

ПОЛУЧЕНИЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ВЫСОКОТВЕРДЫХ Mo-N ПОКРЫТИЙ

А.А. Андреев¹, О.В. Соболев², В.Ф. Горбань³, В.А. Столбовой¹, И.В. Сердюк¹

¹Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”

Украина

²Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

Украина

³Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича (Киев)

Украина

Поступила в редакцию 15.03.2011

Получены высокотвердые вакуумно-дуговые Mo-N покрытия, проведены исследования зависимости их твердости от давления азота при испарении молибдена в установке “Булат-6” с магнитным полем в области испаряемого катода. Показано, что их твердость может достигать 55 ГПа, при этом на нее существенное влияние оказывает величина потенциала подложки. Подача на подложку высоковольтных импульсов в процессе осаждения увеличивает твердость покрытий. Высокотвердые покрытия содержат фазы β -Mo₂N с тетрагональной кристаллической решеткой и γ -Mo₂N с кубической решеткой, а также обладают относительно низким коэффициентом трения.

Ключевые слова: вакуумная дуга, нитрид молибдена, высокотвердые покрытия, высоковольтные импульсы.

Отримані високотверді вакуумно-дугові Mo-N покриття, проведені дослідження залежності їхньої твердості від тиску азоту при випаровуванні молибдену в установці “Булат-6” з магнітним полем в області катоду, що випарюється. Показано, що їхня твердість може досягати 55 ГПа, при цьому на неї істотний вплив дає величина потенціалу підкладки. Подача на підкладку високовольтних імпульсів у процесі осадження збільшує твердість покриттів. Високотверді покриття містять фази β -Mo₂N з тетрагональною кристалічною ґраткою і γ -Mo₂N з кубічною ґраткою, а також мають відносно низький коефіцієнт тертя.

Ключові слова: вакуумна дуга, нітрид молибдену, високотверді покриття, високовольтні імпульси

Very hard vacuum-arc Mo-N coatings were obtained, the dependence of their hardness on the nitrogen pressure during evaporation in vacuum plant “Bulat-6” with magnetic field in the area of evaporated cathode was studied. It is shown that coatings hardness can reach 55 GPa, while it is significantly affected by the value of the substrate potential. Very hard vacuum-arc coatings contain phase's β -Mo₂N with a tetragonal crystal lattice and γ -Mo₂N with a cubic lattice, and also have high adhesion and relatively low coefficient of friction.

Keywords: vacuum arc, molybdenum nitride, very hard coatings, high-voltage impulses.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в процессе вакуумно-дугового испарения молибдена при увеличении давления азота от 0,4 до 1,9 Па твердость получаемых покрытий возрастает от 37,5 до 50 ГПа при потенциале подложки – 150 В [1]. При увеличении потенциала подложки до –350 В в том же диапазоне давлений твердость изменялась соответственно от 32,5 до 42,5 ГПа. В диапазоне давлений менее 1 Па фазовый состав пленок по данным [1] представлял кубическую фазу γ -Mo₂N, при больших давлениях

– смесь фаз δ -MoN и γ -Mo₂N. Однако нанесение покрытий при давлениях более 1 Па нетехнологично из-за значительного снижения скорости осаждения вследствие рассеяния атомов молибдена на азоте. Поэтому представляет интерес исследование покрытий Mo₂N, осажденных при давлениях азота менее 1 Па.

В работах [2, 3] установлено, что при потенциале подложки 20 В и давлении около 0,4 Па формируется слой γ -Mo₂N с твердостью 32 ÷ 34 ГПа. Эти результаты были полу-

чены с использованием испарителя установки “Булат-3”, магнитное поле которого в области катода невелико и на порядок меньше, чем в испарителях “Булат-6”. Твердость покрытий увеличивается с увеличением магнитного поля в испарителе.

