

Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук
(ИСЭ СО РАН)
Отдел образовательной деятельности

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
об основных результатах
научно-квалификационной работы на тему:
«Генерация объемной газометаллической плазмы низкого давления и её
применения для синтеза многослойных и градиентных покрытий»

Направление подготовки:
11.06.01 Электроника, радиотехника и системы связи

Профиль подготовки (специальность):
05.27.02 – вакуумная и плазменная электроника

Аспирант



Прокопенко Никита Андреевич

Научный руководитель:
Коваль Николай Николаевич
д.т.н., профессор,
г.н.с. ИСЭ СО РАН

Актуальность работы

Вакуумно-дуговое нанесение функциональных покрытий известно и исследуется с середины прошлого века [1]. Несмотря на богатую историю данный метод по-прежнему остаётся одним из самых перспективных способов упрочнения поверхности с помощью относительно тонких (десятки нанометров - десятки микрометров) износостойких покрытий. Этот метод отличается высокой производительностью, широким диапазоном рабочих параметров и экологической безопасностью [2, 3]. Основная проблема значительного повышения механических, трибологических и эксплуатационных свойств поверхности материалов и изделий, а также увеличения срока их службы состоит из нескольких научных задач. Это (1) генерация газометаллической плазмы дуговых разрядов низкого давления при объединении нескольких плазменных потоков разного типа, исследование ее параметров и состава, управление ее параметрами; 2) разработка метода вакуумно-дугового плазменного нанесения функциональных покрытий; 3) исследование структурных, прочностных и трибологических свойств синтезированных покрытий.

Архитектура защитных покрытий может быть различной: 1) однослойной, одинаковый элементный состав по всей толщине покрытия; 2) многослойной, чередующиеся слои различного элементного состава, толщина одного слоя $\sim 1-100$ нм; 3) градиентной, где концентрация одного элемента изменяется по толщине покрытия. Общая толщина покрытий составляет 1-5 мкм.

Под износостойкими упрочняющими покрытиями, в промышленности, чаще всего подразумевают нитриды переходных металлов, например TiN, CrN, ZrN и т.д. Эти покрытия хорошо себя зарекомендовали и активно применяются в промышленности. При этом ассортимент покрытия продолжает расти с увеличением сфер применения данной технологии.

Несмотря на широкое распространение вакуумно-дуговых покрытий, в классическом методе нанесения, а именно конденсации с ионной бомбардировкой, остаётся актуальной задача по разработке универсального метода получения нужного фазового состава в покрытиях, что в итоге определяет и их функциональные свойства.

Целью работы является изучение влияния плазменного ассистирования во время получения вакуумно-дуговых покрытий на состав, свойства и структуру функциональных многослойных и градиентных покрытий.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Исследованы параметры газоразрядной плазмы генерируемой плазмогенератором на основе несамостоятельного дугового разряда низкого давления с накаливаемым и полым катодом протяженной конструкции «ПИНК-П».
2. Исследованы параметры металлической плазмы генерируемой дуговыми испарителями с циркониевым, ниобиевым и молибденовым катодами.
3. Изучено взаимное влияние плазмогенераторов при совместной работе в едином вакуумном цикле.
4. Изучено влияние дополнительной ионизации газа на состав, свойства и структуру получаемых покрытий.
5. Разработаны оптимальные параметры для нанесения многослойных покрытий на основе нитридов циркония, ниобия и молибдена.

Методы исследования

Для исследования свойств, структуры и состава покрытий использовались следующие методики и оборудование. Толщина покрытий измерялась методом калотест (Calotest CAT-S-0000). Для измерения микротвердости применялись твердомер ПМТ-3 ($P_n=500$ мН); нанотвердости, модуля Юнга, степени упругой деформации – нанотвердомер NanoTest 100 ($P_n=30, 50, 100$ мН). Исследование структуры, фазового состояния и величины упругой деформации проводили методом рентгеноструктурного анализа на

дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Морфологию поверхности и структуру поперечных сколов изучали с помощью микровизора металлографического μ Vizo-MET-221 и сканирующих микроскопов Philips SEM-515 и Quanta 3D. Исследования износостойкости проводились методом шар на диск на приборе Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, France), с использованием шарика диаметром 6 мм из SiC. Параметр износа покрытия и профиль износа получались с помощью контактного профилометра (TRIBOtechnic, France).

Научные положения сформулированные на основе результатов исследования:

1. Разработан малоинерционный вакуумно-дуговой плазменно-ассистированный метод формирования многослойных покрытий типа металл/нитрид металла и градиентных по азоту нитридных покрытий с высокими механическими и трибологическими свойствами из газометаллической плазмы, генерируемой при одновременном горении самостоятельного дугового разряда с интегрально холодным катодом и несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым и полым катодами при постоянном давлении газовой смеси, за счет изменения параметров источника газовой плазмы.
2. Увеличение отношения плотностей токов газовых и металлических ионов (j_p/j_a) в диапазоне $0 \div 3$ позволяет увеличить концентрацию азота в MoN-покрытии в ≈ 2 раза, существенно повысить содержание нитридных фаз с практически полным исключением металлической фазы из состава покрытия, улучшить физико-механические и трибологические свойства MoN-покрытий.
3. Показано, что плавное увеличение тока дугового разряда с накаливаемым и полым катодами (0-140 А) приводит к синтезу градиентных по азоту

нитридных покрытий на основе Zr, Nb с многофазной нанокристаллической структурой, высокой твердостью (до 40 ГПа), повышенной степенью упругого восстановления (до 57 %).

4. Малоинерционный способ вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения позволяет формировать многослойные сверхтвердые (до 51 ГПа) покрытия (до 10 мкм) на основе Nb и его нитридов с толщиной слоя 10-100 нм с высокой износостойкостью (параметр износа $\approx 10^{-7} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$), повышенной степенью упругого восстановления (до 64 %).

Достоверность и обоснованность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью результатов, использованием надёжных методик измерения, использованием поверенного оборудования. Результаты приведённых исследований находятся в согласии со схожими данными других авторов.

Научная новизна

Для решения поставленных задач используются новые научные и методологические подходы конструирования и получения монослойных нитридных покрытий на основе металлов переходных групп (Zr, Nb, Mo) многослойных покрытий системы металл/керамика и покрытий с изменяющимся составом по толщине (градиентных), синтез которых проводился на автоматизированном ионно-плазменном оборудовании, снабженном оригинальными источниками газоразрядной плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом, электродуговым испарителем с электромагнитным фильтром капельной фракции с углом отклонения 120° и модернизированными электродуговыми испарителями для генерации металлической плазмы.

Практическая значимость

Результаты представленных исследований вносят вклад в изучение физики плазмы, взаимодействия плазмы с веществом, синтез многослойных и

градиентных функциональных покрытий. На основе полученных покрытий возможно осуществлять вакуумно-дуговое плазменно-ассистированное нанесение покрытий прогнозируемого состава и структуры на образцы и изделия из различных металлов и сплавов.

Исследования проводились в рамках проектов РФФИ 18-48-700016 р_а и РНФ 18-79-10111.

Апробация результатов работы

Материалы результатов работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

1. Международная конференция с элементами научной школы для молодёжи «СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ». 9-13 октября 2017 г., г.Томск.
2. 21-ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE MODIFICATION OF MATERIALS BY ION BEAMS, 25-30 August 2019, Tomsk.
3. 14я Международная конференция "Газоразрядная плазма и ее применения" (GDP 2019), 15-21 сентября 2019 г. в г. Томск.
4. 7-й международный конгресс «Потоки энергии и радиационные эффекты» (7th INTERNATIONAL CONGRESS ON ENERGY FLUXES AND RADIATION EFFECTS (EFRE-2020)), 14-26 сентября 2020г., г. Томск.
5. International conference “The Physics of Low Temperature Plasma“ PLTP, 2020, Kazan.
6. XII Международная научно-техническая конференция «НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА В ПРОЦЕССАХ НАНЕСЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ», 10-12 ноября 2020 г., г.Казань
7. 15-я Международная конференция «ПЛЁНКИ И ПОКРЫТИЯ - 2021», 18-20 мая 2021 г., Санкт-Петербург.

Личный вклад автора

Автор принимал активное участие в постановке всех экспериментов. Проводил все эксперименты изложенные в работе. Совместно руководителем проектов РФФИ 18-48-700016 p_a и РНФ 18-79-10111, Крысиной О.В. осуществлялась постановка задач для успешного выполнения проектов. Совместно с научным руководителем Ковалем Н.Н., Крысиной О.В. и Шугуровым В.В. проводился анализ, интерпретация и обсуждение полученных результатов, написание публикаций и подготовка научных докладов на конференции и конкурсы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Описание экспериментальной установки.

Эксперименты проводились в Лаборатории Плазменной Эмиссионной Электроники (ЛПЭЭ) ИСЭ СО РАН на вакуумной ионно-плазменной установке «КВИНТА» [4]. Генерация газо-металлической плазмы для формирования покрытий на основе Zr, Nb, Mo и их нитридов производилась при совместной работе нескольких плазменных источников разного типа: 1) источника газовой плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым и полым катодами протяженной конструкции «ПИНК-П»; 2) электродугового испарителя ДИ80 с циркониевым катодом (\varnothing 80 мм) и магнитной сепарацией плазменного потока от капельной фракции в криволинейном плазмоведе, с углом отклонения 120° ; 3) электродугового испарителя ДИ100 с ниобиевым и молибденовым катодом (\varnothing 100 мм) и улучшенной системой водоохлаждения задней поверхности катода. Для более детального изучения были проведены исследования параметров и состава генерируемой плазмы при независимой и совместной работе плазменных источников в разном сочетании. Материалами катодов выступали циркониевый сплав Э110 (Zr-1 вес.% Nb), ниобиевый сплав НБШ-00 (99,8 вес. % Nb) и молибден (марки МЧ). В качестве рабочего газа использовался аргон, азот и их смесь в разных пропорциях. На рис. 1 представлена упрощенная схема экспериментальной установки «КВИНТА», на

которой проводились все эксперименты по генерации плазмы, ее исследованию и напылению покрытий.

