in the nitride systems coatings is determined. 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.