В работах [4, 5] показано, что в диапазоне давлений $0,14 \div 0,18$ Па наряду с высокотемпературной γ -Mo₂N фазой с кубической решеткой в покрытии также существует низкотемпературная фаза β -Mo₂N с тетрагональной решеткой, при этом твердость этих покрытий достигает 55 ГПа. Однако остаются неясными зависимость твердости и фазового состава получаемых покрытий от давления азота в процессе их осаждения. Поэтому целью данной работы явилось изучение влияния давления азота при получении вакуумно-дуговых покрытий Mo-N на их фазовый состав, твердость и трибологические характеристики (адгезия и коэффициент трения).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы были получены при использовании серийной вакуумно-дуговой установки “Булат-6”. Испаряемый материал молибден марки МЧВП. Параметры осаждения: ток дуги $I_d = 160$ А, потенциал подложки $U_{\text{ин}} -40$ и -200 В. Полированные подложки из нержавеющей стали 12Х18Н9Т с размерами $20 \times 20 \times 3$ мм и медной фольги толщиной 0,2 мм предварительно промывали щелочным раствором в ультразвуковой ванне и затем нефрасом С2-80/120. После откачивания вакуумной камеры до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па на подложку подавали отрицательный потенциал 1000 В и при токе дуги 100 А производили очистку и активацию их поверхности бомбардировкой ионами молибдена в течение $3 \div 4$ мин. Непосредственно после очистки наносили покрытие толщиной около 7 мкм. В ряде случаев (образцы 2 и 4) на подложку в процессе осаждения наряду с постоянным потенциалом смещения подавались импульсы отрицательного потенциала амплитудой 2 кВ, длительностью 10 мкс и частотой следования 7 кГц.

Наноиндентирование проводили с помощью индентора “Микрон-Гамма” с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 20 Г

с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 сек, а также записью диаграмм нагружения и разгрузения в координатах $F-h$ (F – нагрузка, h – перемещение индентора). Значения характеристик F , h_{max} , h_p , h_c , H_{IT} , E_{IT} , E_{IT^*} определялись и вычислялись автоматически по стандарту ISO 14577-1:2002.

Рентгендифракционные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении в непрерывном и поточечном режиме съемки с шагом $0,2 \div 0,1^\circ$ при съемке в геометрии $\theta-2\theta$. Обработка полученных данных осуществлялась при использовании стандартных методик рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов и изучения субструктурных характеристик методом аппроксимации [6].

Коэффициент трения и оценка адгезии покрытий к подложке определены с помощью скратч-тестера REVETEST.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из фрактограммы излома покрытия на медных полужках видно, что при всех исследованных в работе интервалах скоростей осаждения и потенциалов подложки формируется столбчатая структура. Типичная структура излома покрытий приведена на рис. 1. Хорошо видны признаки хрупкого разрушения покрытия.

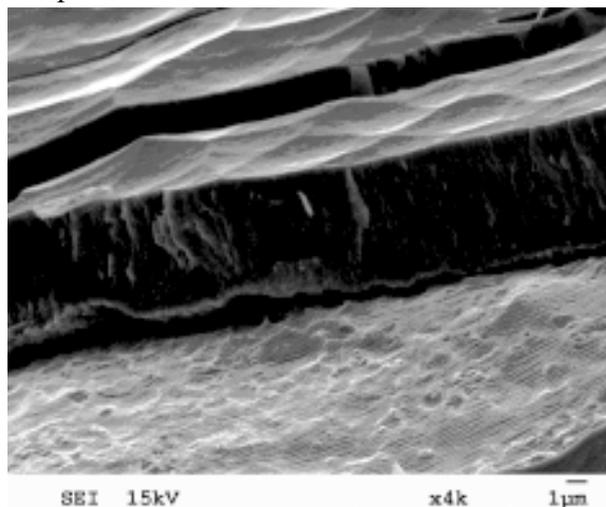


Рис. 1. Фрактограмма излома покрытия Mo₂N, полученного осаждением молибдена в среде азота на медную подложку. $I_d = 160$ А, $U_{\text{ин}} = -200$ В, $P_N = 0,18$ Па.

Следует отметить, что помимо типичной для всех исследуемых покрытий столбчатой

структуры также общим оказалось формирование ячеистого рельефа их поверхности, что может быть связано с неоднородным распылением поверхности ионной бомбардировкой в процессе осаждения [7].

