

О ВЛИЯНИИ АТОМАРНОГО АЗОТА НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ Mo-N

В.М. Шулаев, А.А. Андреев

Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Украина

Поступила в редакцию 03.04.2007

Исследованы покрытия, полученные путем вакуумно-дугового испарения молибдена в среде азота. Показано, что в процессе конденсации происходит образование пересыщенных твердых растворов внедрения азота в молибдене, монофазного нитрида молибдена, а также смесь этих фаз. Основную роль в синтезе Mo-N покрытий играет атомарный азот.

ВВЕДЕНИЕ

Вакуумно-дуговые покрытия на основе нитрида молибдена обладают высокой износостойкостью, которая обеспечивается не только высокой твердостью, но также образованием в процессе трения окислов молибдена, уменьшающих адгезионное взаимодействие с контртелом.

В электродуговом разряде молибден преобразуется в потоки высокоионизированной низкотемпературной плазмы. Образование покрытия происходит в процессе конденсации на подложку частиц молибдена, взаимодействующих на ее поверхности с частицами азота. Фазообразование в Mo-N-покрытиях является многофакторным процессом и в значительной степени определяется параметрами конденсации плазменного потока (давлением реакционного газа, фоновым давлением остаточных газов, температурой и потенциалом подложки, скоростью осаждения, расстоянием между поверхностью испаряемого катода и поверхностью обрабатываемого изделия и др.) [1]. Следует отметить, что в системе молибден-азот имеется несколько нитридных фаз, которые различаются между собой по свойствам. Кроме того, хорошо известно, что процесс фазообразования (синтеза продуктов реакции молибдена с азотом) в пленках и покрытиях necessarily совпадают с фазовыми состояниями в массивных образцах и фазовыми соотношениями, характерными для равновесной диаграммы состояния. Важным фактором является то обстоятельство, что процесс синтеза при вакуумно-дуговом осаждении протекает в условиях крайне далеких от термо-

динамического равновесия. Поэтому синтез монофазных покрытий в системе Mo-N является достаточно сложной технической задачей, в силу многофакторности этого процесса.

Цель данной работы – оценка влияния атомарного азота на процесс фазообразования Mo-N-покрытий, получаемых из вакуумно-дугового разряда, а также обсуждение некоторых аспектов механизма синтеза нитрида содержащей фазы γ -Mo₂N в этой системе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вакуумные конденсаты нитридов молибдена осаждали на вакуумно-дуговой установке “Булат-3Т”. Плазменный поток создавался стационарным вакуумно-дуговым разрядом при токе дуги $I_d = 180$ А. В качестве катодного материала источника плазмы использовался молибден марки МЧВП. Технологический процесс нанесения нитридного покрытия включал две основные операции: очистку поверхности подложки и конденсацию. Очистка достигалась бомбардировкой поверхности подложки в течение 1 ÷ 2 мин ионами молибдена, ускоренными отрицательным потенциалом $U_n = 1,1$ кВ, подаваемым на подложку, при давлении остаточных газов $P \approx 10^{-3}$ Па. Конденсация покрытия проводилась непосредственно после очистки поверхности в интервале значений отрицательного потенциала на подложке от $U_n = 20 \div 25$ В. При этом устанавливалось необходимое по условиям эксперимента давление азота в реакционной камере, которое варьировалось в диапазоне от 10^{-3} до 1 Па. Скорость конденсации покрытий 20 мкм/ч. Темпера-

