

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ДИАГНОСТИКИ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ
ПОКРЫТИЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КУБИЧЕСКОГО
НИТРИДА ТИТАНА, СОДЕРЖАЩИХ В ОБЪЕМЕ МИКРО- И
НАНОВКЛЮЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ ПОСТОЯННОМ
СМЕЩЕНИИ ПОДЛОЖКИ**

В. М. Шулаев, к. ф.-м. н., с. н. с.

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

Базовой технологией модификации поверхностей твердых тел в машиностроении на сегодняшний день остается вакуумно-дуговое осаждение [1], а наиболее коммерциализованным материалом функциональных покрытий является нитрид титана – TiN [2]. Эти покрытия относятся к категории универсальных и очень экономичных [3]. Их используют для повышения эрозионной и коррозионной стойкости рабочей поверхности деталей газотурбинных двигателей, газоперекачивающих устройств, трубопроводной арматуры, большего размера лопаток паровых турбин, тяжело нагруженного режущего и деформирующего инструмента [2-4]. Кроме функциональных защитных характеристик эти покрытия обладают замечательными декоративными свойствами, которые нашли широкий спектр применений, включая стоматологию [5]. Применение покрытий нитрида титана существенно улучшает магнитные характеристики тонких лент магнитомягких сплавов на основе железа [6], повышает нагревостойкость тонких медных фольг, увеличивает износостойкость, улучшает фрикционные свойства. Таким образом, многофункциональные покрытия нитрида титана продолжают оставаться в условиях рыночной экономики самостоятельным уникальным торговым предложением. В ближайшей и долгосрочной перспективе этот рыночный потенциал не только сохранится, но и, по-видимому, увеличится в связи с пониманием важной роли в технологии этих покрытий получения наноструктурного состояния [7].

В условиях серийного производства важна воспроизводимость функциональных параметров покрытий нитрида титана. Их невоспроизводимость в частности может быть связана с особенностями вакуумно-дугового осаждения покрытий. Вакуумно-дуговое испарение титанового катода сопровождается эмиссией микро- и наночастиц, которые попадают в плазменный поток [8]. У большинства исследовательских и промышленных установок вакуумно-дугового осаждения нитридных покрытий типа «Булат», ННВ и др., которые на сегодняшний день находятся в эксплуатации, отсутствуют какие-либо средства борьбы с частицами капельной фазы [9, 10]. Попадание микро- и наночастиц титана на фронт осаждения нитридного покрытия происходит неконтролируемым образом в течение всего цикла процесса синтеза [11]. В результате формируется неоднородное по химическому составу покрытие [12]. В этом случае ухудшаются некоторые служебные характеристики вакуумно-дуговых покрытий монофазного нитрида титана, в особенности, механические, антикоррозионные, анти-эрозионные, декоративные, оптические и другие [13, 14].

Вакуумно-дуговой разряд в технологиях модифицирования поверхности

активно используется в промышленности благодаря уникальным характеристикам наносимых покрытий. В этом разряде создаются потоки плазмы из частиц материала катода со степенью их ионизации, достигающей 100%. Количество ионов, кратность их заряда и энергии имеют тенденцию к увеличению с ростом температуры плавления материала катода. Высокая степень ионизации металлической плазмы дает возможность производить очистку подложки в высоком вакууме, распыляя ее поверхность ионами испаряемого материала, и тем самым, обеспечивать высокую адгезию осаждаемого покрытия к подложке даже при относительно низкой температуре осаждения. Напуская в вакуумную камеру различные газы или их смеси, путем проведения плазмохимических реакций можно синтезировать покрытия из их соединений с испаряемыми металлами (нитриды, карбиды, оксиды и т.п.). Ионная бомбардировка в процессе осаждения позволяет регулировать свойства покрытий, в частности, обеспечивая возможность получения наноструктурных покрытий.

Проблема изучения в покрытиях микро- и нановключений материала катода имеет давнюю историю. Образцы покрытий изучали методами оптической и растровой сканирующей микроскопии либо на поперечных шлифах, либо на поверхности осаждения. Но только с появлением высокоразрешающих растровых электронных микроскопов новейшего поколения типа Zeiss Ultra 55 открылись новые возможности в исследовании и контроле этого явления. Образцы для исследований готовились путем изгиба системы «медная подложка-покрытие нестехиометрического нитрида титана» только до растрескивания (разрушения) покрытия при сохранении целостности подложки. Для электронных фрактографических исследований использовался автоэмиссионный растровый микроскоп Zeiss Ultra-55.