Типичный рентгенодифракционный спектр покрытий Mo-N, получаемый при давлениях $0,066 \div 0,4$ Па, приведен на рис. 2.

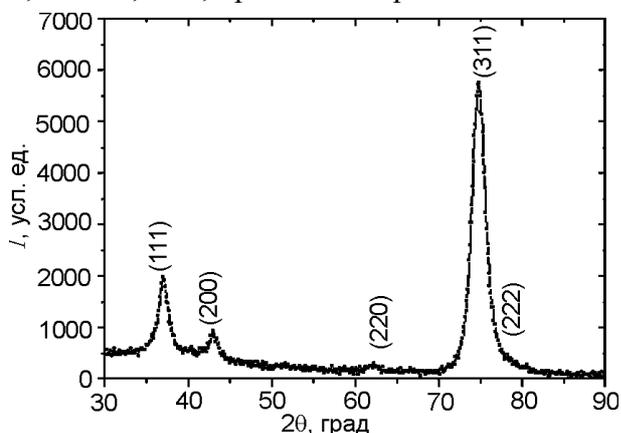


Рис. 2. Рентгенодифракционный спектр покрытий Mo-N при потенциале подложки -40 В и давлении азота около 0,08 Па при длительности накопления в точке 10 сек.

Следует учитывать, что близость основных (наиболее интенсивных) дифракционных рефлексов в покрытиях β -Mo₂N и γ -Mo₂N приводит к их наложению. Поэтому для точного определения состава необходима поточечная съемка с малым шагом сканирования и большой длительностью измерения в точке (более 40 сек.) в не менее, чем в двух угловых интервалах.

На рис. 3, в качестве примера, приведены спектры, полученные в результате такой съемки. Видно, что наложение рефлексов от β -Mo₂N и γ -Mo₂N фаз приводит к появлению

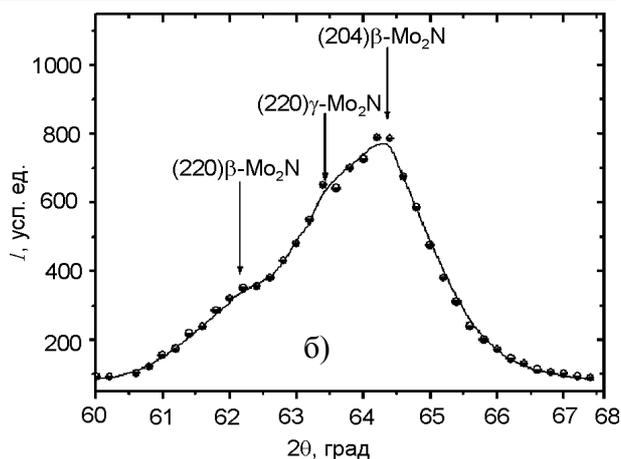
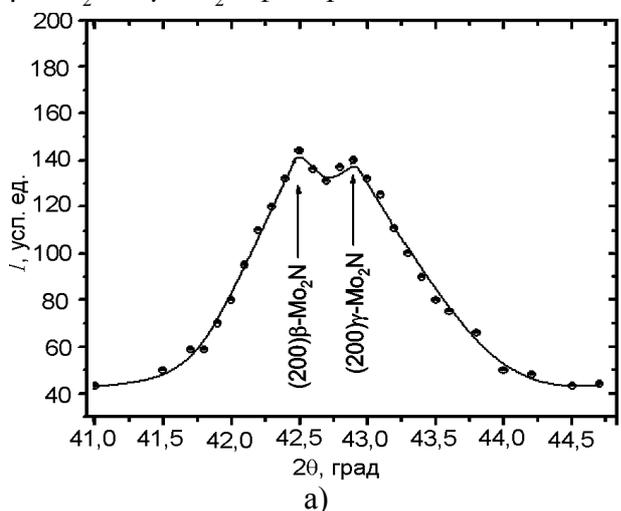
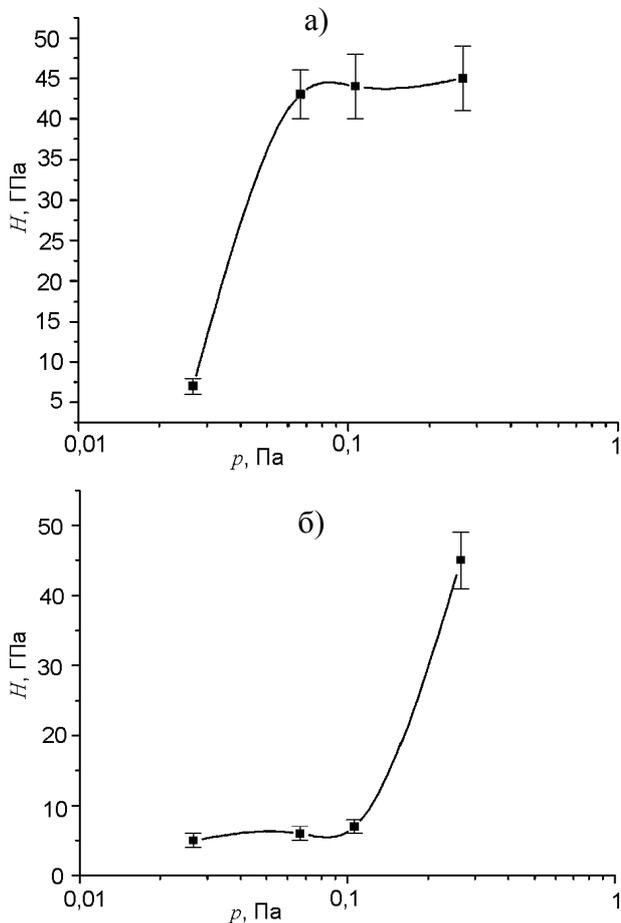


