

УДК 621.793: 539.61: 669.018: 620.1

**ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ TiN/Mo ВАКУУМНО -
ДУГОВЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЧ - РАЗРЯДА****В.М. Береснев*, А.Д. Погребняк**, О.М. Швець***, Е.В. Фурсова*,
Н.Н. Чернышов*, Л.В. Маликов*****Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины
Харьков, 61022, пл. Свободы 6, Украины****Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
Киев-142, 03680, пр. Вернадского 36, Украина*****Национальный Научный Центр «Харьковский Физико-Технический Институт»
Харьков, 61077, ул. Академическая 1, Украина*

Поступила в редакцию 28 мая 2007г.

Показана возможность формирования нанослойных TiN/Mo покрытий методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ-разряда для подавления микрочастиц плазменного потока. Покрытия осаждали из двух источников. Установлены закономерности изменений структурно-фазовых характеристик, микротвердости H_{μ} покрытий TiN/Mo получаемых при различных значениях ускоряющего потенциала подложки. Установлено изменение зависимости H_{μ} от потенциала смещения с максимумом значений 32ГПа в области 200В. Изучены трибологические характеристики нанослойных покрытий в сравнении с покрытием TiN.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ВЧ-разряд, нанослойные покрытия, структура, микротвердость, трибологические характеристики.

Известно, что многие эксплуатационные характеристики металлических материалов, такие как усталостная прочность, трение, износ и коррозия, зависят от структуры и физико-механических свойств поверхностного слоя материала. Разрушение изделий начинается с поверхности, поэтому оптимизация поверхностных структур имеет большое значение для улучшения срока эксплуатации материала. В этой связи большой интерес представляют методы, обеспечивающие модификацию металлических поверхностей, основанные на нанесении на нее покрытий с нанокристаллической структурой. Анализ научных публикаций [1-5] свидетельствует о том, что использование вакуумно-дуговых, магнетронных источников в качестве высокоионизированных, возбужденных атомов и соединений металлов позволяет создавать микрокристаллические и нанослойные покрытия на поверхности различных изделий, и тем самым улучшать эксплуатационные свойства материала. Изучение закономерностей формирования многослойных покрытий, получаемых методом вакуумно-дугового осаждения, представляет как научный, так и практический интерес. Известно, что нанослойные покрытия на основе металлов значительно отличаются микроструктурой и свойствами от монофазных покрытий на основе простых тугоплавких соединений нитридов, карбидов и т.д. [6, 7]. Получение многослойных покрытий с нанокристаллической структурой, высокими физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками возможно путем углубления понимания мало изученных процессов формирования покрытий в условиях осаждения потоков металла из плазмы вакуумно-дугового разряда.

Целью настоящей работы является получение многослойных покрытий TiN/Mo методом вакуумно-дугового осаждения, изучение влияния технологических параметров осаждения на формирование структур, физико-механических свойств и трибологических характеристик.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения покрытий использовалась вакуумная установка, оснащенная ВЧ-генератором, мощностью 10 кВт. Испаряемыми материалами являлись титан ВТ1-00, молибден МЧВП. Покрытия осаждали на полированные образцы стали ВНС-15 (9Х13М3ДЗБ2). Для очистки плазмы от макрочастиц использовалась специальной конструкции диафрагма, на которую подавалось переменное ВЧ напряжение ($U_{ВЧ} = 1000$ В). Макрочастицы, двигаясь прямолинейно, наталкиваются на диафрагму, не попадают на подложку, однако ионная составляющая плазменного потока за счет ВЧ-поля направляется на подложку в обход преграды и тем самым позволяет получать бескапельные покрытия [8]. В качестве реакционного газа применялся газообразный азот. Морфология поверхности покрытий изучалась при помощи растрового и электронного микроскопов. Элементный состав покрытий определяли методом рентгеноспектрального микроанализа («Самебах»), фазовый состав - рентгенодифрактометрическим методом (ДРОН-3,0) с использованием λ -Cu-K $_{\alpha}$ излучения (НТУ «ХПИ»). Микротвердость системы «покрытие-подложка» измерялась микротвердомером ПМТ-3 при нагрузке 0,05 Н и 0,1 Н. Значения H_{μ} усреднялись по 10 измерениям. Испытания на износостойкость проводили