тура подложки составляла $400 \div 500$ °С. В качестве подложек использовали полированные образцы нержавеющей стали марки 12X18H10T. Температуру образцов в процессе конденсации контролировали хромель-алюмелевой термопарой или с помощью пирометра. Расстояние от испарителя до подложки составляло 270 мм. Толщина покрытия не менее 10 мкм. Микротвердость определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 1 Н. Фазовый состав нитридных покрытий исследовался рентгенографическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В процессе синтеза покрытий при конденсации потока газо-металлической плазмы вакуумно-дугового разряда при температуре подложки $400 \div 500$ °С в зависимости от давления азота в реакционной камере происходило образование и стабилизация фаз, не наблюдаемых в массивных образцах в соответствии с диаграммой состояния Mo-N в исследованном температурном интервале. Среди продуктов синтеза рентгенофазовым анализом однозначно идентифицировались: пересыщенные твердые растворы азота в кристаллической ОЦК-решетке молибдена (α' -Mo), высокотемпературная фаза γ -Mo₂N, двухфазная область сосуществования α' -Mo и γ -Mo₂N в исследованном диапазоне температур подложек.

Зависимость микротвердости Mo-N-покрытий от давления азота приведена на рис. 1. Из него следует, что синтез нитридосодержащих фаз имеет особенности протекания в различных диапазонах давлений реакционного газа. Условно всю область исследуемых давлений можно разбить на три диапазона. Первый диапазон давлений реакционного газа обнаруживается от предельного фоновое давление остаточных газов, которое составляло $6,6 \cdot 10^{-3}$ Па, до давления азота $6 \cdot 10^{-2}$ Па. В этом диапазоне давлений, по данным рентгенофазового анализа, происходит легирование конденсатов молибдена азотом с образованием пересыщенных твердых растворов внедрения азота в кристаллической ОЦК-решетке молибдена (α' -Mo).

С приближением давления азота к границе первого диапазона из пересыщенного твердого раствора внедрения начинает выделяться высокотемпературная фаза нитрида молибдена γ -Mo₂N.

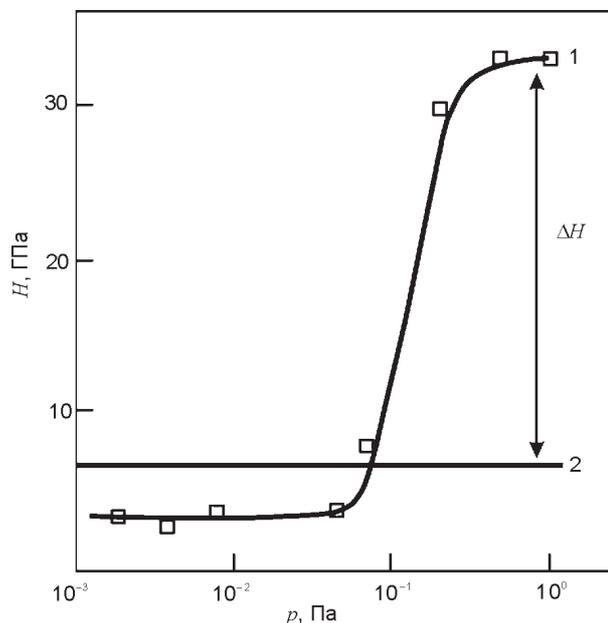


Рис. 1. Зависимость микротвердости покрытий от давления азота при температуре подложки ~ 420 °С (кривая 1). Прямой линией (2) приведено значение микротвердости массивной фазы γ -Mo₂N.

Во втором, относительно узком, диапазоне давлений от $6 \cdot 10^{-2}$ до $4 \cdot 10^{-1}$ Па происходит “лавинообразное” насыщение конденсата азотом. В этом диапазоне сосуществуют две фазы α' -Mo и γ -Mo₂N. С ростом концентрации азота в конденсате объемная доля нитрида молибдена γ -Mo₂N непрерывно увеличивается.

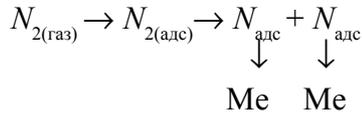
В 3-м диапазоне давлений ($P > 4 \cdot 10^{-1}$ Па) синтезируется только монофазное γ -Mo₂N-покрытие.

