

В.П. Гольцев, профессор; В.В. Чаевский, ассистент

СТРУКТУРА СИСТЕМ Ti – Mo – N, Zr – Mo – N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

Modified cathode arc plasma processes are used to deposit Ti – Mo – N and Zr – Mo – N multi-component coatings. The deposition parameters (arc current, bias voltage, deposition time, nitrogen pressure) were optimized to obtain the required structures and good adhesion of the coating to the substrate (steel with 0,45% C) at low substrate temperatures. The structure and composition of the coatings were studied using XRD and XRMA. It was shown that in the Ti – Mo – N system continuous ranges of solid solutions $Ti_xMo_{2(1-x)}N$ with NaCl-type face-centered cubic structures exist. The Zr – Mo – N system had the limited range of solid solutions $Zr_xMo_{1-x}N$. The formation of the mixed solid solutions $Zr_xMo_{1-x}N$ and $(Zr_yMo_{1-y})_2N$ were observed at 55–69 a. u. % Mo. The highest peaks of the Ti – Mo – N and Zr – Mo – N systems phases are (311), suggesting that grains grew in the {311} orientation.

В последние два десятилетия в мире постоянно возрастает интенсивность и расширяется диапазон исследований в области синтеза новых материалов в виде покрытий, т. к. применение высокопроизводительных и надежных инструментов с покрытием существенно повышает эффективность станочного оборудования, использование покрытий снижает поверхностный износ деталей машин, коррозию металлов и др.

Среди методов получения структур в виде покрытий основными являются методы химического осаждения из парогазовой фазы (CVD: Chemical vapor deposition) и физического осаждения из парогазовой фазы (PVD: Physical vapor deposition) [1, 2], которые преобладают над CVD-методами, т. к. CVD-методы реализуются при температурах 1000 °С, что исключает их использование для нанесения покрытий на инструменты из быстрорежущей стали и при использовании получают токсичные отходы. Тем не менее до сих пор CVD-методы применяют при нанесении покрытий на твердосплавный инструмент [3] с целью повышения его стойкости.

С помощью PVD-методов получают широкую гамму нитридных, карбидных, карбонитридных, оксидных, боридных соединений тугоплавких металлов IV–VI групп периодической системы элементов на режущем инструменте, таких, как TiN, CrN, TiN + CrN [4], (Ti, Al)N, (Ti, Al, V)(C, N), TiN/TiB₂, TiN/Al₂O₃ и др. [5], которые показывают повышение стойкости инструмента с покрытием в 3–5 раз.

Среди PVD-методов получил мировое признание метод конденсации покрытий из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности (между КИБ), разработанный Харьковским физико-техническим институтом и примененный на оригинальных установках «Булат» и «Пуск», позволивший синтезировать TiN, MoN, (Ti – Cr)N, (Ti – Mo)N, (Mo – Cr)N и др. соединения в виде покрытий на режущем инструменте, в результате чего, например, стойкость резцов BK-6, T5K10, P6M5 с покрытием TiN при точении стали 45, при резании

труднообрабатываемых сталей типа 1X13, X18H10T инструментом, покрытым (Ti – Cr)N, (Ti – Mo)N, а также при обработке сплавов титана BT1, TC5 инструментом с покрытием (Mo – Cr)N, (Nb – Zr)N, MoN возросла в 2–3 раза [6].

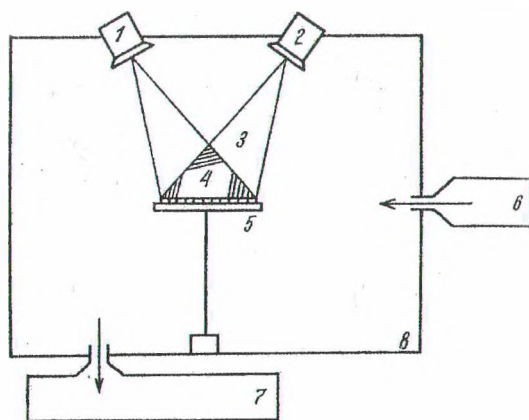


Рис. 1. Схематическое изображение процесса осаждения покрытий методом совмещения плазменных потоков:

- 1, 2 – катоды; 3 – плазменный поток; 4 – область совмещения потоков; 5 – столик с образцами; 6 – подача газа-реагента; 7 – система, создающая вакуум; 8 – вакуумная камера

В конце 80-х гг. учеными Белгосуниверситета г. Минска совместно с инженерами завода оптического станкостроения г. Сморгони (РБ) была модифицирована установка «Булат» с целью синтеза тройных нитридов методом осаждения совмещенных плазменных потоков (рис. 1). На данной установке были синтезированы многокомпонентные покрытия со структурой твердых растворов нитридов (TiN – CrN, TiN – ZrN), которые имели очень высокие физико-механические характеристики [7].