по схеме плоскость-цилиндр на машине трения МИ-1М при скорости скольжения 1,0 м/с, нагрузке 50 Н в течение одного часа. В качестве цилиндров использовались полированные ($R_a=0,08$ мкм) диски диаметром 40 мм стали X12M (HRC 57-58). Величину объемного износа покрытий рассчитывали на основании профилографирования «дорожек» трения на образцах – колодках. Для этого после испытаний на износ с помощью профилометра-профилографа (модель 201) записывался рельеф поверхности покрытия в направлении, перпендикулярном продольной оси «дорожки» трения и рассчитывали объемный износ (W , мм³). Величину износа контртела W определяли методом взвешивания до и после испытаний на аналитических весах с погрешностью $\pm 0,1$ мг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Покрyтия осаждали послойно, поверхность конденсации перемещалась в зону испарителей, которые были расположены под углом 180° друг к другу, при следующих параметрах: $P_N = 0,3$ Па; $U_{cm}=100...300$ В; $I_d(Ti)=90$ А; $I_d(Mo) = 180$ А; $L= 470$ мм; $T_k=300...650^\circ$ С. Параметры осаждения выбраны на основе расчета скоростей осаждения, дающую сформировать многослойную структуру общей толщиной 1,5 мкм и соотношением толщины слоев на основе TiN и Mo 2:1, что по данным [9,10] обеспечивает высокие физико-механические, трибологические и эксплуатационные характеристики получаемых покрытий. Расчетная толщина покрытия TiN составила $\sim 30...40$ нм, Mo $\sim 15...20$ нм. Перераспределение соотношения содержания фаз в покрытиях является результатом преимущественного синтеза TiN по сравнению с MoN вследствие большего сродства титана с азотом, чем с Mo. Свободная энергия образования TiN в 4,8 раза выше, чем у Mo₂N.

Изучение морфологии поверхности полученных покрытий свидетельствует о том, что применение переменного ВЧ-напряжения, подаваемое на диафрагму, обеспечивает отсутствие макрокапель на поверхности покрытия (рис.1а). Увеличение потенциала смещения, подаваемого на подложку, в частности, для Mo (150...350 В) [11], приводит, по-видимому, к распылению (травления) поверхности, за счет повышенной активности процессов взаимодействия заряженных частиц с твердым телом (рис. 1б).

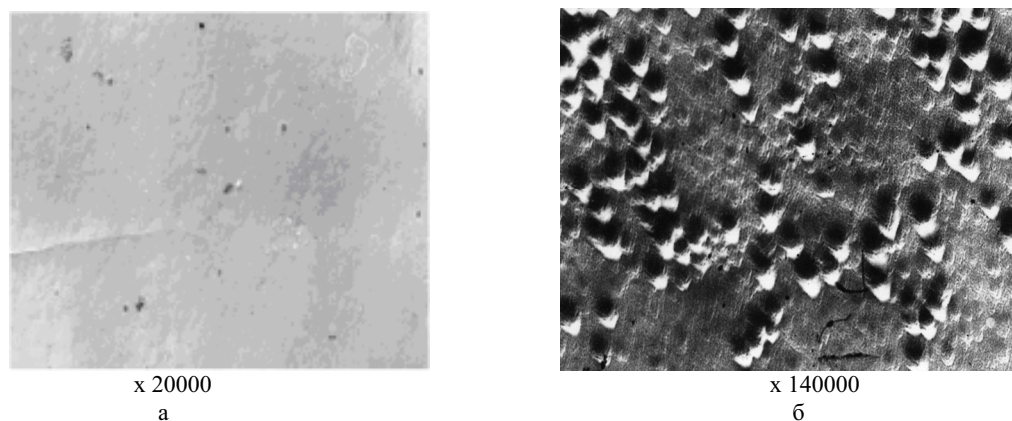


Рис.1. Морфология поверхности покрытия: а) TiN ($U_{cm} = 150$ В); б) MoN ($U_{cm} = 300$ В)

Характерной особенностью дифрактограмм, полученных TiN/Mo покрытий, является наличие диффузного гало под малыми углами отражения, неидентифицированных фаз при $U_{cm} = 200$ В (табл.1).