Рис. 3. Участки дифракционных спектров в угловых диапазонах $41 \div 45^\circ$ и $60 \div 68^\circ$ с наложением линий от двух фаз снятые в поточечном режиме с длительностью накопления 100 сек. в точке.

асимметрии профилей. При этом в случае большого шага сканирования или малого времени набора интенсивности в точке при поточечной съемке, а также при непрерывной съемке эффект двухфазности становится сложновывяемым.

В зависимости от давления азота были проведены исследования твердости покрытий (рис. 4а, б, в).



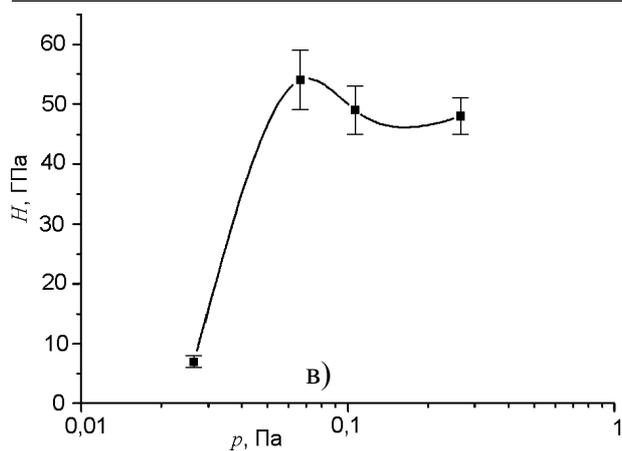


Рис. 4. Зависимость твердости покрытий Mo-N от давления азота в процессе осаждения при токе дугового разряда 160 А. а) $U_n = -40$ В; б) $U_n = -200$ В; в) $U_n = -40$ В, $U_{n,имп} = -2000$ В; $f = 7$ кГц.

Как видно из рис. 4а при потенциале подложки -40 В и давлении азота около $0,08$ Па твердость покрытия достигает 42 ГПа и при дальнейшем увеличении давления твердость покрытий заметно не изменяется. Следует отметить, что при увеличении давления более $0,15$ Па на поверхности покрытия появляются очаги самопроизвольного разрушения (сколы), которые сосредоточены в объеме покрытия и которые по глубине обычно не достигают подложки. При этом их расположение не связано с дефектами подложки (рисками, царапинами). Пример такого скола, который происходит послойно, приведен на рис. 5.