Это стимулировало развитие научно-исследовательских работ, в результате чего методом совмещения плазменных потоков Mo и Ti, Zr и Mo впервые были сформированы нитридные системы Ti – Mo – N, Zr – Mo – N.

Синтез исследуемых систем проходил в 2 этапа: 1-й – ионная бомбардировка Mo⁺ (очи-

стка) материала подложки (ст. 45) в вакууме при высоком отрицательном потенциале, подаваемом на подложку (1–3 кэВ), в результате чего происходит разрушение окисных и сорбционных пленок на поверхности подложки и ее разогрев до $T = 400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$. Ионная очистка и разогрев приводит к термохимическому активированию поверхности, обеспечивающему последующую высокую адгезию покрытия к подложке; 2-й этап – непосредственное осаждение покрытия в среде газа-реагента азота. Толщина полученных покрытий не превышала 8 мкм.

Концентрация металлических элементов полученных нитридных соединений определялась методом рентгеноспектрального микроанализа путем измерения интенсивностей характеристического измерения $K\alpha_1$ – линии Ti, $L\alpha_1$ – линий Mo и Zr для эталонов и образцов на микроанализаторе РЭММА-200 и последующих пересчетах соотношения интенсивностей с учетом поправок на поглощение и атомный номер.

Состав конденсатов регулировался путем изменения режимов электродугового разряда и величины давления азота в камере. При этом было установлено, что с ростом тока горения катодной дуги наблюдается увеличение концентрации соответствующего элемента в покрытии. Содержание металлических компонентов систем Ti – Mo – N, Zr – Mo – N изменяется в широких пределах.

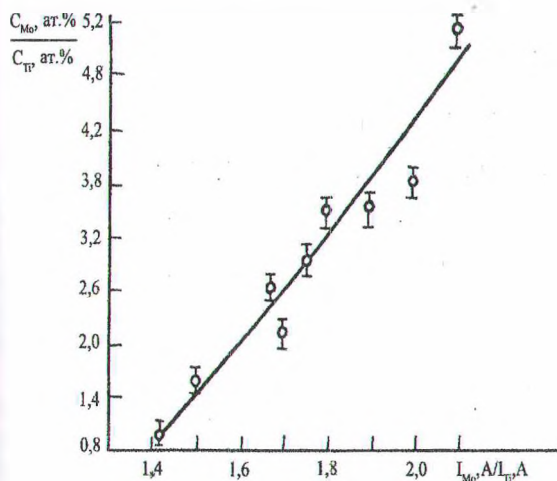


Рис. 2. Зависимость соотношения концентрации титана и молибдена C_{Mo}/C_{Ti} от соотношения токов дуговых разрядов I_{Mo}/I_{Ti}

При синтезе соединений системы Ti – Mo – N изменение соотношения токов катодных дуг титана и молибдена в 1,5 раза позволяет изменить соотношение концентраций молибдена и титана в металлической подрешетке в 6,5 раз покрытия (рис. 2). Для системы Zr – Mo – N изменение соотношения токов дуг молибдена и циркония в 1,5 раза вызывает изменение соотношения концентраций соответствующих компонентов в конденсате в 2,6 раза.

Для определения фазового состава и кристаллической структуры полученных конденсатов использовался дифрактометр ДРОН-2.0 с $Co - K\alpha_1$ излучением. Анализировались дифракционные максимумы: (311) – при фокусировке дифрактометра по Брэггу – Brentano, (111), (200) и (220) – при касательном падении рентгеновского излучения на образцы с углом скольжения $3^\circ, 5^\circ$ и 10° .