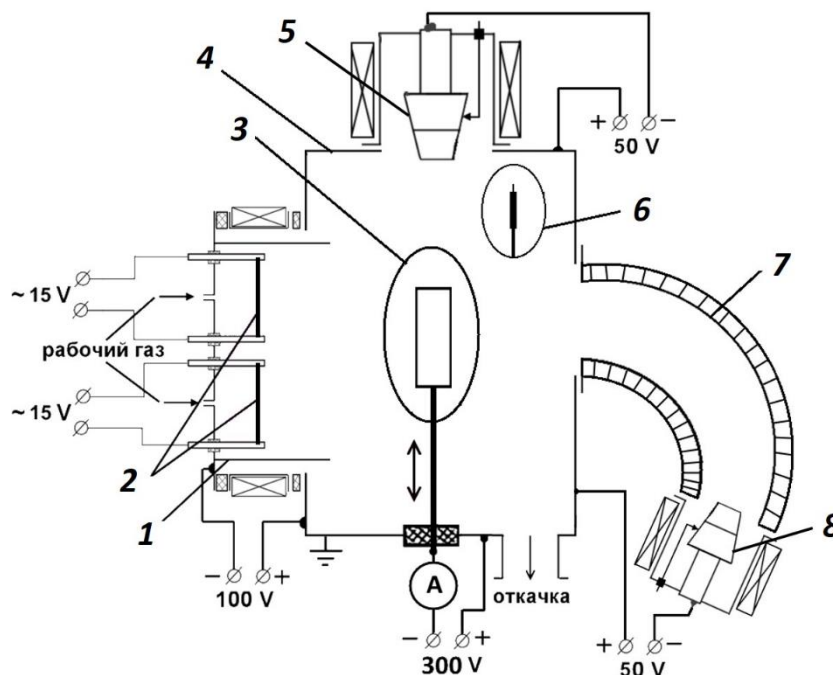
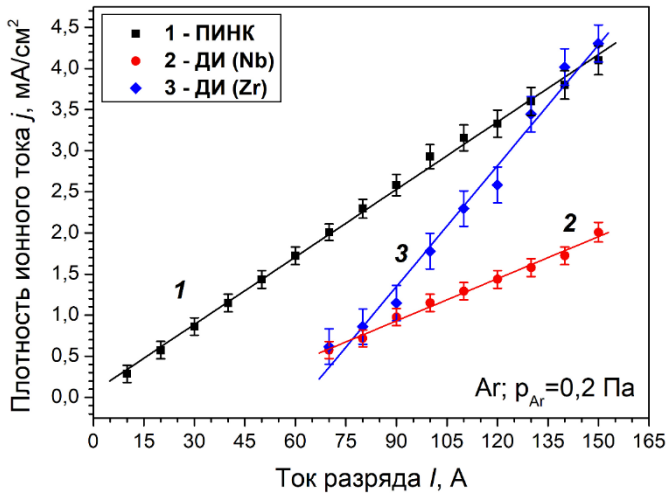


Рисунок 1. Упрощенная схема ионно-плазменной установки «КВИНТА» с системой диагностики: 1 – полый катод; 2 – накаливаемые катоды; 3 – цилиндрический коллектор; 4 – анод (стенки камеры); 5 – электродуговой испаритель ДИ100 с металлическими катодами из молибдена или ниобия; 6 – зонд Ленгмюра; 7 – корпус магнитного фильтра, 8 – электродуговой испаритель ДИ80 с металлическим катодом из циркония.

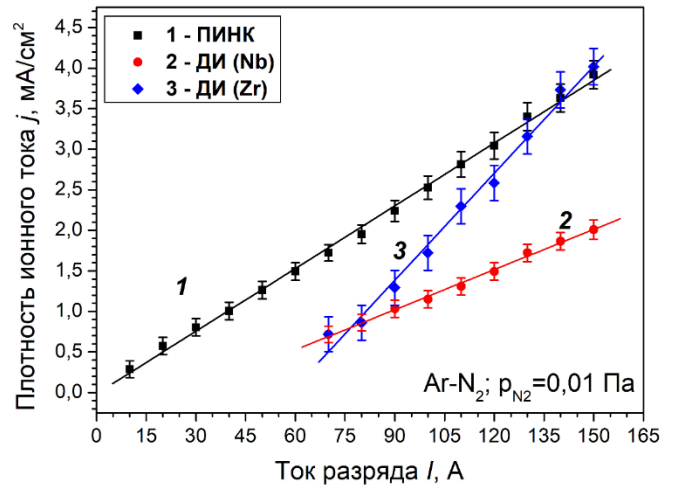
Измерение плотности ионного тока насыщения из плазмы.

Для измерения плотности ионного тока при независимой работе источников плазмы разной конструкции использовался цилиндрический коллектор из нержавеющей стали с относительно большой площадью ($S_k = 170 \text{ см}^2$). Коллектор располагался в центре рабочей камеры на расстоянии от выходной апертуры плазменных источников – 300 мм (рис. 1). Ионный ток на коллектор (I_k) фиксировался с помощью миллиамперметра. Плотность ионного тока насыщения из плазмы рассчитывалась по известной формуле $j = I_k/S_k$.

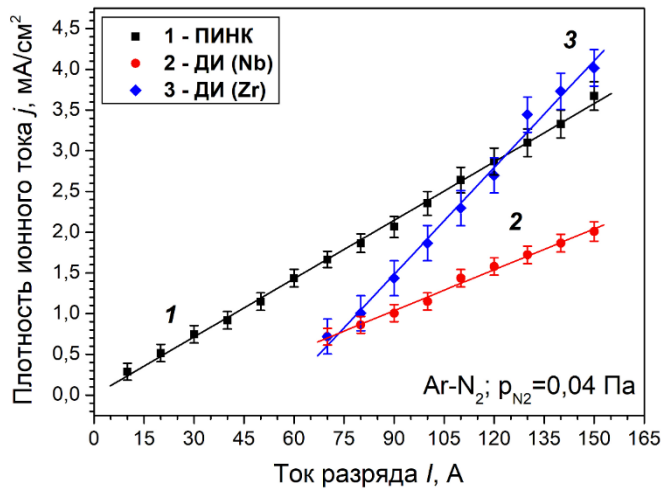
На рисунке 2 представлены зависимости плотности ионного тока на коллекторе для источников газовой («ПИНК-П») и металлической плазмы (ДИ80 с циркониевым катодом, ДИ100 с ниобиевым и молибденовым катодом) в разных газовых средах от тока дугового разряда.



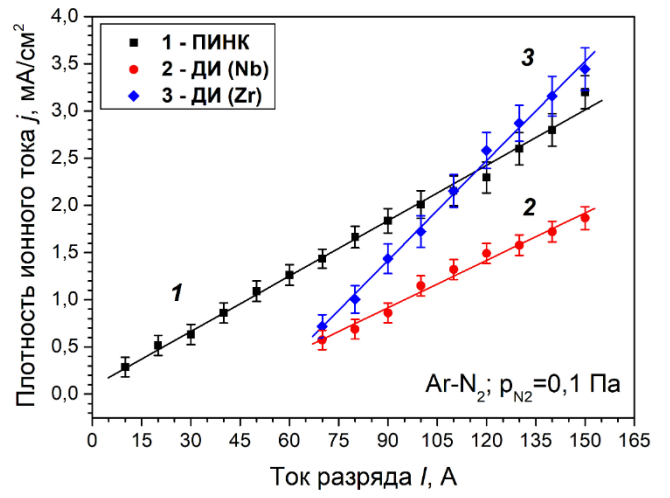
а



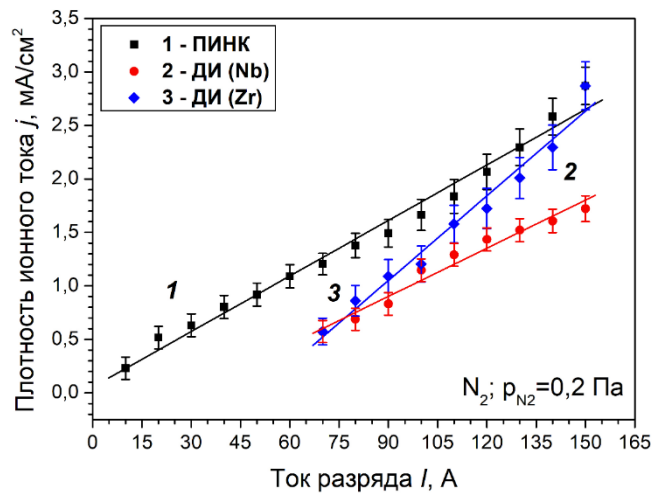
б



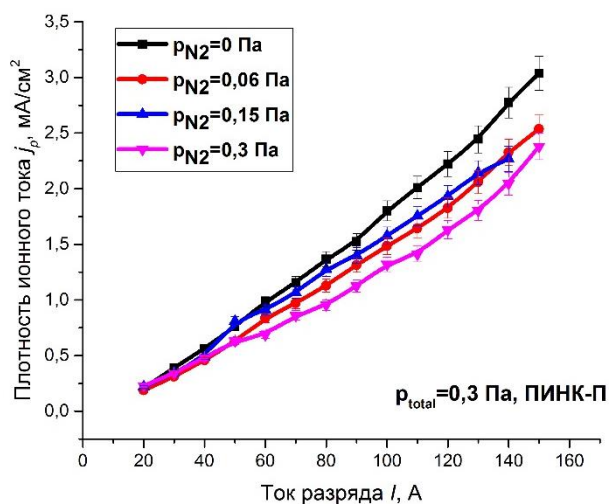
в



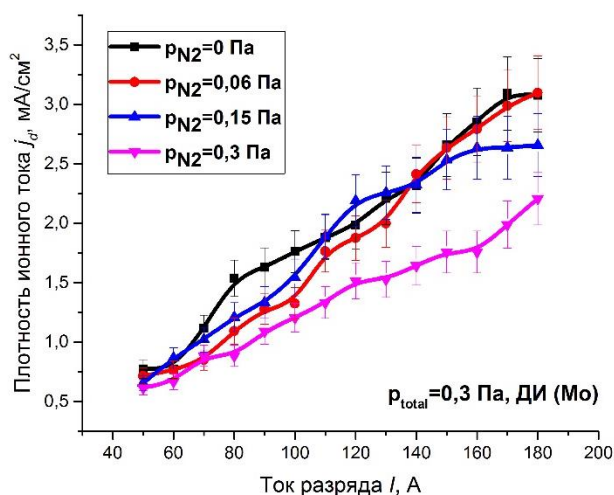
г



д



е



ж

Рисунок 2. Зависимости плотности ионного тока на коллекторе от тока дугового разряда для плазменного источника с накаливаемым и полым катодами, электродугового испарителя ДИ100 с ниобиевым или молибденовым катодом и электродугового испарителя ДИ80 с магнитной фильтрацией потока с циркониевым катодом для разных составов газовой смеси. Параметры: а-д) ПИНК, ДИ80 с Zr, ДИ100 с Nb, $p_{total}=0,2$ Па ; е-ж) ПИНК, ДИ100 с Nb, $p_{total}=0,3$ Па.

Зависимости для плазменных источников разной конструкции имеют линейный характер в пределах погрешности для выбранных условий экспериментов. Из рис. 2 видно, что отношение плотности ионного тока газовой и металлической составляющей газо-металлической плазмы j_p/j_d можно изменять в широком диапазоне, что будет использовано для синтеза многослойных и градиентных покрытий на основе Zr, Nb, Mo и их нитридов малоинерционным вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом.

Из полученных результатов измерений в стабильных режимах горения дуговых разрядов разного типа были выявлены значения токов, когда отношение плотности ионного тока газовой и металлической составляющей газо-металлической плазмы на основе Zr, Nb, Mo азота и аргона находятся в диапазонах $j_p/j_d = (0-2,0); (0-4,0); (0-1,5)$; соответственно для работы ДИ80 и «ПИНК-П»; ДИ100 и «ПИНК-П»; ДИ80, ДИ100 и «ПИНК-П» в среде аргона; $j_p/j_d = (0-2,3); (0-2,3); (0-1,1)$ в среде азота; для смеси Ar-N₂ они имеют промежуточные значения. Максимальное значение j_p/j_d ограничено предельными параметрами работы источников плазмы в выбранной конфигурации и действующими источниками питания

Исследование параметров (температура электронов, концентрация и потенциал плазмы, плавающий потенциал) газо-металлической плазмы.