Возможной причиной появления сколов является вытеснение избыточных атомов азота

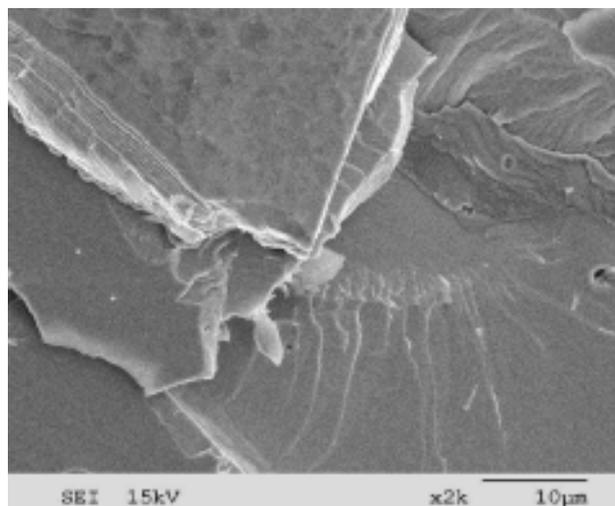


Рис. 5. Микрофотография скола покрытия Mo-N, полученного испарением молибдена при напуске в вакуумную камеру азота. $I_d = 160$ А, $U_n = -40$ В, $P_N = 0,18$ Па.

та на границы при образовании β -Mo₂N фазы с тетрагональной решеткой, для которой характерна относительно малая область гомогенности. Это может приводить к спонтанному образованию многослойности в покрытии, которая была отмечена ранее [8]. Избыточный азот может скапливаться между слоями с образованием фазы δ -MoN, параметры решетки которой существенно больше, чем параметры решетки β -Mo₂N [9]. Происходящие при этом объемные изменения могут приводить к образованию сколов.

Осаждение Mo-N покрытий при потенциале подложки -200 В также обеспечивает высокую твердость покрытий (рис. 4б), однако она появляется при значительно больших давлениях азота, при этом сколы на поверхности покрытий отсутствуют. Это объясняется тем, что при больших потенциалах происходит интенсивное распыление атомов азота, вследствие чего уменьшается его количество в кристаллической решетке Mo₂N.

Подача высоковольтных импульсов на подложку одновременно с постоянным потенциалом -40 В приводит к увеличению твердости в области давлений $0,08$ Па, которая при дальнейшем увеличении давления несколько снижается, что, вероятно, может быть связано с уменьшением ионного тока на подложку, величина которого связана с давлением.

Для высокотвердых покрытий, полученных в режимах без сколов, был проведен анализ адгезии к материалу основы и определен коэффициент трения с помощью скратч-тестера.

На рис. 6 и 7 приведены типичные результаты таких исследований высокотвердых покрытий Mo₂N.

Как видно из испытаний (рис. 6) коэффициент трения составляет около $0,4$. По характеру кривых видно, что индентор скользит по покрытию, которое несмотря на разрушения не отшелушилось от подложки, что свидетельствует о его высокой адгезии к подложке. Высокая адгезия также подтверждается минимальным количеством сколов на потрескавшемся покрытии в следе, оставленном индентором (рис. 7). Подобные результаты