На дифрактограммах от покрытий системы Ti – Mo – N присутствуют рефлексы (111), (200) и (311) однофазной структуры, которые занимают промежуточное положение по отношению к положению максимумов от мононитридов титана и молибдена (рис. 3). Зависимость постоянной решетки от содержания в двойном нитриде молибдена и титана подчиняется правилу Vegard для твердых растворов. Увеличение значения полуширины рефлексов при росте соотношения атомов Mo и Ti в конденсате свидетельствует о существовании в структуре нитридов микронапряжений, связанных с наличием в узлах кристаллической решетки атомов различных по величине ионных радиусов.

Учитывая вышесказанное, а также одинаковый тип кристаллической решетки TiN и Mo_2N – ОЦК-решетка, близость постоянной решеток ($a_{TiN} = 0,423$ нм; $a_{Mo_2N} = 0,417$ нм), предыдущие опыты формирования нитридов со структурой твердых растворов при совместном осаждении из двух плазменных потоков для систем Ti – Zr – N, Zr – Cr – N [8], сделан вывод, что структура системы Ti – Mo – N представляет собой твердый раствор нитридов $Ti_xMo_{2(1-x)}N$. Малая интенсивность и большая ширина дифракционных пиков свидетельствует о мелкодисперсности полученной структуры. Из значений полной плотности плоскостей (111), (200) и (311) (рис. 3, а) видно, что система Ti – Mo – N имеет выраженную текстуру роста типа {311}.

Дальнейшие исследования другими учеными подтвердили, что тройные нитридные системы IV–VI групп переходных металлов образуют непрерывный ряд твердых растворов $(Me_{1-x}Me_{2-x})N$ с NaCl – ГКЦ-решеткой, например, Ti – Zr – N [9].

На дифрактограммах от конденсатов системы Zr – Mo – N полученных при фокусировке дифрактометра по Брэггу – Brentano, присутствует один максимум (311) малой интенсивности, растянутый от 81° до 91° в шкале 2θ .

Рефлексы, принадлежащие наиболее сильным по интенсивности линиям (111), (200), отсутствуют (рис. 4, а, б).

Чтобы получить другие отражения, необходимые для более точного определения фазы, применялась касательная съемка образцов с углами скольжения $Co - K\alpha$ излучения 3° и 10° (рис. 4, в, г). В результате анализ структуры шел по четырем рефлексам (111), (200), (220) и (311).

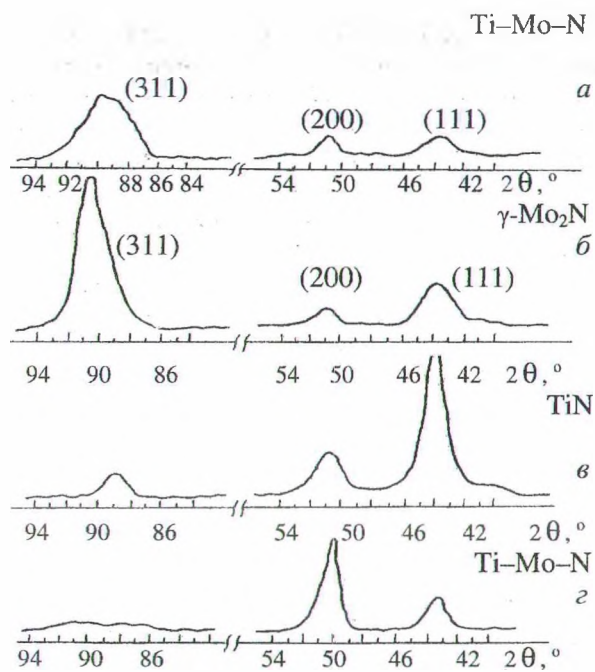


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий системы Ti – Mo – N, γ -Mo₂N, TiN при фокусировке по Брэггу – Brentано (а, б, в) и касательной съемке 5° (г)