Таблица 1. Фазовый состав TiN/Mo покрытий, микротвердость, потенциал смещения, период решетки

Напряж., $U_{cm}, В$	T_k , °С	H_{μ} , ГПа	σ , ГПа	Фаза (hkl)	Текстура, фаза	a, нм	P_N , Па
100	300	28	-2,9	TiN _{x<1} , TiMo Mo _x N <100>	TiN _{1-x} <111>	0,4244	0,3
200	550	32	-2,7	Ti _x Mo _{1-x} N<111>, <200> гало	Ti _x Mo _{1-x} N <200>	0,4238	0,3
300	650	24	-2,2	TiN _{x<1} <111.	Ti _x Mo _{1-x} N <200>	0,4233	0,3

Размытие дифракционных максимумов, составляющих покрытие фаз, их относительно малые интенсивности, свидетельствуют о высокой степени искажений кристаллической решетки и малой величине

области когерентного рассеяния (о.к.р.). Покрытия, полученные при $U_{cm} = -100$ В, включают в себя TiN, MoN, с текстурой $\langle 111 \rangle$ в плоскости конденсации. При содержании Mo в покрытии 16 ат.%, микротвердость составила 28 ГПа.

В покрытиях, полученных при осаждении ($U_{cm} = -200$ В, $T_k \sim 500 \dots 550^\circ$ С), характерной особенностью является наличие диффузного гало под малыми углами отражения рентгеновских лучей и на его фоне малоинтенсивных сильно размытых дифракционных максимумов. Это свидетельствует о наличии нанокристаллической структуры, высоком уровне микроискажений в образующемся покрытии. По-видимому, это связано с уменьшением соотношения образующихся фаз Mo_2N , TiMo и $Ti_xMo_{1-x}N$, образованием неравновесных твердых растворов, не идентифицированных фаз, при этом не наблюдаются дифракционные максимумы нитридов молибдена. Увеличение микротвердости, по-видимому, обусловлено радиационно-термическими процессами [12], что приводит к уплотнению покрытия. В дальнейшем увеличение напряжения, а значит, температуры осаждения приводит к снижению микротвердости получаемых покрытий до $H_u \sim 24$ ГПа. Общее содержание Mo в покрытиях с увеличением U_{cm} до 300 В уменьшается от 16% до 6,1 ат.%, при этом возрастает интенсивность дифракционных максимумов TiN_x, снижается уровень интенсивности некогерентного рассеяния рентгеновских лучей, искажения кристаллической решетки, что, по-видимому, и является следствием более равновесных условий формирования структуры покрытий. Однако наряду с этим существенное значение в изменении структурно-фазового состояния, а значит, и H_u имеют радиационно-термически активируемые процессы, приводящие, по-видимому, к распаду неравновесных твердых растворов, метастабильных фаз, а также формирования твердых растворов $Ti_xMo_{1-x}N$ на основе Mo в нитриде Ti на границе раздела слоев. При этом замещение части атомов Ti в решетке TiN атомами Mo приводит к перераспределению ионно-ковалентно-металлических связей, которые присущи нитридам переходных металлов, обуславливая их ослабление в соответствии с закономерностью, наблюдаемой при переходе от нитридов IV группы к нитридам VI периодической системы элементов [13]. Известно, что при заданных условиях осаждения обеспечивается формирование стехиометрических состав TiN слоев, микротвердость (H_u) практически не зависит от U_{cm} и T_k и составляет 22...24 ГПа [14]. В то же время, для монофазных покрытий Mo_2N фазовый состав, структурное состояние зависит не только от P_N , но и от U_{cm} и T_k (для Mo_2N оптимальным является $U_{cm} \sim 25 \dots 30$ В) [15,16]. Это и является одним из основных факторов, определяющих фазовый состав, изменение значения H_u формируемых слоистых Ti-Mo-N покрытий.