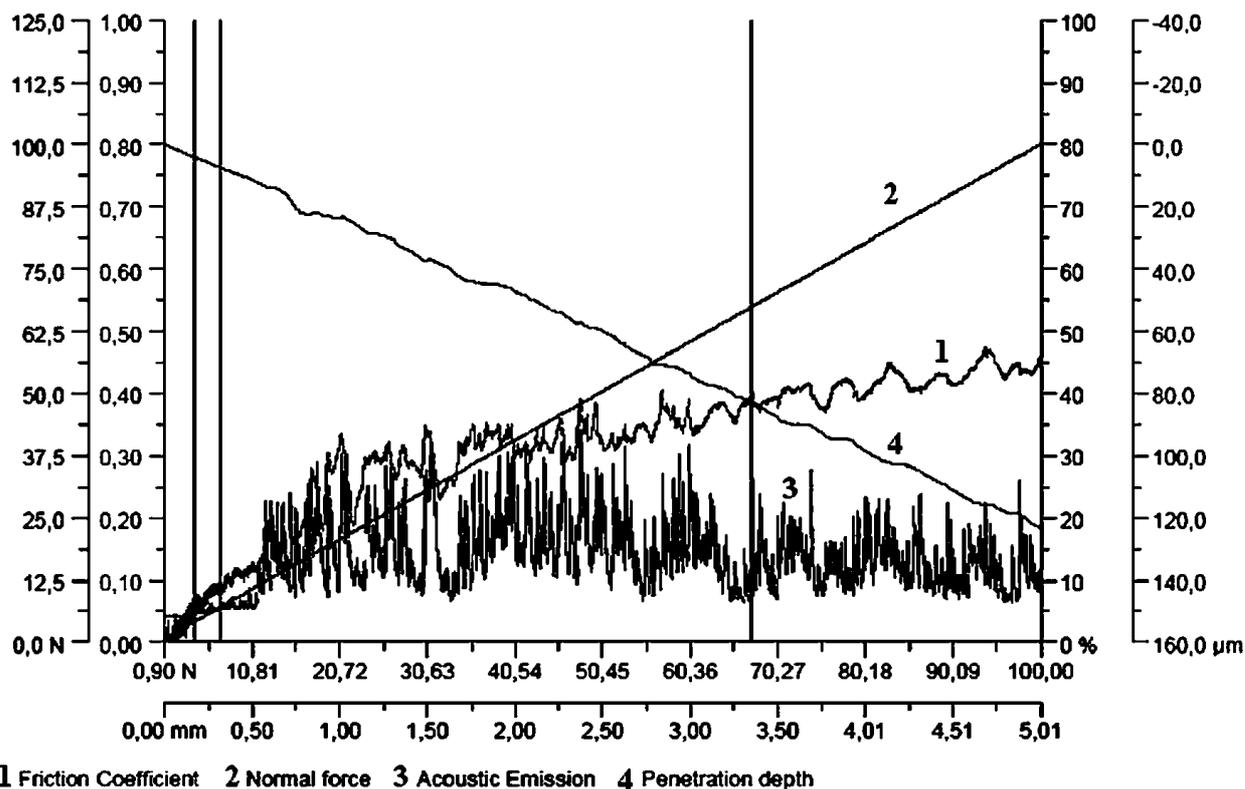


Рис. 6. Результаты испытаний покрытия Mo_2N на скратч-тестере REVETEST.

характерные для высокотвердых Mo_2N покрытий, полученные при различных режимах осаждения.

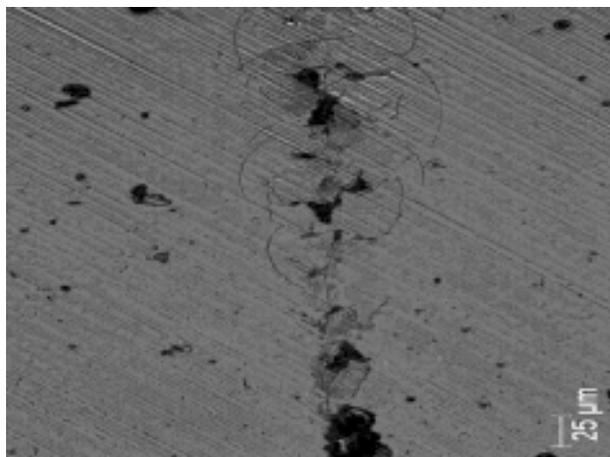


Рис. 7. След от индентора, оставленный на покрытии Mo_2N при внедрении на глубину 7 мкм.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования зависимости твердости вакуумно-дуговых Mo-N покрытий от давления азота в процессе осаждения. Показано, что твердость может достигать 55 ГПа, при этом на нее существенное влияние оказывает величина потенциала подложки. Подача на подложку высоковольтных импульсов

в процессе осаждения увеличивает твердость покрытий.