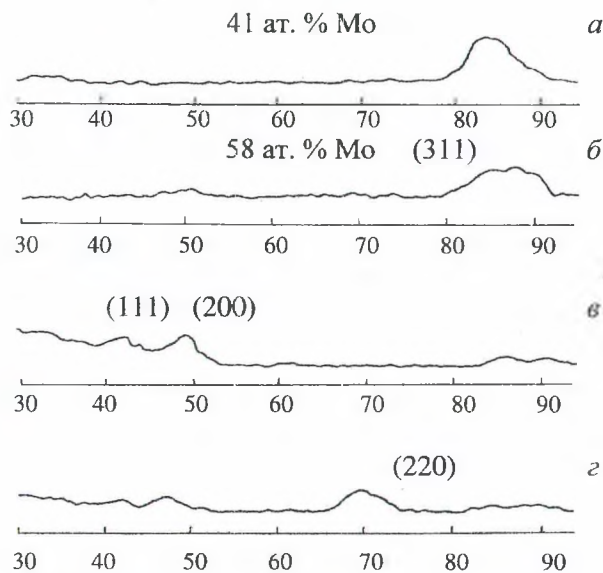


Рис. 4. Дифрактограммы покрытий системы Zr – Mo – N, полученные при: а, б – фокусировка по Брэггу – Brentано; в, г – касательное падение Co – излучения в 3° и 10° соответственно

Как показывает рис. 4, а, б, сплавы системы Zr – Mo – N, синтезированные в виде покрытий, имеют такую же текстуру, как и сплавы системы Ti – Mo – N: кристаллы растут так, что плоскость (311) оказывается параллельна поверхности. Судя по малой интенсивности рентгеновского отражения, дисперсность сплавов системы Zr – Mo – N выше, чем для Ti – Mo – N.

Рефлексы на дифрактограмме от конденсата системы Zr – Mo – N с содержанием металлических компонентов 41 ат.% Mo – 59 ат.% Zr занимают промежуточное положение по отношению к отражениям от ZrN и γ -Mo₂N (рис. 5, 6 (кривые 1, 2)), причем эти рефлексы находятся ближе к положению, характерному для отражений от ZrN. Форма дифракционных линий указывает на однофазность сформированного состава. На основании полученных результатов и литературных данных был сделан вывод, что конденсаты с таким соотношением металлических компонентов имеют структуру твердого раствора на базе нитрида циркония Zr_xMo_{1-x}N.

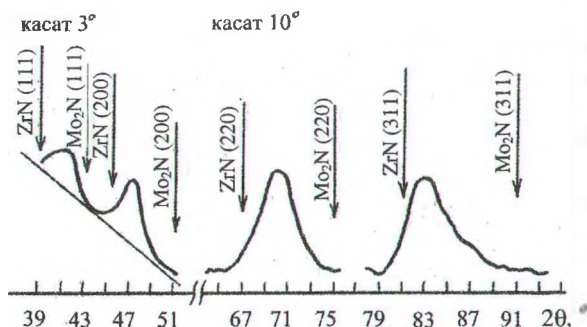


Рис. 5. Дифракционные максимумы покрытий системы Zr – Mo – N, содержащих 41 ат.% Mo

На рис. 6 представлено изменение положения и формы рефлекса (311) для покрытий с разным соотношением металлических компонентов системы Zr – Mo – N. В интервале концентраций молибдена от 41–49 ат.% и, соответственно, циркония от 59–51 ат.% структура нитрида Zr_xMo_{2(1-x)}N практически не меняется, т. к. положение и форма дифракционных максимумов сохраняются неизменными (рис. 6, 7, а).

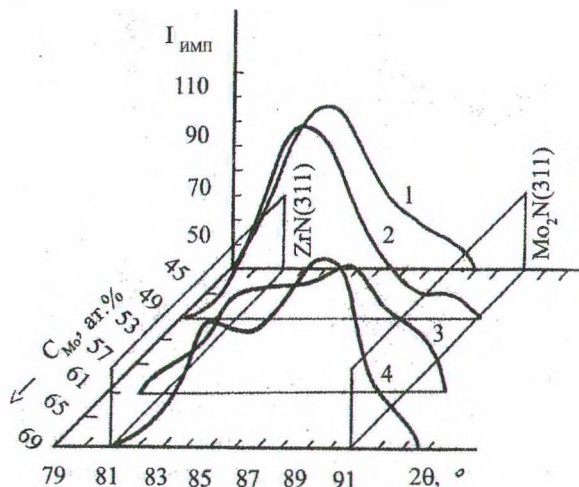


Рис. 6. Изменение рефлекса (311) для разного состава сплавов системы Zr – Mo – N

Дифрактограмма от покрытия с концентрацией компонентов 69 ат.% Мо – 31 ат.% Zr содержит пики, показанные на рис. 7, б. Видно, что эти пики представляют собой суперпозицию двух рефлексов. Один рефлекс соответствует отражению от фазы со структурой твердого раствора нитридов на базе нитрида циркония $Zr_xMo_{1-x}N$ с содержанием Мо около 49 ат. %. Второй рефлекс формируется за счет отражения от твердого раствора на базе ГЦК нитрида молибдена.

