

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ ОСАЖДЕНИИ

М.В.Гольцев, В.П.Гольцев, В.В.Чаевский

Белорусский государственный университет, Беларусь, 220050, г. Минск, пр. Ф. Скорины, 4
Тел. + 375172208893, e-mail: Victor@phys.bsu.unibel.by

Проведен анализ взаимосвязи физико-химических характеристик тугоплавких соединений с электронной концентрацией и кристаллической структурой, в результате чего предложена концепция создания новых тонкопленочных покрытий с повышенной прочностью. Исследованы структура и фазовое состояние многокомпонентных нитридов Ti, Zr, Mo, Cr, полученных совмещением соответствующих плазменных потоков. Изучена термическая стабильность тугоплавких соединений в интервале температур 300-1300 К и установлены оптимальные режимы синтеза состава наиболее прочных соединений.

Введение

Хорошо известным фактом является то, что большинство физических характеристик показывают четкую взаимосвязь с электронной структурой и кристаллической решеткой [1]. На основе теоретических исследований были предложены научные основы создания высокопрочных материалов на базе установления прямой связи прочности кристаллов с энергией решетки [2].

В дальнейшем было установлено, что для увеличения ресурса работы изделий, которые подвержены, как правило, износу, коррозии, эрозии и другим локальным физико-химическим процессам, а также воздействию высоких температур целесообразно использовать твердые, прочные, износостойкие и тугоплавкие материалы. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают тугоплавкие соединения, либо, как их еще называют, фазы внедрения.

Обобщение результатов расчетно-теоретических исследований кристаллических свойств и основных характеристик тугоплавких соединений в зависимости от их состава, совершенству кристаллической структуры и фазовому состоянию позволило сформулировать физико-химическую концепцию изменения свойств этих соединений для чего необходимо произвести [3-5]:

- изменение соотношения атомов «металл-неметалл», а следовательно концентрации дефектов металлической и неметаллической подрешеток;
- замещение (частичное) одного сорта металлических атомов на другие в металлической подрешетке и создание сложных по составу химических соединений;
- замещение (частичное) одного сорта неметаллических атомов на другие в неметаллической подрешетке и создание комплексных по составу химических соединений;
- модификация свойств покрытий в результате воздействия на них пучками заряженных частиц (ионная имплантация), приводящего к изменению состава (радиационное легирование) и накоплению дефектов кристаллической решетки (радиационное дефектообразование), объединенных в так называемую комбинированную обработку, в том числе нанесение вакуумно-плазменных покрытий с предварительной или последующей ионной имплантацией.

I. Методика эксперимента

При формировании многокомпонентных покрытий типа Ti-Zr-N, Ti-Mo-N, Ti-Cr-N и других был использован метод совмещения нескольких потоков плазмы, например Ti⁺, Zr⁺, Cr⁺ и другие, разработанный нами ранее [6-7]. Ионная очистка проводилась при бомбардировке ионами металла с энергиями $E_i \sim 1 \text{ КэВ}$. Осаждение покрытия в среде реакционного газа проводилось при варьировании тока горения дуг соответствующих катодов в диапазоне 80-120А, опорном напряжении до 130В, времени осаждения 15-35 мин. Толщина покрытия в среднем составляла 10 мкм.

Фазовый состав и кристаллическую структуру изучали рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН – 2.0. на $\text{Co K}\alpha$ – излучении, характеристики тонкой структуры – с использованием Фурье-анализа линий (111) и (222). Изменение состава покрытий оценивали с помощью рентгеноспектрального микроанализа на установке «Microscan-5». Состояние поверхности изучали с использованием растрового микроскопа РЭМ-100У, упрочнение – по изменению микротвердости по методу Кнуппа при нагрузке 0,4-0,5Н.

II. Результаты и их обсуждение

Структура и фазовый состав.