Для исследования параметров низкотемпературной плазмы в зависимости от основных характеристик дуговых разрядов использован одиночный цилиндрический зонд Ленгмюра. Зонд был изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 0,8 мм и длиной $l = 11$ мм. С целью защиты от подпыления керамические изоляторы зонда закрывались металлическими экранами, находящимися под плавающим потенциалом. Зонд закреплялся через фланец, расположенный на верхней стенке камеры (рис. 1). Через ввод Вильсона зонд устанавливался в центре камеры в позиции оснастки на расстоянии 300 мм от выходной апертуры электродуговых испарителей ДИ80 и ДИ100 и источника газовой плазмы «ПИНК-П». Исследовалась газовая, металлическая и газо-металлическая плазма, генерируемая независимой работой плазменного источника «ПИНК-П», электродугового испарителя ДИ80 с магнитной фильтрацией плазменного потока от макрочастиц и циркониевым катодом, модернизированного электродугового испарителя ДИ100 с ниобиевым или молибденовым катодом и при их одновременном использовании в различных комбинациях. С помощью источника питания постоянного тока на зонд подавалось напряжение смещения в диапазоне от -300 В до $+300$ В. При каждом значении напряжения смещения в зависимости от полярности приложенного напряжения измерялся ток ионов или электронов. Для каждого режима снималась зондовая характеристика, по которой, исходя из общепринятой методики [5, 6], вычислялись необходимые параметры плазмы (потенциал и концентрация плазмы, температура электронов, плавающий потенциал). Стоит подчеркнуть, что для исследования параметров плазмы применялась автоматизированная система измерения зондовых характеристик [7], разработанная и изготовленная в ИСЭ СО РАН.

На рисунке 3 приведены зависимости концентрации потенциала газоразрядной плазмы (Ar и Ar-N_2 с парциальным давлением азота в диапазоне

($0 \div 0,99$) Па). При увеличении тока дугового разряда «ПИНК-П» и изменении напряжения его горения, происходит увеличение концентрации газоразрядной плазмы. Установлено, что с ростом тока разряда от 30 до 150 А концентрация и потенциал газовой плазмы растут линейно не зависимо от состава газовой смеси. Это приводит к увеличению плотности ионного тока на коллектор (подложку) (рис. 2). Средняя температура электронов для газовой плазмы составила 1,4 эВ; плавающий потенциал находится в диапазоне $-(3-8)$ В.

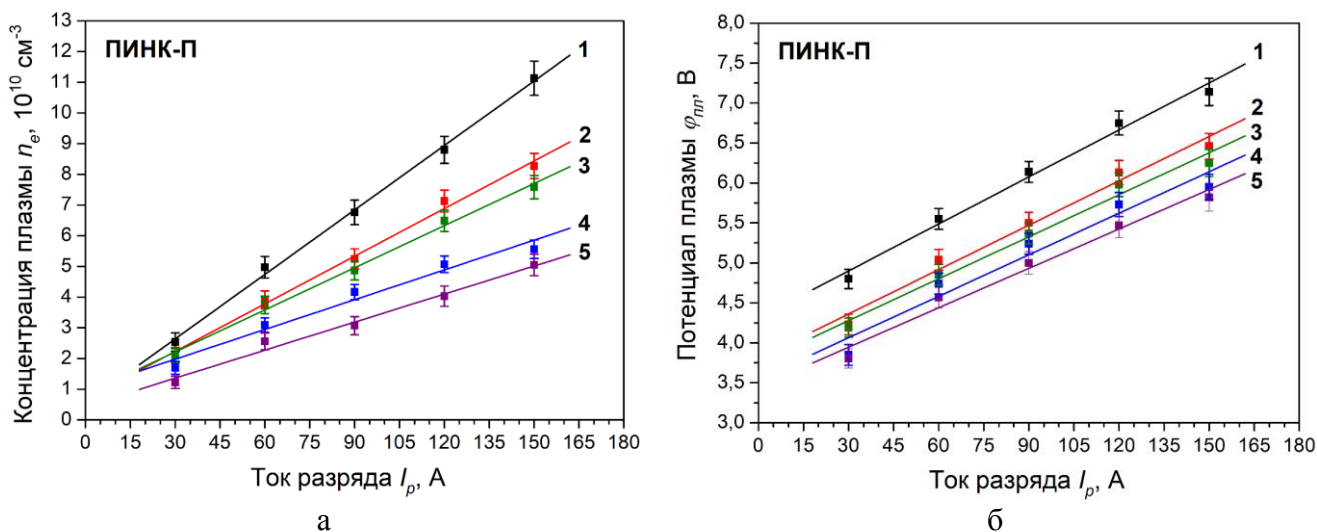


Рисунок 3. Зависимости концентрации (а) и потенциала (б) газовой плазмы, генерируемой источником газовой плазмы «ПИНК-П», от тока разряда в смеси Ar/N_2 при разном парциальном давлении азота: 1 – 0 Па; 2 – 0,01 Па; 3 – 0,04 Па; 4 – 0,1 Па; 5 – 0,99 Па. Общее давление рабочей смеси $p = 0,2$ Па.

Металлическая плазма, генерируемая при испарении циркониевого катода вакуумной дугой ($I_d = (100-150)$ А) с фильтрацией плазменного потока, имеет среднюю температуру электронов $T_e = 1,6$ эВ; плавающий потенциал $-(1,4-6,0)$ В; потенциал плазмы в пределах $\varphi_{пл} = (3,2-6,5)$ В и концентрацию плазмы в пределах 10^{10} cm^{-3} и линейно растёт (рис. 4) не зависимо от состава газовой смеси. При этом с увеличением тока разряда дугового испарителя ДИ80 и концентрации металлической (Zr) плазмы наблюдается линейный рост плотности ионного тока на коллектор (рис. 2).

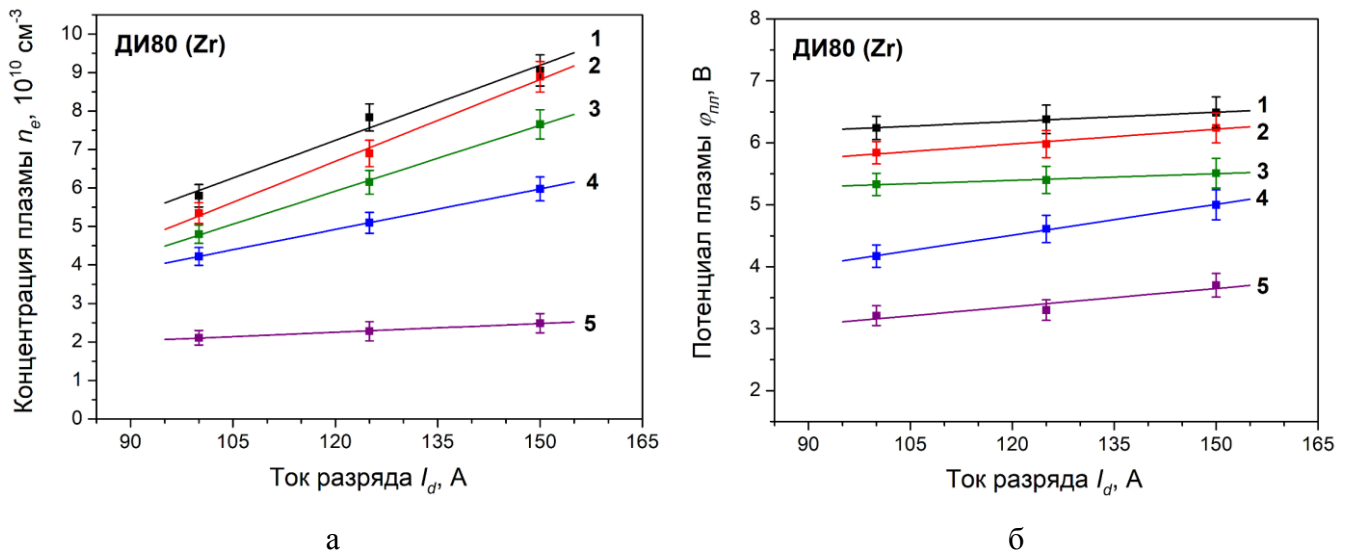
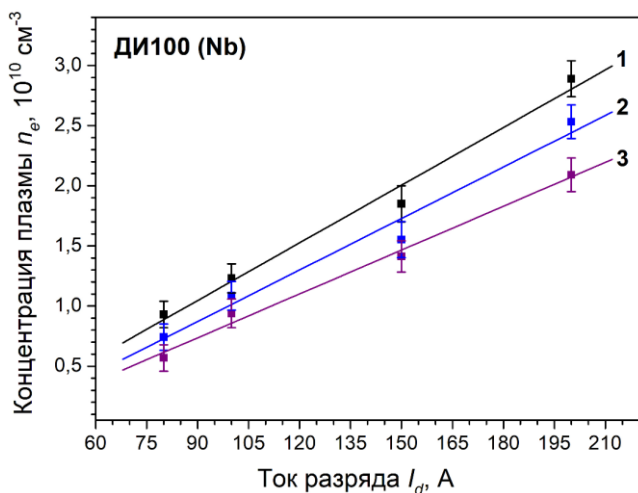


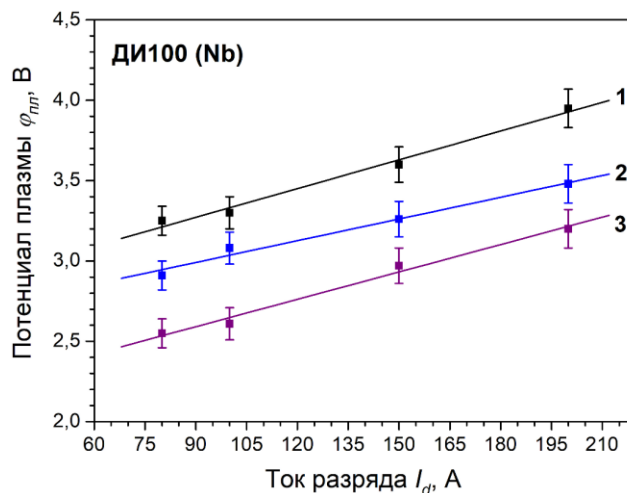
Рисунок 4. Зависимости концентрации (а) и потенциала (б) металлической плазмы, генерируемой электродуговым испарителем ДИ80 с циркониевым катодом и магнитной сепарацией потока от капельной фракции, от тока разряда в смеси Ag/N₂ при разном парциальном давлении азота: 1 – 0 Па; 2 – 0,01 Па; 3 – 0,04 Па; 4 – 0,1 Па; 5 – 0,99 Па. Общее давление рабочей смеси $p = 0,2 \text{ Па}$

Металлическая плазма, генерируемая при испарении ниобиевого катода вакуумной дугой ($I_d = (80-200) \text{ А}$) с помощью электродугового испарителя ДИ100 имеет среднюю температуру электронов $T_e = 1,3 \text{ эВ}$; плавающий потенциал $-(1,1-11,6) \text{ В}$; потенциал плазмы в пределах $\varphi_{пл} = (2,6-4,0) \text{ В}$ и концентрацию плазмы в пределах $0,7 \cdot 10^{10}$ до $2,9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, в зависимости от состава газовой среды. Полученные зависимости приведены на рисунке 5.

Металлическая плазма, генерируемая при испарении молибденового катода вакуумной дугой ($I_d = 60-180 \text{ А}$) обладает температурой электронов $T_e = 1,0-1,2 \text{ эВ}$; потенциалом плазмы в пределах $\varphi_{пл} = 3,1-5,4 \text{ В}$ и концентрацией плазмы $n_e = (0,9-5,2) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$; в зависимости от состава газовой смеси и тока дугевого разряда рисунок 6.