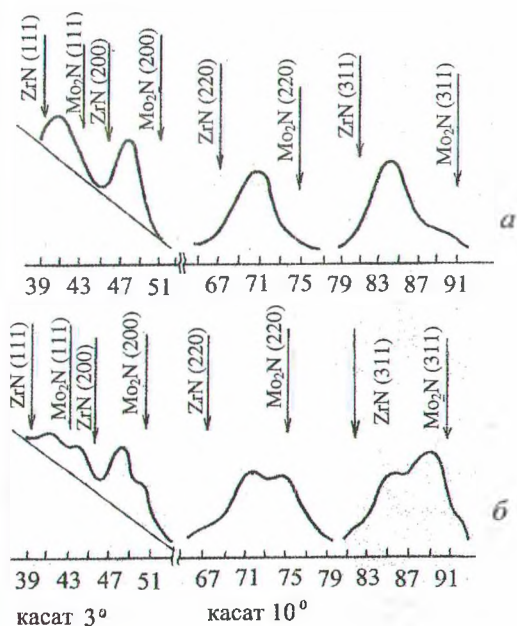


Рис. 7. Дифрактограммы покрытий системы Zr – Мо – N, содержащих: а – 49 ат. %; б – 69 ат. % Мо

С ростом содержания молибдена до 69 ат.% интенсивность второго рефлекса растет, что хорошо видно на примере рефлекса (311), показанного на рис. 6 (кривые 3, 4). Это подтверждает принадлежность второго рефлекса твердому раствору на базе γ -нитрида молибдена, формулу которого можно записать в виде $(Zr_yMo_{1-y})_2N$. Рис. 7, б также показывает увеличение интенсивности пика, соответствующего отражению от фазы $(Zr_yMo_{1-y})_2N$ сплава с концентрацией 69 ат. % Мо–31 ат.% Zr.

Таким образом, сплавы системы Zr – Мо – N, содержащие больше 50 ат.% молибдена, представляют собой смесь двух фаз: твердого раствора на базе нитрида циркония $Zr_xMo_{(1-x)}N$ и твердого раствора на базе ГЦК нитрида молибдена $(Zr_yMo_{1-y})_2N$.

Образование однофазной или двухфазной структуры в сплавах системы Zr – Мо – N с различным содержанием металлических элементов можно объяснить наличием ограниченной растворимости атомов Мо и Zr в фазах на основе ZrN и γ - Mo_2N . Для образования γ -нитрида молибдена необходимо два атома

молибдена на один атом азота, но если в зоне конденсации концентрация циркония больше молибдена, такое соотношение не выполняется. Поэтому молибден не формирует отдельную нитридную фазу, а участвует в образовании твердого раствора $Zr_xMo_{1-x}N$. При увеличении концентрации молибдена в сплаве вследствие ограниченной растворимости Мо в $Zr_xMo_{1-x}N$ избыточный молибден формирует нитридную фазу на основе γ - Mo_2N , в которой растворено некоторое количество циркония $(Zr_yMo_{1-y})_2N$.

Сравнение значений параметров решеток ($a_{Mo_2N} = 0.417$ нм, $a_{ZrN} = 0.458$ нм) также подтверждает вывод о том, что при большем содержании циркония, чем молибдена может формироваться соединение со структурой, близкой к структуре нитрида циркония – твердый раствор $Zr_xMo_{1-x}N$.

Таким образом, в системе Zr – Мо – N образуются твердые растворы нитридов молибдена и циркония, имеющие ограниченную растворимость.

Для анализа топографии поверхностей покрытий использовался микроскоп РЭМ-100У при увеличениях 500–5000^x и регистрации характеристического рентгеновского излучения с РЕТ – кристаллом-анализатором. На поверхности покрытий присутствует капельная фаза (рис. 8), количество которой для системы Ti – Мо – N значительно больше, чем для системы Zr – Мо – N.