Следует отметить, что при вакуумно-дуговом осаждении покрытий существенно расширяется область существования высокотемпературной модификации γ -Mo₂N и подавляется синтез низкотемпературной модификации β -Mo₂N.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее при обсуждении процесса образования нитридных фаз предполагалось, что захват азота, непрерывно осаждаемый молибденом, происходит по механизму молекуляр-

ной адсорбции поверхностью роста конденсируемой фазы [2]. По мнению авторов [2], молекулы азота ($N_{2(\text{газ})}$) вначале физически адсорбируются на фронте осаждения покрытия в виде нейтральных молекул ($N_{2(\text{адс})}$), затем происходит их диссоциация и последующая хемосорбция атомов азота ($N_{\text{адс}}$) на атомах металла (Me) по следующей схеме:



Данная схема синтеза была предложена для системы титан-азот. Однако в случае системы молибден-азот такая химическая реакция не имеет места. Для того, чтобы переход молекул азота был энергетически выгоден в диссоциативное хемосорбированное состояние по вышеприведенной схеме необходимо обеспечить выполнение соотношения [3]:

$$Q_c > (1/2)E_d$$

где Q_c – теплота хемосорбции; E_d – энергия диссоциации.

Молекула азота является наиболее прочной среди гомоатомных молекул. Энергия диссоциации N_2 на два атома азота составляет $E_d = 941,6$ кДж/моль [4]. Теплота хемосорбции азота на молибдене составляет $Q_c = 395$ кДж/моль [5]. Эта величина составляет меньше половины энергии диссоциации. Поэтому прямая реакция перехода молекул азота после физической адсорбции на фронте осаждения молибдена с последующей диссоциацией на атомы, которые затем хемосорбируются, невозможна без дополнительной активации.

При исследованиях вакуумно-дуговой газометаллической плазмы было показано, что с ростом давления реакционного газа в диапазоне 0,001...0 Па имеет место непрерывный рост концентрации молекулярных ионов и нейтральных атомов азота (рис. 2) [1].

Видимо, соотношение частиц атомарного азота и молибдена становится примерно равным в диапазоне давлений 0,1 ÷ 0,6 Па, когда имеет место скачок микротвердости и образование нитрида.

Однако при включении какого-либо механизма увеличения концентрации в газометаллической плазме атомарного азота образование нитридов начинается при значительно меньших давлениях.

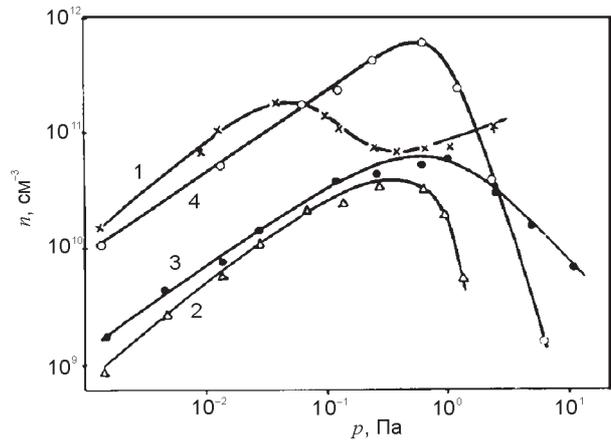


Рис. 2. Зависимости от давления азота концентраций: 1 – ионов N_2^+ ; 2 – атомов азота; 3 – молекул азота в состоянии V^3P_g ; 4 – молекул в состоянии $A^3Y_n^+$ [1].

Концентрация атомарного азота может быть увеличена различными путями, в частности азота в высоковольтном разряде, легированием испаряемого молибдена активными металлами (например, Ti, Zr, Cr), которые способствуют диссоциации молекул азота на поверхности; использованием газовых смесей с азотом, содержащих газы, которые образуют в дуговом разряде непрочные химические соединения с азотом (например, аммиак), применением магнитных полей, увеличивающих энергию электронов в разряде, и, таким образом, увеличивающих вероятность диссоциации молекул азота (рис. 3).