Методом растровой электронной микроскопии с помощью новейшего автоэмиссионного растрового микроскопа Zeiss Ultra 55 исследованы микро- и нановключения металлических частиц материала катода в объеме вакуумно-дуговых наноструктурных поликристаллических покрытий на основе нестехиометрического нитрида титана, подвергнутых разрушению. Покрытия содержали 38-40 атомных процентов азота. Автоэмиссионный растровый микроскоп Zeiss Ultra 55 рекомендуется как прибор, обеспечивающий получение полной информации в процессе контроля качества высоко- и сверхтвердых вакуумно-дуговых покрытий в серийном производстве в инструментальной промышленности и машиностроении, а также при разработке новых технологий, направленных на снижение эмиссии микро- и наночастиц с испаряемого металлического катода.

Общая фрактограмма поверхности вакуумно-дугового наноструктурного поликристаллического покрытия нестехиометрического нитрида титана TiN, осажденного на медную подложку и подвергнутого разрушению с высокой скоростью нагружения при комнатной температуре представлена на рисунке 1. Хорошо видны характерные магистральные трещины хрупкого разрушения. Покрытие разрушается на отдельные фрагменты, которые удерживаются силами адгезии на пластически деформированной медной подложке. Затвердевшие сфероподобные микро- и нановключения распределены как по поверхности фрагментов покрытия, так и в их объеме, выявляясь на характерных хруп-

ких изломах. Локальный анализ химического состава включений показал, что они по составу полностью соответствуют материалу титанового катода.

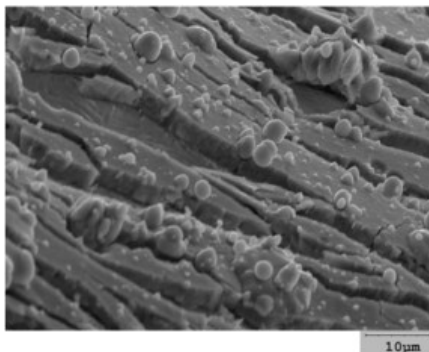


Рис. 1. Общая фрактограмма поверхности вакуумно-дугового конденсата TiN, осажденного на медную подложку и подвергнутого хрупкому разрушению (затвердевшие сфероподобные микро- и нановключения титана распределены по поверхности фрагментов покрытия TiN и в объеме покрытия)

Локальный участок покрытия, содержащий микро-и нановключения материала катода приведен на рисунке 2 при большом увеличении. Микрочастица титана попала в покрытие на завершающей стадии синтеза. По лункообразному углублению, из которого выпала микрочастица размером около 3 мкм, можно судить о том, что включения металлических частиц относительно слабо связаны с покрытием нитрида титана. Они, по-видимому, имеют точечный контакт с покрытием, который возник в момент попадания микрочастицы на фронт осаждения. «Прилипшая» к поверхности растущего покрытия частица «экранирует» дальнейшее осаждение ионов из плазменного потока (эффект затенения).

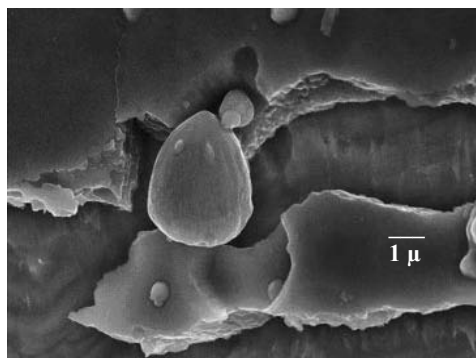


Рис. 2. Локальный участок покрытия, содержащий микро- и нановключения материала катода.

Характерный хрупкий микроизлом приведен на рисунке 3, тут обнаружена микрочастица, попавшая в покрытие на начальном этапе его синтеза и «замурованная» в объем покрытия. Морфология скола в изломе свидетельствует о том, что характер хрупкого разрушения на наноуровне – интеркристаллитный. Трещина проходит по межкристаллитным границам наноразмерных кристаллов нитрида титана. Обнаружение этого явления на сегодняшний день представляет собой интересный научный факт в физике разрушения наноструктурных покрытий. Все приведенные фотографии публикуются впервые.