Рассмотрим теперь возможности применения полученных покрытий в узлах трения. Для этого нами были изучены трибологические характеристики полученных покрытий в сравнении с TiN. В таблице 2 приведены результаты трибологических испытаний нанослойных покрытий TiN/Mo в сравнении с TiN. Как видно из приведенной таблицы, покрытие TiN/Mo, обладает высокой критической нагрузкой задираобразования по сравнению с TiN.

Таблица 2. Трибологические характеристики нанослойного покрытия TiN/Mo (толщина покрытий 1,5 мкм)

Основная фаза	Число слоев	R_a , мкм	$W_{II} \cdot 10^{-3}$, м ³	W_k , г	f_{cp}	$P_{кр}$, Н
TiN Mo	Многослойн. ($U_{cv} = 200$ В)	0,3	1,0	0,1	0,09	610
TiN	Однослойн.	0,25	1,0	2,1	0,17	550

Известно, что уменьшение слоев до наноразмерных величин обуславливает повышение механических характеристик покрытий вследствие увеличения прочностных и упругих свойств материалов. Границы разделов между слоями служат барьерами распространению микротрещин, возникающих под воздействием нагрузки в процессе трения [17]. В связи с этим разрушение локализуется в пределах отдельных слоев, что и обеспечивает повышение трибологических характеристик покрытия и эксплуатационных свойств изделия.

Стендовые испытания шлицевого соединения рессора-вал с покрытиями TiN/Mo проводили в течение 40 часов на специальном стенде ЛТ-6. Покрытия TiN/Mo с нанослойными слоями, нанесенные на шлицы стали 40XH2MA при заданных условиях испытаний, предотвращают износ, обеспечивают повышение их ресурса работы в 3...4 раза по сравнению со сталью 40XH2MA.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность создание нанослойных TiN/Mo покрытий методом вакуумно-дугового осаждения в условиях вращения плоскости конденсации относительно осаждаемых потоков.
2. Установлено, что возрастание микротвердости H_u многослойных покрытий обуславливается уменьшением соотношения образующихся фаз Mo_2N , TiMo и $Ti_xMo_{1-x}N$, образованием неравновесных твердых растворов, не идентифицированных фаз, увеличением уровня микроискажений.

3. Показано, что существенную роль в изменении структурно-фазовых характеристик играет параметр осаждения U , обуславливающий радиационно-термическую активацию процессов формирования и особенности структурного состояния получаемых многослойных структур.