а



б

Рисунок 5. Зависимости концентрации (а) и потенциала (б) металлической плазмы, генерируемой электродуговым испарителем ДИ100 с ниобиевым катодом, от тока разряда в смеси Ar/N₂ при разном парциальном давлении азота: 1 – 0 Па; 2 – 0,1 Па; 3 – 0,99 Па. Общее давление рабочей смеси $p = 0,2$ Па

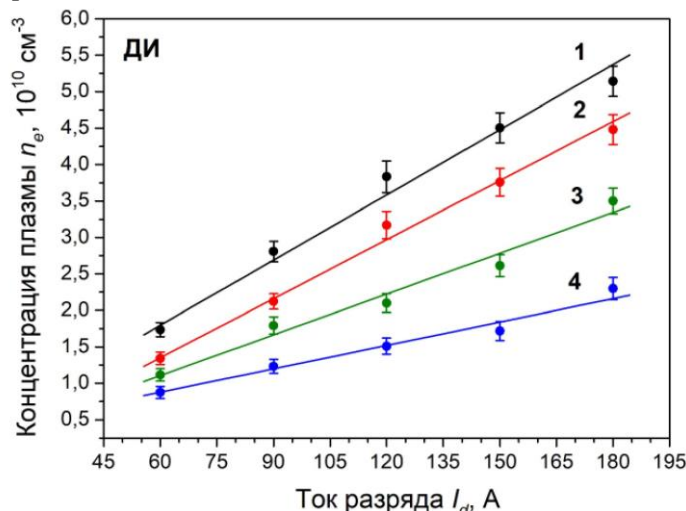


Рисунок 6. Зависимость концентрации металлической плазмы, генерируемой электродуговым испарителем ДИ100 с молибденовым катодом, от тока разряда в смеси Ar/N₂ при разном парциальном давлении азота: 1 – 0 Па; 2 – 0,06 Па; 3 – 0,15 Па; 4 – 0,3 Па. Общее давление рабочей смеси $p = 0,3$ Па

При одновременной работе электродугового испарителя ДИ100 с молибденовым катодом и источника газовой плазмы «ПИНК-П» в объеме рабочей камеры в области расположения подложек формируется газометаллическая плазма, из которой происходит конденсация покрытия в режиме плазменного ассистирования. По этой причине ток дугowego испарителя оставался неизменным $I_{Mo} = 90$ А, изменялся лишь ток разряда газовой плазмы. Температура электронов находилась в диапазоне от 0,9 до 1,4 эВ, плавающий потенциал – $-(2,5-3,5)$ В. Наблюдаются линейные зависимости потенциала и

концентрации плазмы (рис 7) от тока дугового разряда «ПИНК-П» при постоянном токе электродугового испарителя ДИ100 $I_{Mo} = 90$ А. Представленные на рисунке 7 значения соответствуют сумме концентраций газовой плазмы при определенном токе разряда «ПИНК-П» и металлической плазмы без работы источника газовой плазмы. Однако, наблюдается некоторое расхождение при больших токах разряда источника газовой плазмы «ПИНК-П» (120-150) А и постоянном токе электродугового испарителя 90 А, что может быть связано с перегревом изоляторов зонда и ростом их проводимости при общем токе разряда > 200 А или с взаимным влиянием дуговых разрядов на формирование их катодных слоев и ионизацию.

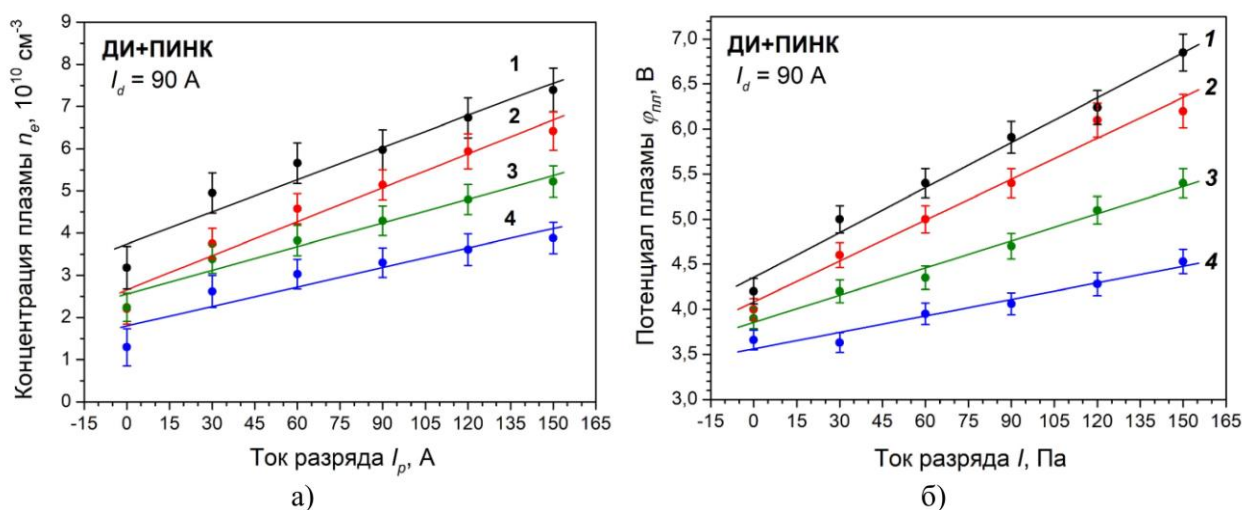


Рисунок 7. Зависимости концентрации (а) и потенциала (б) газо-металлической плазмы, генерируемой электродуговым испарителем ДИ100 с молибденовым катодом и источником газовой плазмы «ПИНК-П», от тока разряда «ПИНК-П» в смеси Ar/N₂ при парциальном давлении азота : 1 – 0 Па; 2 – 0,06 Па; 3 – 0,15 Па; 4 – 0,3 Па. Общее давление рабочей смеси $p = 0,3$ Па; $I_{Nb} = 90$ А.

При одновременной работе электродугового испарителя ДИ100, с постоянным током разряда $I_{Nb} = 100$ А, и источника газовой плазмы «ПИНК-П» температура электронов газо-металлической плазмы в газовой среде Ar-N₂ при $p_{N_2} = 0,1$ Па находилась в диапазоне от 1,1 до 1,5 эВ, плавающий потенциал – (2,5-3,5) В в зависимости от тока источника газовой плазмы «ПИНК-П». На рисунке 8 показаны линейные зависимости потенциала и концентрации плазмы от тока дугового разряда «ПИНК-П» при постоянном токе электродугового испарителя ДИ100 $I_{Nb} = 100$ А. Потенциал плазмы возрастает в смеси Ar/N₂ при

парциальном давлении азота 0,1 Па с 3,9 до 6,2 В, концентрация газо-металлической плазмы увеличивается при росте тока разряда «ПИНК-П» от $2,5 \cdot 10^{10}$ до $6,7 \cdot 10^{10}$ см⁻³.

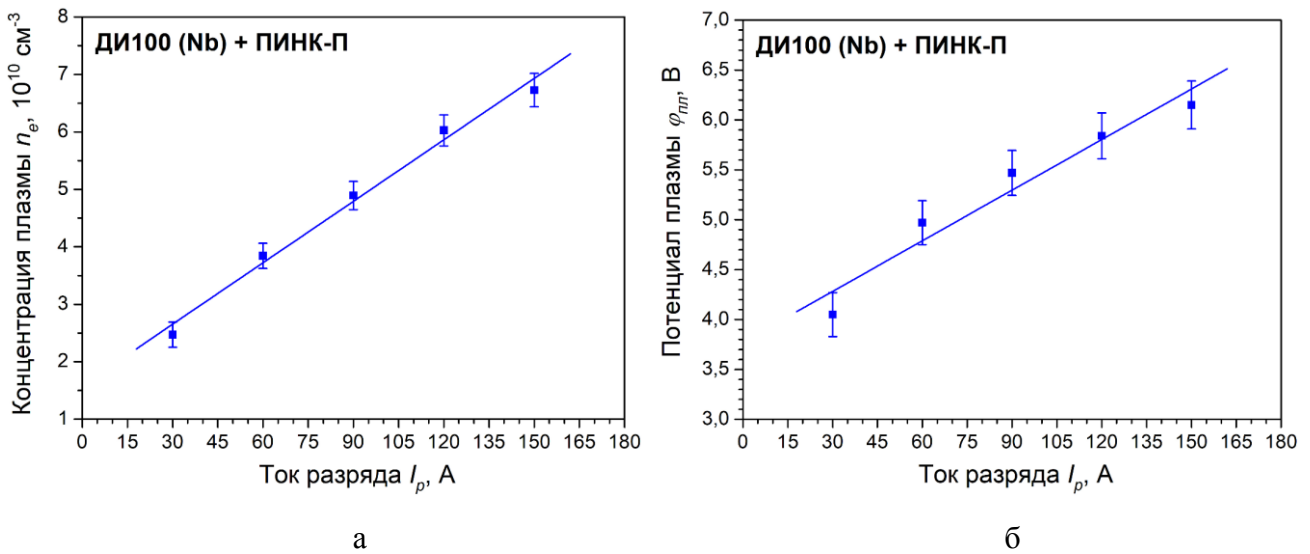


Рисунок 8. Зависимости концентрации (а) и потенциала (б) газо-металлической плазмы, генерируемой электродуговым испарителем ДИ100 с ниобиевым катодом и источником газовой плазмы «ПИНК-П», от тока разряда «ПИНК-П» в смеси Ar/N₂ при парциальном давлении азота 0,1 Па. Общее давление рабочей смеси $p = 0,2$ Па; $I_{Nb} = 100$ А

На рисунке 9 показаны зависимости концентрации и потенциала газо-металлической плазмы от тока разряда «ПИНК-П» при одновременной работе электродугового испарителя ДИ80 с циркониевым катодом и криволинейным магнитным фильтром, постоянном токе дугового разряда $I_{Zr} = 125$ А, и источника газовой плазмы «ПИНК-П». Температура электронов газо-металлической плазмы в газовой среде Ar-N₂ при парциальном давлении азота 0,01 и 0,1 Па находилась в диапазоне от 1,4 до 1,9 эВ, плавающий потенциал – (1,8-3,7) В в зависимости от тока источника газовой плазмы «ПИНК-П» и состава газовой смеси. Наблюдаются линейные зависимости потенциала и концентрации плазмы от тока дугового разряда «ПИНК-П».

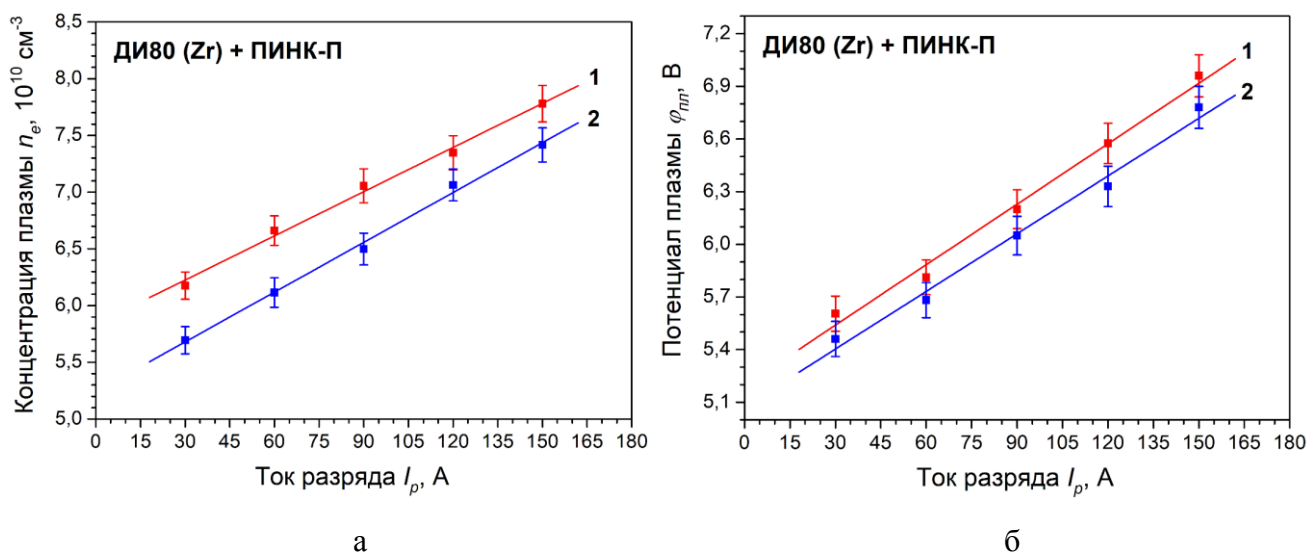


Рисунок 9. Зависимости концентрации (а) и потенциала (б) газо-металлической плазмы, генерируемой электродуговым испарителем ДИ80 с циркониевым катодом и магнитной сепарацией потока от капельной фракции и источником газовой плазмы «ПИНК-П», от тока разряда «ПИНК-П» в смеси Ar/N₂ при разном парциальном давлении азота: 1 – 0,01 Па; 2 – 0,1 Па. Общее давление рабочей смеси $p = 0,2$ Па; $I_{Zr} = 125$ А