Исследования формирования структуры тугоплавких соединений переходных металлов с азотом в виде тройных систем (Ti-Zr-N, Ti-Cr-N, Ti-Mo-N и др.) методом совмещения плазменных потоков показали, что в зависимости от ионного тока (концентрационный эффект) энергии ионов (активационный эффект) и давления реакционного газа-азота (стехиометрический эффект) формируется поверхностный слой толщиной 5-15 мкм со структурой, в основном, твердого раствора соответствующих нитридов, например TiN-ZrN, TiN-Mo₂N, ZrN-CrN и др. [6,7]. Вместе с тем обнаружен ряд особенностей в структурно-фазовом состоянии. Так в системе Ti-Zr-N, Ti-Mo-N наблюдается образование ряда непрерывных твердых растворов TiN-ZrN и TiN-Mo₂N со структурой NaCl, причем эти твердые растворы можно выразить формулой $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ $\text{Ti}_x\text{Mo}_{2(1-x)}\text{N}$, где $0 < x < 1$. Установлено также, что соединения системы Ti-Mo-N и Ti-Zr-N являются мелкодисперсными и содержат высокодефектные структурные составляющие с четко выраженной текстурой (311).

В образцах сплавов системы Zr-Mo-N образуются твердые растворы ZrN- Mo₂N, имеющие ограниченную растворимость. В интервале концентраций C_{Mo}=41-49 ат.%, C_{Zr}=51-59 ат.%, сплавы системы Zr-Mo-N представляют собой твердый раствор со структурой Zr_{1-x}Mo_xN, а в интервале C_{Mo}=55-69 ат.%, C_{Zr}=31-45 ат.%, сплавы Zr-Mo-N – это смесь двух фаз: твердого раствора на базе нитрида циркония Zr_{1-x}Mo_xN и твердого раствора на базе ГЦК-нитрида молибдена (Zr_yMo_{1-y})₂N. Замечено также, что структура сплавов Zr-Mo-N характеризуется высокой текстурованностью (текстура (311)) и мелкодисперсностью.

Сплавы системы Ti – Cr – N, содержащие хрома до 36 ат.% формируются в виде твердого раствора Ti_xCr_(1-x)N, до 55 ат.% – дифракционные максимумы размываются и при содержании хрома более 60 ат.% – дифракционные максимумы (200) и (400) полностью исчезают и материал переходит в рентгеноаморфное состояние [8].

Исследование топографии поверхности покрытий на основе нитридов Ti-Zr-N, Ti-Mo-N, Ti-Cr-N и Zr-Mo-N свидетельствует о том, что на поверхности присутствует капельная фаза из металлов Ti, Zr, Cr и Mo. Размеры капельной фазы увеличиваются с ростом тока горения дуги катода, а ее концентрация при этом уменьшается. Кроме того, увеличение тока горения дуги одного из катодов при использовании метода совмещения плазменных потоков приводит к уменьшению размеров капель, что связано с их раздроблением в области совмещения потоков

Термическая стабильность.

Вследствие различия ионных радиусов атомов Ti, Zr, Mo и Cr, неравномерности условий формирования покрытий, структура последних имеет сильноискаженную структуру. Поведение соединений при высоких температурах (300-1300K), с одной стороны, моделирует термическую обработку, с другой – соответствует рабочим температурам инструмента и конкретным изделиям.

Термическую стабильность сложных по составу нитридов можно объединить в три группы.

Системы Ti-Zr-N, Ti-Mo-N со структурой твердых растворов сохраняют дифракционные максимумы во всем интервале температур отжига при незначительном изменении углового положения. Уменьшение кристаллической решетки может быть связано с разрывом связей азот-металл, образованием связей азот-азот и выделением молекул азота на дефектах структуры, как на стоках. Однако наличие широкой области гомогенности нитридов на диаграммах Me-N, уменьшение азота в структуре нитрида не приводит к изменению фазового состояния. Отжиг приводит к росту интенсивности основных линий (111), (311) и (222) и уменьшению их полуширин.

Отжиг метастабильных покрытий системы Zr-Mo-N всех составов до температур 800-900K приводит к росту интенсивности рефлексов (311),

а затем, вплоть до температур 1100K – к ее уменьшению, что может быть объяснено упорядочением структуры, а затем – разложением нитридов и перераспределением азота в структурных долях, образующих твердый раствор [ZrN]Mo₂N.

Нитрид системы Ti-Cr-N, находящийся в исходном состоянии в виде твердого раствора после отжига сохранил все рефлексии при незначительном увеличении параметра решетки. Аморфный в исходном состоянии образец после отжига сохранил аморфность вплоть до температуры 1300K.

Упрочнение и оптимизация.