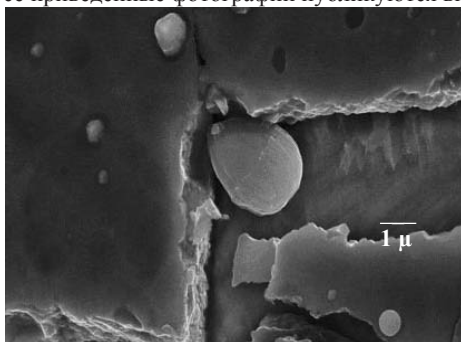


Рис. 3. Хрупкий микроизлом поликристаллического покрытия на основе нестехиометрического нитрида титана

Из анализа растровых электронно-микроскопических изображений следует, что в процессе плазмо-химического синтеза к фронту осаждения покрытия «прилипают» и удерживаются на нем частицы, практически всего размерного спектра, которые эмитируются вакуумно-дуговым разрядом из титанового катода. Частицы, попавшие на растущую поверхность покрытия на начальной стадии синтеза покрытия, «замуровываются» практически полностью в его объем, приводя к формированию гетерогенной структуры покрытия Ti-TiN (химической неоднородности по составу). Микрочастицы, прилипающие к фронту осаждения на последующих стадиях синтеза, могут частично «замуровываться», создавая кроме структурно-фазовой гетерогенности также локальные неоднородности по толщине покрытия. Ощутимая доля частиц капельной фазы на завершающей стадии синтеза покрытия может после «прилипания» к фронту осаждения, пробыв некоторое время на нем, отделяться, оставляя следы в виде лунок в местах своего краткосрочного пребывания.

Таким образом по данным растровой электронной микроскопии с применением прибора последнего поколения Zeiss Ultra 55 при вакуумно-дуговом осаждении из стационарного плазменного потока формируются неоднородные в структурно-фазовом отношении покрытия, состоящие из матрицы нитрида титана с объемными включениями микро- и наночастиц титана, практически не содержащих азота. Применение этого прибора может оказаться эффективным при разработке новых технологий вакуумно-дугового синтеза наноструктурных покрытий, в которых необходимо снижение эмиссии микро- и наночастиц с испаряемого металлического катода.

Использованная литература

1. *Вакуумно-дуговые устройства и покрытия: Монография / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев.* – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
2. *Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД / С.А. Мубояджян, В.П. Лесников, В.П. Кузнецов // Екатеринбург. «Квист», 2008. – 208 с.*
3. К оценке эффективности нитридных покрытий для компрессорных лопаток газотурбинных двигателей / А.А. Копылов, В.А. Стяжкин, Ю.Г. Векслер, и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. № 2. 2002. Том 68. – С. 40-44.
4. Мубояджян С.А. Эрозионно-стойкие покрытия для лопаток компрессора ГТД / *Металлы*, № 3. 2009. – С. 3-20.
5. *Протезы зубные металлические с защитными покрытиями. ГОСТ Р 51058-97.* Москва. Госстандарт России. 1997. – 10 с.
6. Влияние остаточных напряжений в покрытиях TiN на удельные потери в анизотропной электротехнической стали / А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, К.В. Оскомов // *Электрические и магнитные свойства. Физика металлов и металловедение.* 2010. т. 109. № 2. – С. 120-129.
7. *Шулаев В.М., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Столбовой В.А. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов // Физическая инженерия поверхности. 2007. Т. 97. № 1-2. – С.94-97.*
8. Randhawa H. Cathodic arc plasma deposition technology // *Thin Solid Films.-1988.-Vol.167.-P.175-185.*
9. Хороших В.М. Капельная фаза эрозии катода стационарной вакуумной дуги // *Физическая инженерия поверхности.-2004, т.2, №4.-С.200-213.*
10. Егоров В.Д., Клубович В.В., Литвинов А.А. Фазовый состав плазмы, генерируемой стационарной вакуумной дугой // *Физика и химия обработки материалов.-1992.-№6.-С.69-74*
11. K. Miernik, J. Walkowicz. Spatial distribution of microdroplets generation in the cathode spots of vacuum arcs // *Surface and Coatings Technology.*2000, v.125, p.161-166.
12. Mubarak, E. Hamzah, M.R.M. Toff. Stude of macrodroples and growth mechanisms with without ion etshings on the propertion of TiN coatings deposited on HSS using cathodic arc vapour deposition technsque // *Materials Science and Engineering A.* 2008, v. 474, p. 236-242.
13. Macroparticles on titanium nitride thin films prepared by cathodic-arc plasma-based ion implantation and deposition. M. Kumagai, K. Yukimura, E. Kuze, T. Maruyama, M. Kohata, K. Numata, H.Saito, X. Ma.// *Surface and Coatings Technology.* 2003, v.169-170, p.401-404.
14. Boxman R.L., Goldsmith P.S. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: generation, transport and control // *Surf. Coat. Technol.* – 1992. Vol. 52. P. 39-50.