При одновременной работе электродугового испарителя ДИ80 с циркониевым катодом и криволинейным магнитным фильтром, электродугового испарителя ДИ100 с ниобиевым катодом и источника газовой плазмы «ПИНК-П» в объеме рабочей камеры формируется плотная газо-металлическая плазма. Измерения проводились при постоянном токе разряда дуговых испарителей, ДИ80 $I_{Zr} = 125$ А и ДИ100 $I_{Nb} = 100$ А, изменялся ток разряда источника газовой плазмы «ПИНК-П», в газовой среде Ar-N₂ при парциальном давлении азота 0,1 и общем давлении газовой смеси 0,2 Па (рис. 10). Температура электронов газо-металлической плазмы такого состава находилась в диапазоне от 1,3 до 1,6 эВ, плавающий потенциал – (4,4-6,9) В в зависимости от тока разряда источника газовой плазмы «ПИНК-П» и состава газовой смеси. Наблюдаются линейные зависимости потенциала и концентрации плазмы от тока дугового разряда «ПИНК-П» при фиксированных токах электродугового испарителя ДИ80 $I_{Zr} = 125$ А и ДИ100 $I_{Nb} = 100$ А. Потенциал плазмы возрастает в смеси Ar/N₂ при парциальном давлении азота 0,1 Па – с 4,7 до 6,5 В при увеличении тока дугового разряда «ПИНК-П» с 30 до 150 А. Концентрация газо-металлической плазмы при постоянных давлении

и токах дуговых испарителей увеличивается при росте тока разряда «ПИНК-П» от $7,5 \cdot 10^{10}$ до $8,9 \cdot 10^{10}$ см^{-3} при парциальном давлении азота 0,1 Па.

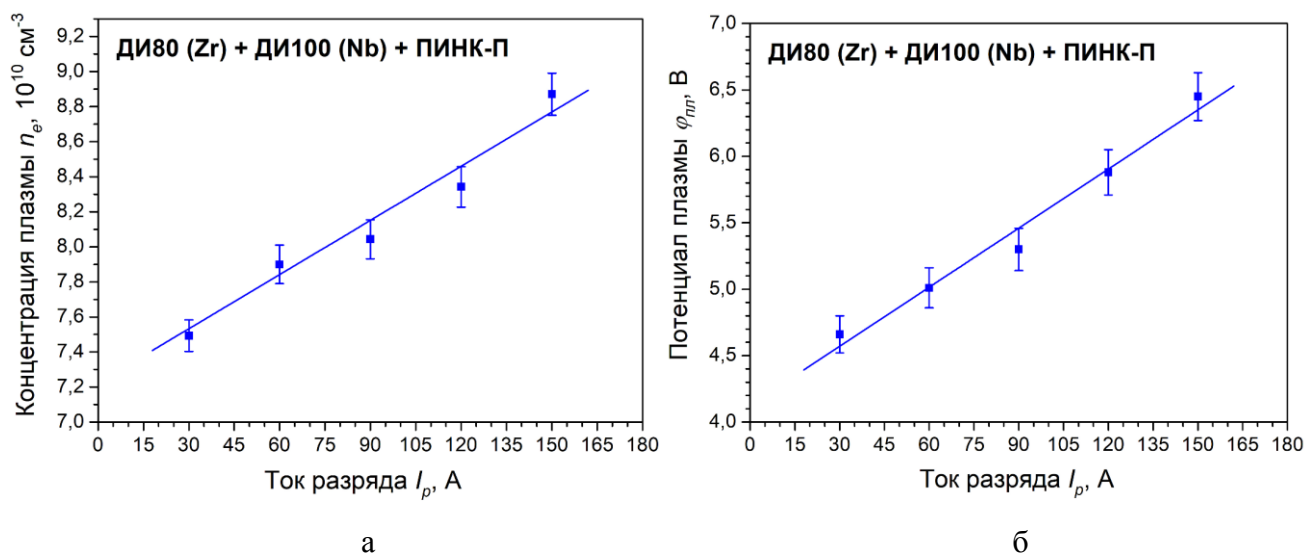


Рисунок 10. Зависимости концентрации (а) и потенциала (б) газо-металлической плазмы, генерируемой электродуговым испарителем ДИ80 с циркониевым катодом и магнитной сепарацией потока от капельной фракции, электродуговым испарителем ДИ100 с ниобиевым катодом и источником газовой плазмы «ПИНК-П», от тока разряда «ПИНК-П» в смеси Ar/N_2 при парциальном давлении азота 0,1 Па. Общее давление рабочей смеси $p = 0,2$ Па; $I_{\text{Nb}} = 100$ А; $I_{\text{Zr}} = 125$ А

Установлено, что увеличение тока разряда «ПИНК-П» при постоянном давлении рабочего газа приводит к возрастанию концентрации плазмы. В случае одновременной работы источника(ов) металлической и газовой плазмы рост тока разряда «ПИНК-П» при постоянном токе разряда испарителя приводит к аналогичному росту концентрации смешанной газо-металлической плазмы. Эти значения соответствуют сумме концентраций газовой плазмы при определенном токе разряда «ПИНК-П», металлической плазмы без работы источника газовой плазмы. Однако, наблюдается некоторое расхождение при больших токах разряда источника газовой плазмы «ПИНК-П» (120-150) А, что связано с взаимным влиянием дуговых разрядов на формирование их катодных слоев и ионизацию. Эти факты свидетельствует о том, что изменением тока разряда «ПИНК-П» (при постоянном давлении азотосодержащей среды) при осаждении нитридных покрытий можно легко регулировать плотность тока ионов рабочего газа на подложку, тем самым меняя стехиометрию растущего

покрытия на основе Zr, Nb, Mo и их нитридов без изменения расхода рабочего газа и токов разряда электродуговых испарителей.

Исследование зарядового и элементного состава газо-металлической плазмы спектрометрическим методом

Для определения зарядового и элементного состава газовой, металлической и газо-металлической плазмы, генерируемой независимой и совместной работой плазменных источников разного типа, использовался спектрометрический метод. Съемка оптических спектров излучения плазмы проводилась с помощью спектрометра HR 4000 фирмы Ocean Optics. Характеристики спектрометра представлены в таблице 1. Излучение плазмы в центральной области вакуумной камеры (область расположения подложек) фиксировалось через кварцевое окно, расположенное на верхнем фланце установки.

Таблица 1. Характеристики спектрометра HR 4000

Характеристика	Значение
Детектор	3648 - элементная линейчатая кремниевая матрица ПЗС
Диапазон длин волн	№1 – (200-1100) нм, №2 – (350-425) нм, №3 – (250-350) нм
Оптическое разрешение	№1 – 0,75 нм длины на полувысоте линии, №2 – 0,03 нм длины на полувысоте линии, №3 – 0,03 нм длины на полувысоте линии
Входная апертура	прорезь длиной 5 мкм
Время интегрирования	непрерывное – от 4 мс до 20 с; режим затвора – от 10 мкс до 4 мс

Съемка велась в трех диапазонах длин волн. В широком диапазоне (№1, табл. 1) из-за относительно низкого разрешения (0,75 нм), большого количества наблюдаемых спектральных линий и высокой интенсивности линий излучения от газовой составляющей газо-металлической плазмы не удалось корректно интерпретировать и разделить линии металлических и газовых атомов и ионов. Основной цикл исследований по качественному исследованию состава плазмы, генерируемой дугowymi разрядами, проводился в двух более узких диапазонах (№2, №3) с высоким разрешением (0,03 нм). Идентификация спектральных линий в выбранном диапазоне длин волн велась по справочным данным из общепризнанных источников [8-10].

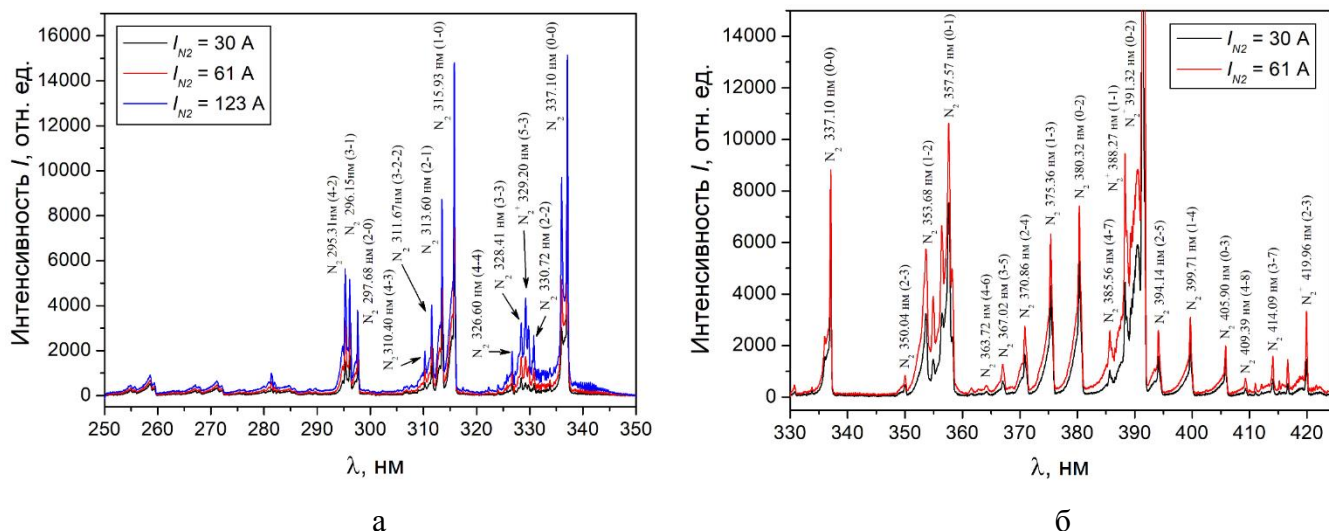


Рисунок 11. Оптический спектр излучения газоразрядной плазмы, генерируемой плазменным источником «ПИНК-П», в диапазонах длин волн (250-350) нм (а) и (330-425) нм (б). Параметры: газ – N₂, p = 0,2 Па, I_p = (30÷123) А.