При синтезе покрытий варьировался ток горения дуги соответствующей пары катодов: Ti-Zr, Ti-Cr, Ti-Mo или Zr-Cr, что дало возможность изменять плотность потоков ионов элементов катода при их совмещении и, таким образом, изменять их концентрацию и состав защитного покрытия.

Определение прочностных характеристик покрытий на основе нитридов Ti-Zr-N, Ti-Cr-N, Zr-Cr-N, Ti-Mo-N по результатам измерений микротвердости показало существенное (в 1,5-3 раза) их увеличение по сравнению с исходными мононитридами. Причем, полученная зависимость концентрации компонентов и прочности, что позволило установить оптимальные составы нитридов, при которых их микротвердость максимальна (табл.), [9].

Таблица
Оптимальные составы многокомпонентных покрытий

Система	Состав, мол.%				Микро твердость кг/мм ²
	TiN	ZrN	CrN	Mo ₂ N	
Ti-Zr-N	36	64	-	-	4000
Ti-Cr-N	74	-	26	-	5000
Zr-Cr-N	-	35	65	-	2500
Ti-Mo-N	55	-	-	45	2450

Заключение

Изучение структуры, фазового состояния, свойств сложных по составу нитридов, а также использование для формирования защитных покрытий вакуумно-плазменных методов, обладающих легкой управляемостью процесса и высокой воспроизводимостью состава покрытий, позволяет не только увеличить долговечность изделий и экономить энергоресурсы, но и дает возможность создавать принципиально новые тонкопленочные покрытия.

Список литературы

1. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электр. строение металлов.-М.: Наука, 1966.-287с.
2. Гольцев В.П., Данилькевич М.И.//Теорет. основы созд. Прочн. и износост. материал.: Материал. в машиностр.-Мн.: Вышэйшая школа. 1983.-С.21-24.
3. Гольцев М.В. и др.//Весці АН БССР, сер. физ.-мат. навук.-1988.-№5.-С.44-47.
4. Гольцев М.В. и др.//Формирование многокомп. Покрыт. на основе тверд. раств. При взаимод. плазм.

- потоков с тверд. телом: Мат. IX конф. «Взаимод. атомн. частиц с тв. телом.-М., 1989.-С.288.
5. Гольцев М.В. и др.//Синтез сложных по составу упрочн. покрыт. методом совмещения ионных пучков: Тез. II междн. конф. «Взаимод. излучен. с тв. телом» -Мн.,1997.-С.57.
 6. Гольцев М.В. Структура и св-ва покрытий из нитридов Ti, Zr, Cr полученных методом совмещ. плазм. потоков: Дис. канд. ф.-м. н.: 01.04.07.-Мн., 1989-216с.
 7. Чаевский В.В. Структура и свойства покрытий на основе нитридных систем TiMoN и ZrMoN, полученных метод. Ионно-плазм. осажден.: Дис. канд. м. н.: 01.04.07.-Мн., 1993-152с.
 8. Гольцев В.П., Ходосевич В.В., Гольцев М.В. и др. А.С.159 8476. Способ получения аморфн. покрыт. в вакууме, 23с. 14/00,1990.
 9. Гольцев М.В., Анищик В.М., Гольцев В.П.// Структура и свойства защитных покрытий, сформированных вакуумно-плазменным осаждением путем совмещения ионных потоков: Тез. VI Международного семинара «Структ. основы модификац. материал. методами нетрадиц. технологий». – Обнинск, 2001.- С. 21.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF REFRACTORY COATINGS FORMED BY ION-PLASMA DEPOSITION

M.V.Goltsev, V.P.Goltsev, V.V.Chaevsky

Belarusian State University, F. Scorina Av. 4, Minsk 220050, Belarus

Tel. +375 17 2208893, e-mail: Victor@phys.bsu.unibel.by

The analysis of the correlation between physical and chemical characteristics of refractory combinations and electronic concentration and crystal structure has been carried out it is suggested a conception of formation of new thin films coatings with high durability as the result of researches. The structure and phase condition of multicomponent nitrides of Ti, Zr, Mo, Cr formed by combination of corresponding plasma fluxes has been researched. The thermal stability of refractory combinations in temperature interval 300-1300K has been studied and the optimal parameters of most durable combinations are determined.