4. На основе анализа полученных результатов установлено, что наилучшими свойствами обладают многослойные покрытия TiN/Mo. Их изнашивающая способность уменьшилась в 20 раз по сравнению с TiN, критическая нагрузка увеличилась на 12% по сравнению с TiN.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины по программе "Исследование физико-химических свойств наноструктур, сформированных ионно-плазменными методами" №0106U000715.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Картмазов Г.П., Неклюдов И.М. О формирование микро – нанослойных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения // Физическая инженерия поверхности. - 2004. - Т2, №1. – С.102-108
2. Кунченко В.В., Кунченко Ю.В., Картмазов Г.П., Неклюдов И.М., Мигаль А.А., Романов А.А., Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Казаринов Ю.Т. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/ α -Si₃N₄ покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // Вопросы атомной науки и техники, сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2006. - №4 (89).-С.185-190.
3. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Неклюдов И.М., Картмазов Г.П., Андреев А.А. Слоистые Ti-Cr N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения // Вопросы атомной науки и техники, сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.- 2007. -№2 (90).-С.203-214.
4. Береснев В.М., Толок В.Т., Гриценко В.И., Чунадра А.Г. Получение композиционных покрытий из потоков плазмы вакуумной дуги с использованием ВЧ напряжения // Материалы научн.-техн. конф. «Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении». – Киев, 2004. – С. 11–15.
5. Береснев В.М., Швець О.М., Беляева Т.Н. Особенности ввода высокочастотной энергии в поток металлической плазмы //Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 3, № 1–2. – С. 37-39.
6. Береснев В.М. Влияние многокомпонентных и многослойных покрытий на процессы трения и износа // Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т. 2, № 4. – С. 214-219.
7. Береснев В.М. Вакуумно-дуговые многослойные покрытия // Физическая инженерия поверхности.– 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 79-81.
8. Положий К.И., Береснев В.М. Подавление капельной фазы в вакуумно-дуговых распылительных системах // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2005. – № 5.– С. 69-72.
9. Износостойкое покрытие: А.с. 906190 МКИ С23 С13/02/ М.С. Борушко, В.М. Береснев, В.Н. Барков, В.М. Мацевитый, И.А. Бурахович, Я.М. Шкловский (СССР). – № 2780554. Заявлено 04.07.79. Оpubл. 14.10.1981, Бюл. № 38. – 2 с.
10. Beresnev V.M., Geluh O.N., Kovalenko I.A., Fedorenko A.I. The study of friction and the ion-plasma coverings //Intern. Conf. Modification of Properties of Surface Layers MPSL. – Sumy (Ukraine), 1993. – P. 90.
11. Шулаев В.М., Андреев А.А. Высокотвердые наноструктурные Mo-N покрытия // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. - 2006. - Вып.33.- С. 57-59.
12. Андреев А.А., Саблев В.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия.– Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005. – 235 с.
13. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Конфигурационная модель вещества. - К.:Наукова думка, 1971.- 229с.
14. Perry A.J., Baouchi A.W., Peterson J.H., Posder S.D. Crystal structure of molybdenum nitride films made by reactive cathodic arc evaporation // Surface and Coating Technology.- 1992. - V. 54/55. - P. 261-265.
15. Андреев А.А., Булатова Л.В., Булатов А.С., Кострица Т.В., Романов А.А. Структура высокотвердых покрытий на основе молибдена, полученных при конденсации плазмы вакуумно-дугового разряда // МитОМ. - 1981. - №5. - С. 33-35.
16. Бакай А.С., Слепцов С.Н., Жуков А.И. Радиационно-диффузионная модель уплотнения пленок, осаждаемых из ионно-атомных потоков // Металлофизика и новейшие технологии. - 1995. - Т.17, №9. - С. 42-51.
17. Табаков В.П., Смирнов М.Ю., Циркин А.В. Разработка многослойных покрытий для условий прерывистого резания // Резание и инструмент в технологических системах. – 2005. – № 69. – С. 301-310.

FORMATION OF MULTILAYERED COVERINGS TiN/Mo BY THE VACUUM - ARC METHOD WITH USE THE HF DISCHARGE

V.M. Beresnev*, A.D. Pogrebnyak**, O.M. Shvets***, E.V. Fursova *, N.N. Chernyshov*, L.V. Malikov*

*Science Physics and Technological center, Kharkov, 61022, Svoboda Sq., 6, Ukraine

** Institute Metall of Physics it. G.V.Kurdjumova, Kiev - 142, 03680, Vernadsky St., 36, Ukraine

*** National Science Center «Kharkov Institute of Physics and Technology», Kharkov, 61077, Academicheskaya St., 1, Ukraine

It is shown an opportunity of formation nanolayer, TiN/Mo coverings by the method of vacuum-arc sedimentation with use HF of the category for suppression of microparticles of a plasma stream. Coverings besieged from two sources. Laws of changes of structural - phase characteristics, microhardness H_{μ} coverings TiN/Mo received are established at various values of the accelerating potential of a substrate. Change of dependence H_{μ} , from potential of displacement with a maximum of values 32GPa were observed in the 200V is established. Tribotechnics characteristics of nanolayer coverings in comparison with covering TiN are investigated.

KEY WORDS: the HF discharge, nanolayer coverings, structure, microhardness, tribotechnics characteristics