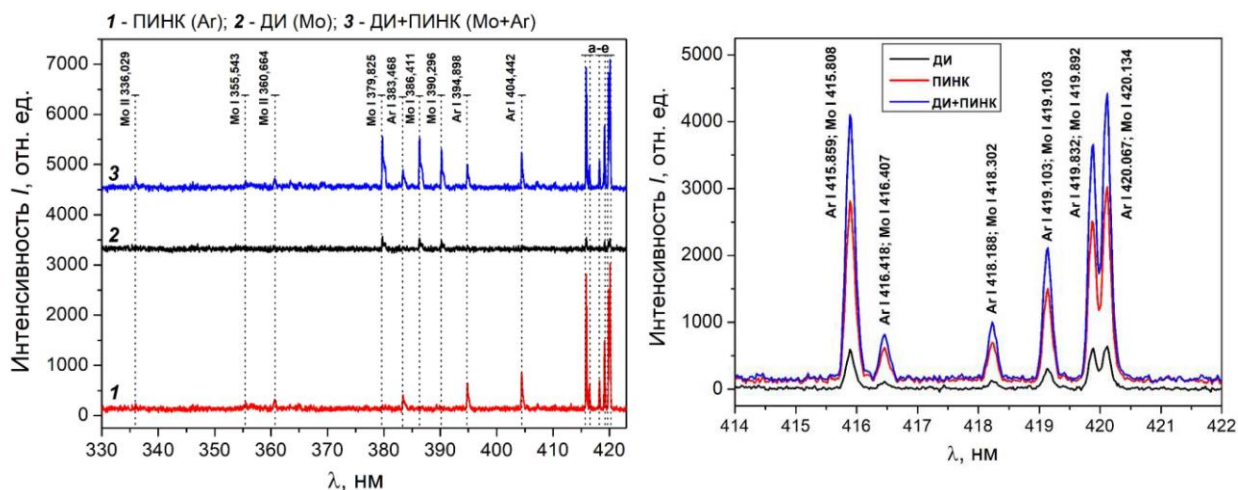


Рисунок 12. Оптический спектр излучения газовой (1), металлической (2) и газо-металлической (3) плазмы дуговых разрядов низкого давления, генерируемой плазменным источником «ПИНК», электродуговым испарителем с молибденовым катодом и их совместной работой, соответственно, в диапазоне длин волн (330-425) нм (а) и (414-422) нм (б). Параметры: газ – Ar, p = 0,3 Па, I_d = 90 А, I_p = 90 А. На рис. 4.1, а буквами а-е обозначены пики, расшифрованные на рис. 4.1, б.

Выявлено, что в азотосодержащей плазме, генерируемой источником газоразрядной плазмы «ПИНК-П», содержатся молекулы азота и молекулярные ионы азота (рис. 11), причем при увеличении тока дугового разряда «ПИНК-П» ионная составляющая значительно увеличивается.

В составе газо-металлической плазмы, генерируемой с помощью электродугового испарителя ДИ80 с циркониевым катодом, наблюдаются следующие компоненты: нейтральные атомы циркония (Zr I) и ниобия (Nb I), однозарядные ионы циркония (Zr II) и ниобия (Nb II), двухзарядные (Zr III) и

трехзарядные (Zr IV) ионы циркония, не исключено наличие трехзарядных (Nb IV) ионов ниобия. Также присутствуют атомы, одно- и двухзарядные ионы аргона (Ar I, Ar II, Ar III), который использовали в качестве газовой среды. В данном разряде присутствуют в основном одно- и двухзарядные ионы циркония. По литературным данным [11-12] средний заряд ионов циркония в металлической плазме, генерируемой вакуумной дугой, составляет 2,2.

При формировании газо-металлической плазмы с помощью электродугового испарителя ДИ100 с ниобиевым катодом, спектрометрическим методом обнаружены следующие компоненты: нейтральные атомы, одно-, двух-, трехзарядные ионы ниобия (Nb I, Nb II, Nb III, Nb IV). Самые интенсивные линии принадлежат ионам ниобия с зарядом 1 и 2. Из литературных источников [11] известно, что средний заряд ионов ниобия в дуговой плазме составляет 2,1.

В диапазоне длин волн (250-351) нм с высокой точностью были идентифицированы спектральные линии атомов и однозарядных ионов молибдена (рис. 12). В выбранных диапазонах в азотосодержащей среде все спектральные линии атомов и ионов молибдена, зафиксированные в аргоне, повторяются.

Из литературы известно [11], что молибденовая плазма, генерируемая дуговым разрядом с катодным пятном, содержит нейтральные атомы, одно-, двух-, трех- и четырехкратно ионизованные атомы молибдена со средним зарядом 2,0.

При одновременной работе плазменных источников разного типа (рис 12) зафиксировано повторение спектральных линий спектра 1 и спектра 2. Причем наблюдается увеличение интенсивности спектральных линий атомов и ионов молибдена; интенсивность спектральных линий атомов и ионов аргона остается на исходном уровне. Увеличение интенсивности спектральных линий молибдена связано с более стабильным горением дугового разряда на молибденовом катоде при дополнительной ионизации газа с помощью

источника газовой плазмы «ПИНК». Аналогичная картина наблюдается при совместной работе дуговых испарителей с циркониевым и ниобиевым катодами.

Изучение влияния плазменного ассистирования на состав и свойства получаемых покрытий.

Широко известны методы влияния на фазовый и элементный состав покрытий полученных вакуумно-дуговым методом с помощью изменения состава и давления газовой смеси. Но данный метод является инерционным и не подходит для нанесения многослойных и градиентных покрытий с регулируемым составом.

В данной работе используется оригинальный малоинерционный метод регулировки стехиометрии покрытий при их нанесении вакуумно-дуговым испарением с плазменным ассистированием. Суть метода заключается в повышении ионизации газа, а следовательно и азота, посредством увеличения тока разряда газоразрядной плазмы. За счёт увеличения ионизации газа повышается вероятность его взаимодействия с металлическими ионами при синтезе покрытий на подложке.

Был синтезирован ряд различных по составу покрытий с различной степенью ионизации газа. Увеличивалось отношение плотностей ионного тока газовой и металлической составляющей плазмы. Для этого образцы обрабатывались по следующему режиму:

- 1) После полировки образцы мылись в ультразвуковой ванне с бензином;
- 2) Располагались в центре камеры на вращающейся оснастке (3 об/мин);
- 3) Откачивались до предельного давления $1 \cdot 10^{-2}$ Па;
- 4) Далее производилась очистка и нагрев в аргоновой плазме до $T=400^{\circ}\text{C}$;
- 5) Активация поверхности металлическими ионами при напряжении смещения 990 В;
- 6) Нанесение подслоя из металла толщиной до 500 нм;
- 7) Нанесение нитридного покрытия толщиной 4-5 мкм.

Из результатов предыдущих исследований выявлено, что в качестве газовой среды для формирования покрытий на основе Zr, Nb и их нитридов вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием рационально использовать смесь Ar-N₂ с соотношением не ниже, чем 1/1, при общем давлении 0,2 Па.

Согласно результатам представленным в таблице 2 показано, что увеличение отношения плотностей ионного тока газовой и металлической составляющей плазмы приводит к увеличению концентрации азота в нитридном покрытии на основе Zr, Nb.

Таблица 2. Элементный состав ZrN и ZrNbN покрытий в зависимости от соотношения плотности ионного тока газовой и металлической составляющей газо-металлической плазмы j_p/j_d .

Вид покрытия	j_p/j_d	C_{Zr} , вес. %	C_{Nb} , вес. %	C_N , вес. %	C_{Zr} , ат. %	C_{Nb} , ат. %	C_N , ат. %
ZrN	0	78,60	-	21,40	36,06	-	63,94
	0,25	75,34	-	24,66	32,01	-	67,99
	0,5	74,51	-	25,49	31,01	-	68,99
	1	72,80	-	27,20	29,12	-	70,88
ZrNbN	0	68,05	17,72	14,23	28,20	09,77	52,03
	0,7	41,30	41,01	17,70	20,98	20,46	58,56

Таблица 3. Свойства ZrN и ZrNbN покрытий, полученных при разных j_p/j_d вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом.

Вид покрытия	j_p/j_d	R_a , мкм	R_z , мкм	$HV_{0,03}$, ГПа	E , ГПа	W	μ_{cp}	$V, 10^{-5}$, мм ³ /Н·м
ZrN	0	0,0350	0,291	30,5	385,3	0,34	0,39	0,22
	0,25	0,0312	0,298	30,3	582,1	0,28	0,39	0,23
	0,5	0,0320	0,253	28,2	513,2	0,28	0,44	2,60
	1	0,0280	0,302	29,8	399,4	0,33	0,62	1,97
ZrNbN	0	0,0317	0,364	39,4	434,3	0,41	0,43	0,94
	0,7	0,0600	0,520	41,6	410,4	0,42	0,41	0,77

При изменении концентрации азота изменяются основные свойства покрытий (табл. 3). При увеличении доли ионов азота в газо-металлической плазме шероховатость покрытий ZrN, синтезированных при работе ДИ80 и «ПИНК-П», практически не изменяется, при этом плотность ионного тока на подложку возрастает с 2,6 до 5,1 мА/см². Для покрытий ZrNbN среднеарифметическое отклонение профиля (R_a) и высота неровностей профиля по десяти точкам (R_z) при увеличении j_p/j_d с 0 до 0,7 увеличивается в 1,9 и 1,4

раза, соответственно, при этом плотность ионного тока на подложку возрастает с 4,5 до 7,0 мА/см², соответственно. Нанотвердость для обоих видов покрытий изменяется в пределах 2 единиц. Динамика изменения значений модуля Юнга, степени упругой деформации при увеличении j_p/j_d также не проглядывается. В выбранном диапазоне j_p/j_d выделены режимы, когда сформированное покрытие обладает хорошей износостойкостью. Это наблюдается для покрытия ZrN с $j_p/j_d = 0,25$ и для покрытия ZrNbN с $j_p/j_d = 0,7$. Параметр износа для них составляет $\sim 10^{-6}$ мм³/Н·м.

ZrN покрытие, синтезированное в режиме плазменного ассистирования при $j_p/j_d = 1$, формируется из столбиков с поперечными размерами (17-33) нм. Они в свою очередь имеют субструктуру и состоят из кристаллитов со средним размером $d = (2-6)$ нм. Результаты по фазовому составу, полученные ПЭМ, подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа: основной фазой в покрытии является ZrN с кубической кристаллической решеткой.

Показана возможность синтеза однослойных ZrNbN покрытий с высокой твердостью (до 41,6 ГПа), которые переходят в класс сверхтвердых покрытий, и высокой износостойкостью вакуумно-дуговым методом в условиях магнитной фильтрации плазменного потока от капельной фракции и плазменного ассистирования. Оптимизация режимов осаждения позволила достигнуть следующих характеристик покрытий: низкой шероховатости ($R_a = 0,03$ мкм), высокой твердости ($HV_{0,03}$ до 41,6 ГПа), относительно низкого коэффициента трения (μ до 0,39), высокой износостойкости (V до $2,2 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м), хорошей степени упругого восстановления (до 0,42). Покрытия, синтезированные в оптимальных режимах, состоят из кристаллитов ZrN с кубической кристаллической решеткой и имеют текстуру [111], с размерами (2-6) нм, которые объединяются в столбики с поперечными размерами (17-33) нм.

Эксперименты с нитридом молибдена проводились при фиксированном давлении рабочей газовой смеси ($p_{total}=0.3$ Па; $p_{N_2}=0.06$ Па;) и фиксированном токе дугового испарителя ($I_{Mo} = 90$ А), изменялся только ток разряда газовой

плазмы плазмогенератора «ПИНК-П». При этом реализовывалось соотношение ионного тока газовой и металлической составляющей в пределах от 0 до 3 ($j_p/j_d = 1/3$) с шагом 1. Это привело к существенному увеличению концентрации азота в получаемом покрытии. Так при увеличении j_p/j_d в 3 раза концентрация азота в покрытии увеличивается более, чем в 2 раза (табл. 4). При переходе от режима без к режиму с плазменным ассистированием нанотвердость MoN-покрытия увеличилась в 1,1-1,3 раза; Максимальное увеличение наблюдается при $j_p/j_d = 3$ ($HV_{0,03} \approx 36$ ГПа). Хотя, стоит отметить, что модуль Юнга увеличился до ≈ 480 ГПа у всех покрытий, осажденных в каждом из выбранных режимов с плазменным ассистированием. Степень упругого восстановления осталась на одном уровне ($\approx 50\%$). Коэффициент трения MoN-покрытий изменяется незначительно и находится в диапазоне 0,40-0,52 (табл. 4, №1-4). Износостойкость покрытий при переходе к режимам с плазменным ассистированием (№2-4) увеличилась в 1,5-2,4 раза по сравнению с покрытиями, осажденными в режиме №1. Лучшая износостойкость наблюдается у покрытий, осажденных при больших значениях плотности тока газовых ионов (режимы №3 и №4). Таким образом, покрытия на основе молибдена и его нитридов толщиной ≈ 4 мкм, напыленные вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием (режимы №2-4), проявляют лучшие физико-механические и трибологические свойства по сравнению с покрытиями, синтезированными в аналогичных условиях без дополнительной ионизации газовой смеси (режим №1).