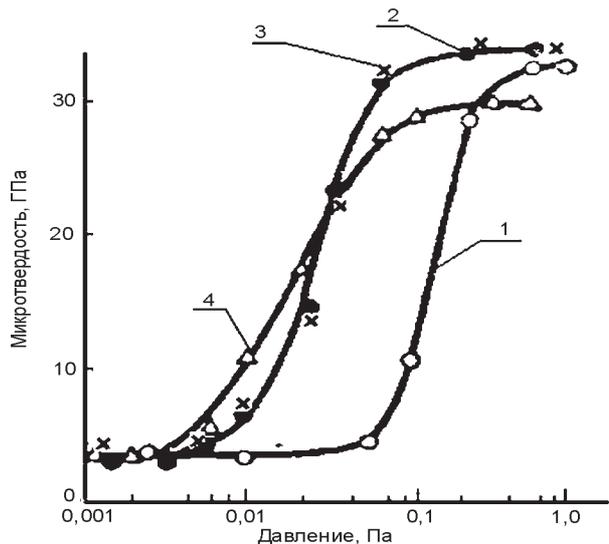


Рис. 3. Зависимость микротвердости покрытий Mo-N от давления газа в вакуумной камере в процессе осаждения. 1 – катод МЧВП, газ – азот; 2 – катод МЧВП, газ – смесь азота и сероводорода (75% N_2 , 25% H_2S); 3 – катод – молибденовый сплав, содержащий 0,13% Ti и 0,66% Zr, газ – азот; 4 – катод МЧВП, газ – азот, возбужденный в высоковольтном тлеющем разряде.

При напуске в камеру смеси азота с сероводородом последний распадается в разряде с образованием непрочного аммиака, который легко разваливается на поверхности конденсата, образуя атомарный азот [1].

ВЫВОДЫ

Основную роль в образовании нитридных фаз играет атомарный азот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков.: ННЦ ХФТИ.–2005.

2. Барвинок В.А., Богданович В.И., Митин Б.С., Бобров Г.В., Брунова Г.З. Закономерности формирования покрытий в вакууме//Физика и химия обработки материалов. – 1986. – № 5. – С. 92-97.
3. Коган В.С., Сокол А.А., Шулаев В.М. Влияние вакуумных условий на формирование структуры конденсатов. I. Взаимодействие активных газов с металлическими пленками: Обзор. – ЦНИИатоминформ, 1987.
4. Темкин О.Н. Химия молекулярного азота// Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 10. – С. 98-104.
5. Коган Я.Д., Колачев Б.А., Левинский Ю.В., Назимов О.П., Фишгойт А.В. Константы и взаимодействия металлов с газами. Справочник. – М.: Металлургия, 1987.

ПРО ВПЛИВ АТОМАРНОГО АЗОТУ НА ПРОЦЕС СИНТЕЗУ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ Mo-N

В.М. Шулаєв, А.О. Андрєєв

Досліджено покриття, отримані шляхом вакуумно-дугового випарювання молібдену в середовищі азоту. Встановлено, що в процесі конденсації має місце утворення перенасичених твердих розчинів проникнення азоту в молібден, монофазного нітриду молібдену, а також суміш цих фаз. Основну роль у синтезі Mo-N покриттів відіграє атомарний азот.

ABOUT INFLUENCE OF ATOMIC NITROGEN ON PROCESS OF SYNTHESIS OF VACUUM-ARC COVERINGS Mo-N

V.M. Shulayev, A.A. Andreyev

The coverings received by vacuum-arc evaporation of molybdenum in the environment of nitrogen are investigated. It is shown, that during condensation there is a formation oversaturated solid solutions of inculcation of nitrogen in molybdenum, monophasic nitride of molybdenum, and also a mix of these phases. The basic role in synthesis Mo-N of coverings is played with atomic nitrogen.