Рис. 8. Топография поверхности покрытий системы Zr – Мо – N

На поверхности конденсатов в основном присутствуют капли малых размеров ($d = 2$ – 3 мкм), капель с $d > 10$ мкм практически не образуется (рис. 9).

Таким образом, установлено, что сформированные нитридные системы Ti – Мо – N, Zr – Мо – N имеют структуру твердых растворов, представляющих системы Me_1N – Me_2N . Определены оптимальные режимы формирования покрытий данных систем методом совмещения плазменных потоков.

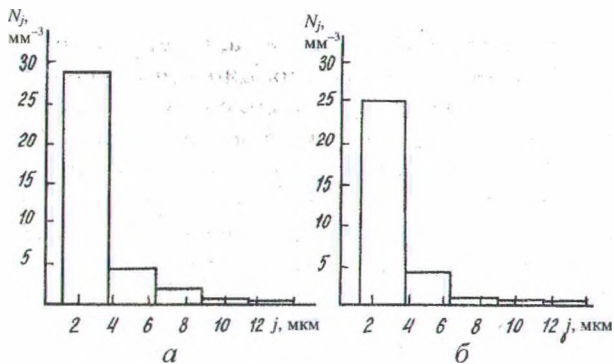


Рис. 9. Гистограммы распределения капель по размерам для покрытия системы Ti – Mo – N: а – $I_g^{Mo}/I_g^{Ti} = 170 \text{ A}/120 \text{ A}$; б – $I_g^{Mo}/I_g^{Ti} = 190 \text{ A}/80 \text{ A}$

Проведенные в настоящее время исследования твердосплавных пластин с покрытием Zr – Mo – N при обработке стали показали повышение износостойкости в 1,5 раза по отношению к моонитридам ZrN, MoN, которые, в свою очередь, уже демонстрировали возрастание износостойкости в 3–4 раза по сравнению с инструментом без покрытия. Полученные результаты привлекательны как с точки зрения применения полученных систем в промышленности, в т. ч. в деревообработке при резании, например, МДФ плит и т. п., так и со стороны дальнейшего исследования многокомпонентных нитридных систем и физических процессов, протекающих в приграничных областях: покрытие – обрабатываемая деталь.

Литература

1. Zega B. The role of PVD – coating technology in improving performances of cutting tools // 2-nd Int. Congress Heat Treat. Mater: IFHT 1st Nat. Confer. Met. Coating / AIV. – Florence, 1982. – P. 355–361.

2. Boving M. T., Hintermann H. E. Design with new materials // JPAT Workshop Wear Resistant Coat. Amsterdam, May 26-27, 1988 / CSEM. – Edinburg, 1988. – P. 85–106.

3. Holzschuh H. Deposition of Ti – B – N (Single and multilayer) and Zr – B – N coatings by chemical vapor deposition techniques on cutting tools // Thin Solid Films, 2004. – V. 469 – 470. – P. 92–98.

4. Navinsek B., Panjan P., Krusic J. Hard coatings on soft metallic substrates // Surf. Coat. Technol., 1998. – V. 98. – P. 809–815.

5. Jehn Hermann A. Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological application // Surf Coat. Technol., 2000. – V. 131. – P. 433–440.

6. Верещака А. С., Третьяков И. П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – 190 с.

7. Киселевский Л. И., Гольцев М. В., Ходасевич В. В., Чаевский В. В. Трибологические свойства композиционных ионно-плазменных покрытий на основе твердых растворов нитридов // Тезисы докл. семинара «Поверхностный слой, точность и эксплуатационные свойства деталей машин». – М., 1990. – С. 41.

8. Драко В. М., Гольцев М. В., Олешкович В. М., Чаевский В. В. Исследование свойств комплексного соединения Ti – Zr – N, полученного осаждением из плазмы // Тезисы докл. научно-техн. конф. «Радиационная физика твердого тела». – Мн., 1989. – С. 106.

9. Boxman R. L., Zhitomirsky V. N., Grimberg I., Rapoport L., Goldsmith S., Weiss B. Z. Structure and hardness of vacuum arc deposited mul-ticomponent nitride coatings of Ti, Zr and Nb // Surf. Coat. Technol., 2000. – V. 125. – P. 257–262.