Таблица 4. Элементный состав и свойства покрытий MoN ($h = 4$ мкм), полученных вакуумно-дуговым методом в зависимости от параметров режима плазменного ассистирования ($p_{N_2} = 0,06$ Па; $p = 0,3$ Па).

№	j_p/j_d	C_{Mo} , вес. %	C_N , вес. %	C_{Mo} , ат. %	C_N , ат. %	$HV_{0,03}$, ГПа	E , ГПа	W , %	R_a , мкм	R_z , мкм	μ	$V, \cdot 10^{-7}$ мм ³ Н м ⁻¹
1	0/1	96,46	03,54	81,38	18,62	28,2	386	49	0,058	0,560	0,52	4,96
2	1/1	94,48	05,52	72,14	27,86	31,2	489	44	0,048	0,393	0,40	2,31
3	2/1	93,11	06,89	68,47	31,53	35,5	482	52	0,045	0,450	0,50	3,26
4	3/1	91,80	08,20	62,20	37,80	35,8	478	48	0,046	0,470	0,49	2,08

Результаты рентгеноструктурного анализа показали (Табл. 5, рис. 13), что покрытия на основе молибдена и его нитридов, осажденные вакуумно-дуговым методом без плазменного ассистирования (№1), в основном содержат кристаллиты Мо с ОЦК-кристаллической решеткой (> 56 вес.%). Так как рентгеноструктурный анализ проводили на MoN-покрытиях толщиной 4 мкм, синтезированных на образцах из сплава ВК-8, то на рентгенограммах также наблюдаются рефлексы карбида вольфрама (табл. 5)

№	j_g/j_m	Обнаруженные фазы	Содержание фазы, вес%
1	0/1	Mo	56.7
		β -Mo ₂ N	40.0
		γ -Mo ₂ N	2.3
2	1/1	β -Mo ₂ N	3.2
		γ -Mo ₂ N	96.8
3	2/1	β -Mo ₂ N	46.2
		γ -Mo ₂ N	49.6
		δ -MoN	4.2
4	3/1	β -Mo ₂ N	31.1
		γ -Mo ₂ N	1.5
		δ -MoN	67.2

Таблица 5. Результаты рентгеноструктурного анализа для покрытий на основе Мо и его нитридов, полученные в разных режимах плазменного ассистирования вакуумно-дуговым методом

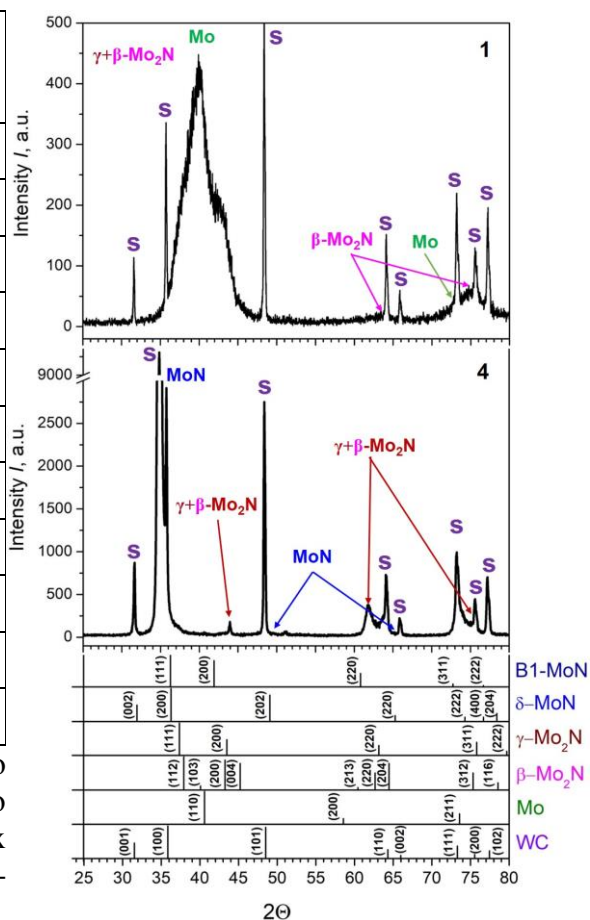


Рисунок 13. Участки рентгенограмм для покрытий на основе Мо и его нитридов, и штрих-диаграммы обнаруженных фаз.

При переходе к MoN-покрытиям, осажденным по режимам с плазменным ассистированием, на рентгенограммах исчезают рефлексы от молибдена (№ 2-4, рис. 13, табл. 5). И чем выше плотность газовой плазмы относительно металлической, тем выше содержание фазы δ -MoN.

Получение многослойных покрытий

Для выявления необходимых режимов получения многослойного покрытия системы металл/керамика (Nb/NbN) сначала были синтезированы и исследованы однослойные покрытия толщиной ≈ 3 мкм, соответствующие каждому из двух чередующихся слоев в многослойном покрытии. Результаты исследований элементного состава однослойных покрытий методом микрорентгеноспектрального анализа приведены в табл.6.

Таблица 6. Элементный состав покрытий на основе Nb и NbN, полученных вакуумно-дуговым методом в разных режимах плазменного ассистирования.

p_{N_2} , Па	I_p , А	j_p/j_d	C_{Nb} , вес. %	C_N , вес. %	C_{Nb} , ат. %	C_N , ат. %
0.01	0	0	92.2	7.8	64.4	35.6
	130	2.6	84.4	15.6	45.3	54.7

Как видно из результатов экспериментов увеличение плотности тока газовых ионов приводит к увеличению концентрации азота в покрытии в 1,5 раза.

Далее было разработано и синтезировано многослойное многофазное Nb/NbN-покрытие. Нанесение велось в смеси Ar-N₂ при парциальном давлении азота $p_{N_2} = 0.01$ Па и общем давлении газовой смеси $p = 0.2$ Па. Переход от металлического к нитриднему слою осуществлялся автоматически при увеличении тока разряда источника газовой плазмы от 0 А до 130 А. Ток разряда электродугового испарителя с Nb-катодом был равен 100 А и оставался неизменным в течение всего процесса напыления.

В режимах с плазменным ассистированием было получено несколько видов Nb/NbN-покрытий с общим количеством слоев 50 и 500, с толщиной каждого слоя 100 нм и 10 нм, соответственно. Также были получены многослойные покрытия данной системы со 100-нанометровыми слоями с разной общей толщиной: 1, 5 и 10 мкм.

Для сравнения перспективности разработанного малоинерционного способа вакуумно-дугового плазменно-ассистированного метода осаждения Nb/NbN-покрытия были получены также традиционным методом при переходе с инертного газа Ar на азотосодержащую среду с парциальным давлением азота

0.01 Па и 0.1 Па. У последних двух видов покрытий общая толщина составила ≈ 5 мкм, толщина каждого слоя 100 нм.

На изображениях сферических шлифов (рис. 14) видно, что все 4 вида покрытий имеют многослойную структуру и требуемую толщину 5-5.5 мкм. Количество слоев в покрытиях, составляло 50 и 500 для а, в и б, г, соответственно.

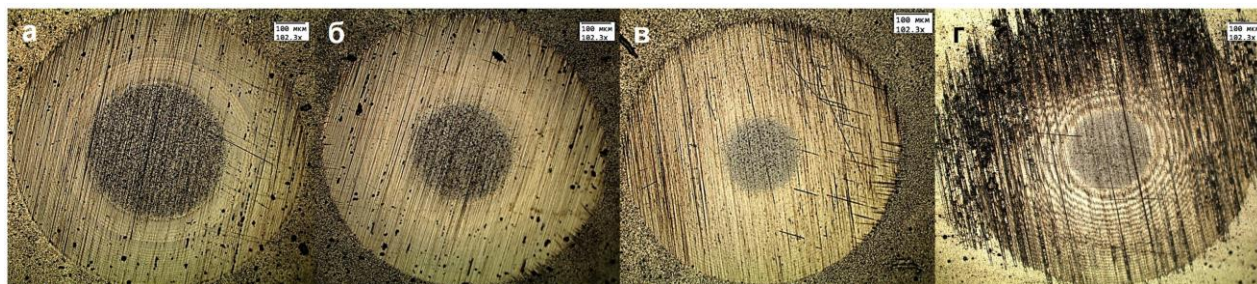


Рисунок 14. Изображение сферического шлифа после проведения Калотеста для многослойных покрытий Nb/NbN, полученных в режиме с плазменным ассистированием (а, б) с количеством слоев 50 (а), 500 (б), соответственно, и традиционным переключением газов (в, г), где нитридный слой осаждался в газовой смеси Ag-N₂ с парциальным давлением азота 0.01 Па (в) и 0.1 Па (г).

РЭМ-изображения поперечных сколов (рис. 15) подтверждают многослойную структуру Nb/NbN и толщину, определенную методом Калотест.

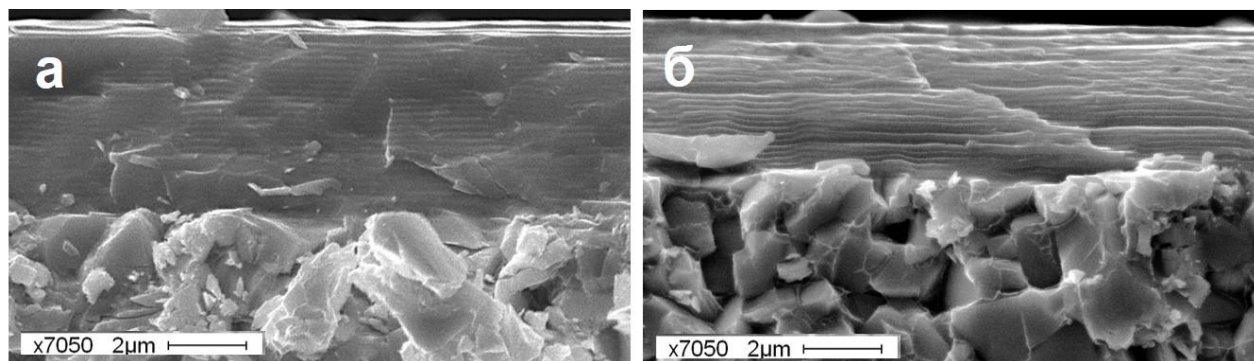


Рисунок 15. РЭМ-изображения сколов многослойного покрытия Nb/NbN с количеством слоев 50, полученных в режиме с плазменным ассистированием (а) и в традиционном режиме на подложке из сплава ВК-8.