Высокотвердые Mo-N покрытия характеризуются относительно низким коэффициентом трения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kazmanli M.K., Urgen M., Cakir A.F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo-N coatings produced by cathodic arc PVD//Surf. Coat. Tech. – 2003. – Vo1. 67. – P. 77-82.
2. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков, ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.
3. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозийных источниках плазмы. Харьков, ННЦ ХФТИ, 2005. – 211 с.
4. Шулаев В.М., Соболев О.В., Андреев А.А., Нелюдов И.М., Столбовой В.А. Фазообразование в нанокристаллических покрытиях состава Mo_2N , полученных вакуумно-дуговым осаждением молибдена в присутствии азота// ВАНТ, сер. Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники. – 2009. – № 6. – С. 262-267.
5. Андреев А.А., Соболев О.В., Горбань В.Ф., Столбовой В.А., Сердюк И.В. Влияние режимов вакуумно-дугового осаждения в среде азота на фазовый состав, субструктурные ха-

- рактеристики и механические свойства нанокристаллических покрытий системы Mo-N// Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, № 3. – С. 203-209.
6. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ, М.: МИСИС, 1994. – 328 с.
 7. Шулаев В.М., Андреев А.А. О возможном механизме возникновения ячеистого микро рельефа на поверхности наноструктурных вакуумно-дуговых покрытий//Сб. научных трудов Межд. конф. ФММН-2009, Харьков. – 2009. – С. 587-589.
 8. Кунченко Ю., Кунченко В., Картмазов Г., Неклюдов И.М.. О формировании микро-, нанослойных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения//Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 2, № 1. – С. 102-108.
 9. Urgen M., Eryilmaz O., Cakir A., Kayali E., Nilufer B., Isik Y. Characterisation of molybdenum nitride coatings produced by arc-PVD technique //Surf. Coat. Tech. – 1997. – Vol. 94-95. – P. 501-506.
- LITERATURA**
1. Kazmanli M.K., Urgen M., Cakir A.F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo-N coatings produced by cathodic arc PVD//Surf. Coat. Tech. – 2003. – Vol. 67. – P. 77-82.
 2. Andreyev A.A., Sablev L.P., Shulayev V.M., Grigoryev S.N. Vakuumno-dugovyye pokrytiya. Kharkov, NNTs KhFTI, 2010. – 318 s.
 3. Aksenov I.I. Vakuumnaya duga v erozionnykh istochnikakh plazmy. Kharkov, NNTs KhFTI, 2005. – 211 s.
 4. Shulayev V.M., Sobol O.V., Andreyev A.A., Neklyudov I.M., Stolbovoy V.A. Fazoobrazovaniye v nanokristallicheskih pokrytyakh sostava Mo₂N, poluchennykh vakuumno-dugovym osazhdeniyem molibdena v prisutstviy azota// VANT, ser. Vakuum, chistyye materialy i sverkhprovodniki. – 2009. – № 6. – S. 262-267.
 5. Andreyev A.A., Sobol O.V., Gorban V.F., Stolbovoy V.A., Serdyuk I.V. Vliyaniye rezhimov vakuumno-dugovogo osazhdeniya v srede azota na fazovyy sostav, substrukturnyye kharakteristiki i mekhanicheskiye svoystva nanokristallicheskih pokryty sistem Mo-N//Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti. – 2010. – Т. 8, № 3. – S. 203-209.
 6. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguyev L.N. Rentgenograficheskiy i elektronno-opticheskiy analiz, M.: MISIS, 1994. – 328 s.
 7. Shulayev V.M., Andreyev A.A. O vozmozhnom mekhanizme vznikoneniya yacheistogo mikro-relyefa na poverkhnosti nanostrukturnykh vakuumno-dugovykh pokrytyi//Sb. nauchnykh trudov Mezhd. konf. FMMN-2009, Kharkov. – 2009. – S. 587-589.
 8. Kunchenko Yu., Kunchenko V., Kartmazov G., Neklyudov I.M. O formirovani mikro-, nanosloynnykh pokryty metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniya//Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti. – 2005. – Т. 2, № 1. – S. 102-108.
 9. Urgen M., Eryilmaz O., Cakir A., Kayali E., Nilufer B., Isik Y. Characterisation of molybdenum nitride coatings produced by arc-PVD technique //Surf. Coat. Tech. – 1997. – Vol. 94-95. – P. 501-506.