Методом наноиндентации было выявлено (табл. 7), что покрытия, синтезированные при переходе с режима без на режим с плазменным ассистированием при постоянном парциальном давлении азота, обладают сверхтвёрдостью. Для покрытия с толщиной каждого слоя 10 нм она равна ≈ 47 ГПа при нагрузке 30 мН, для толщины слоя 100 нм – ≈ 52 ГПа. По мере

увеличения нагрузки до 100 мН значения твердости уменьшаются до 43 и 45, соответственно. Модуль Юнга относительно высокий до 509 ГПа и до 525 ГПа для 500 и 50-слойного Nb/NbN-покрытия, соответственно, однако индекс пластичности при этом H/E равен 0.1 для обоих случаев. Степень упругого восстановления достигает 66%, что является хорошим показателем прочностных характеристик сверхтвердых покрытий. Стоит отметить, что коэффициент трения данной системы ≈ 0.5 . Наблюдается низкий параметр износа $(5.3-5.5) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$, что говорит о высокой износостойкости сформированных покрытий.

Абсолютно другая картина наблюдается для многослойных покрытий, полученных традиционным переходом с аргона на азотосодержащую среду при переходе от металлического к керамическому слою. Для обоих значений парциального давления азота при осаждении нитридного слоя наблюдается твердость в 1.8 и в 2.3 раза ниже, чем для покрытий, полученных в режимах с плазменным ассистированием, для парциального давления азота 0.01 и 0.1 Па при осаждении нитридного слоя, соответственно. Стоит отметить, что у последних двух покрытий модуль Юнга не превышает 280 ГПа, а степень упругого восстановления находится на уровне 50%. Также наблюдается низкая износостойкость, параметр износа у Nb/NbN-покрытий, полученных переходом газа, на 2 порядка выше, чем у покрытий, полученных в режимах с плазменным ассистированием. Коэффициент трения у всех покрытий данной системы равен ≈ 0.5 .

Результаты исследований полученных методом рентгеноструктурного анализа показаны в таблице 8. Для покрытия Nb/NbN, синтезированного в режиме с плазменным ассистированием, основной фазой является NbN (около 42 об.%), Nb₂N (около 52 об.%), объемная доля чистого Nb составляет около 6 об.%. Это говорит о том, что в составе нитридного слоя имеется небольшая доля нитридов с нехваткой азота, в то время, как в металлическом слое присутствуют нитридные фазы ниобия с соотношением Nb/N=2/1.

Таблица 7. Свойства многослойных покрытий Nb/NbN с разным количеством слоев: 50 и 500, полученных вакуумно-дуговым методом в режимах с плазменным ассистированием и без.

Режим, р _{N2} нитр. слой, Па	h, нм	P _n , мН	HV, ГПа	E, ГПа	W, %	μ	V _v · 10 ⁻⁶ мм ³ Н ⁻¹ м ⁻¹
плазменное ассистирование, 0.01	10	30	46.7	508.5	64	0.47	0.555
		50	45.3	467.7	63		
		100	43.3	444.0	63		
	100	30	51.5	525.1	66	0.53	0.533
		50	46.5	462.3	60		
		100	45.2	469.5	63		
смена газов, 0.01	100	30	29.2	284.4	64	0.48	59.15
		50	23.7	262.9	54		
		100	21.5	255.3	50		
смена газов, 0.1	100	30	22.5	279.7	52	0.47	62.38
		50	21.9	274.6	52		
		100	21.6	279.9	51		

В многослойных покрытиях, полученных сменой газов, основной фазой является металлический Nb и Nb₂N, содержание фазы NbN очень низкое (до ≈5 об.%) (табл. 8). Низкие характеристики, такие, как твердость и износостойкость, можно объяснить именно низким содержанием нитрида ниобия с соотношением ниобия к азоту 1/1 (табл. 7).

Таблица 8. Результаты рентгеноструктурного анализа для покрытий Nb/NbN, сформированных на твердосплавной подложке из ВК-8.

Режим, р _{N2} нитр. слой, Па	Обнаруженные фазы, тип кристаллической решетки	Содержание фаз, об. %
плазменное ассистирование, 0.01	NbN, кубическая	41.7
	Nb, кубическая	5.5
	Nb ₂ N, гексагональная	52.8
смена газов, 0.01	NbN, кубическая	4.2
	Nb, кубическая	47.8
	Nb ₂ N, гексагональная	47.4
смена газов, 0.1	NbN, кубическая	5.4
	Nb, кубическая	36.5
	Nb ₂ N, гексагональная	57.1

По результатам ПЭМ-анализа сформированные Nb/NbN-покрытия имеют многослойную структуру с толщиной каждого слоя 90-110 нм. Синтезированные многослойные покрытия имеют столбчатую структуру, высота столбиков легко различима в пределах каждого слоя по ПЭМ-изображениям, снятым в темном поле (рис. 1б, в, г); она изменяется в пределах

85-105 нм; поперечные размеры столбиков находятся в пределах 6-47 нм. Столбики в свою очередь состоят из наноразмерных кристаллитов. Размеры кристаллитов NbN равны 3.3-7.9 нм (рис. 16 в,г), размеры кристаллитов Nb – 3.3-7.1 нм (рис. 16 б), размеры кристаллитов Nb₂N – 3.3-9.9 нм (рис. 16 г).

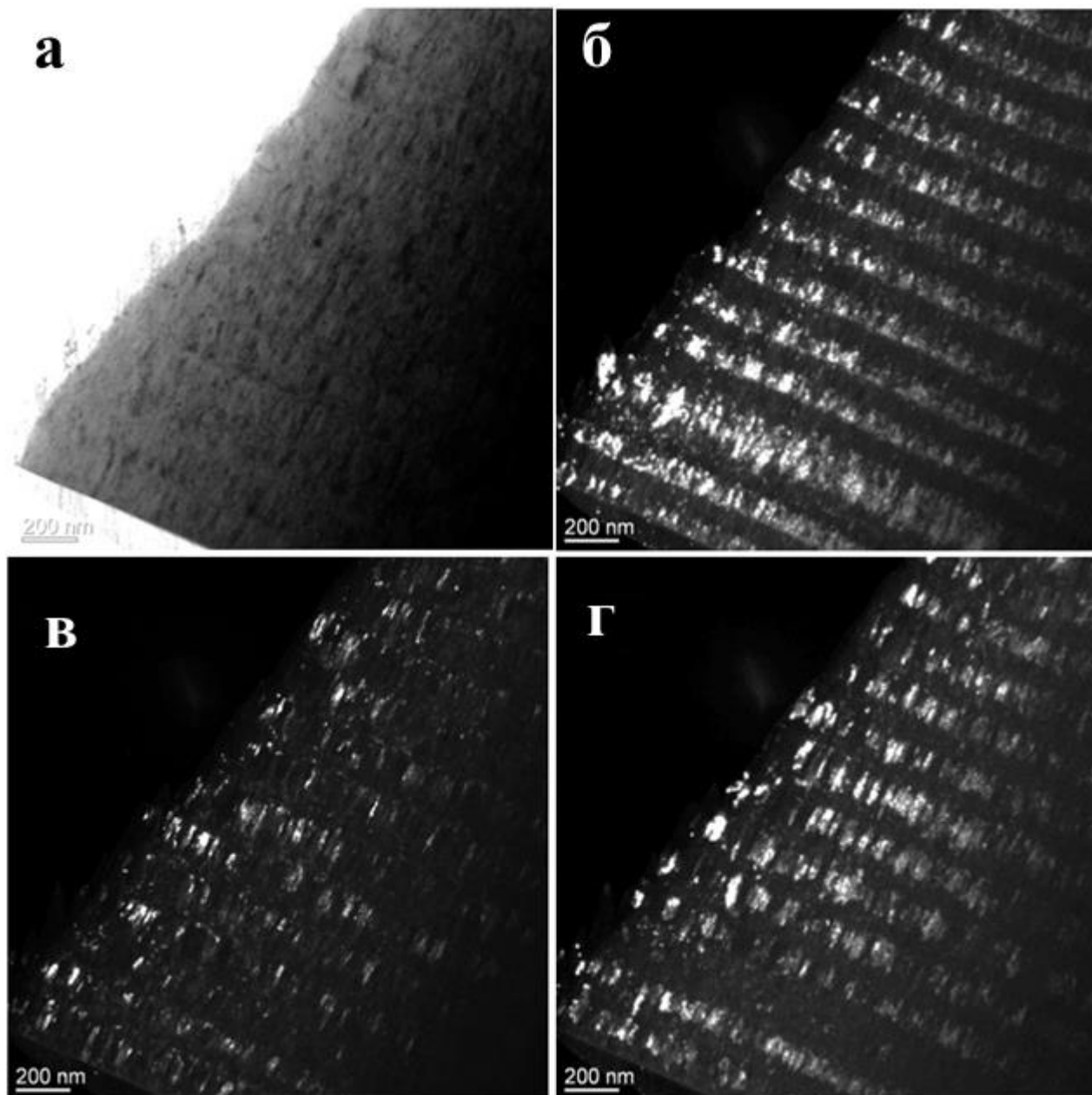


Рисунок 16. ПЭМ-изображение структуры многослойного покрытия Nb/NbN: а, – светлое поле; б, в, г –темные поля.

Для выявления зависимости общей толщины многослойного покрытия на их трибологические свойства было проведено осаждение Nb/NbN-покрытия, продемонстрировавшего наилучшую твердость и износ (режим с плазменным ассистированием), толщиной 1 мкм и 10 мкм. Было установлено, что покрытия

Nb/NbN другой толщины обладают аналогичными триботехническими характеристиками в пределах погрешности, как и у покрытия толщиной 5 мкм: коэффициент трения 0.5, параметр износа $\sim 10^{-7}$ мм³Н⁻¹м⁻¹.

Получение покрытий с градиентом концентрации азота по толщине

Разработано ZrNbN-покрытие с градиентом концентрации азота по толщине. Формирование покрытий данной системы проводилось с фиксированными токами источников металлической плазмы: $I_{Zr} = 150$ А, $I_{Nb} = 100$ А, ток разряда плазменного источника с накаливаемым и полым катодом изменялся так, чтобы отношение j_p/j_d изменялось в пределах (0÷0,7) со средней скоростью роста покрытия в пределах 70÷110 нм/мин. Изменение тока разряда источника газовой плазмы происходило ступенчато, т.е. каждые 4 мин ток разряда автоматически увеличивался на 10 А (от 0 до 140 А). Общая толщина покрытий составила 5-7 мкм.

Сформированные градиентные по азоту ZrNbN-покрытия обладают (табл. 9) сверхтвёрдостью (≥ 40 ГПа), индексом пластичности $H/E = 0,09$, относительно невысокими модулем Юнга, шероховатостью и коэффициентом трения. Однако, при выбранных условиях трения параметр износа относительно высокий, что не дает основания рекомендовать данный вид покрытия, как износостойкую систему для защитных функций деталей и изделий.

Таблица 9. Элементный состав и свойства покрытий на основе ZrNbN, полученных при разных параметрах плазменного ассистирования

j_p/j_d	C_{Zr} , ат.%	C_{Nb} , ат.%	C_N , ат.%	$HV_{0,03}$, ГПа	E , ГПа	W , %	R_a , мкм	R_z , мкм	μ	$V_s \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
0	38,20	09,77	52,03	39,4	434,3	57	0,032	0,364	0,425	9,44
0,7	34,98	08,46	56,56	41,6	410,4	62	0,060	0,520	0,407	7,73
0→ 0,7	36,31	09,47	54,22	40,1	466,1	57	0,053	0,447	0,426	12,38

Фазовый состав покрытия по результатам рентгеноструктурного анализа следующий: ZrN с кубической кристаллической решеткой (45 вес.%), NbN с гексагональной кристаллической решеткой (24,5 вес.%), Zr_{0,5}Nb_{0,5}N с кубической кристаллической решеткой (1,9 вес.%), остальное – рефлексы от подложки, WC с гексагональной кристаллической решеткой (28,6 вес.%).

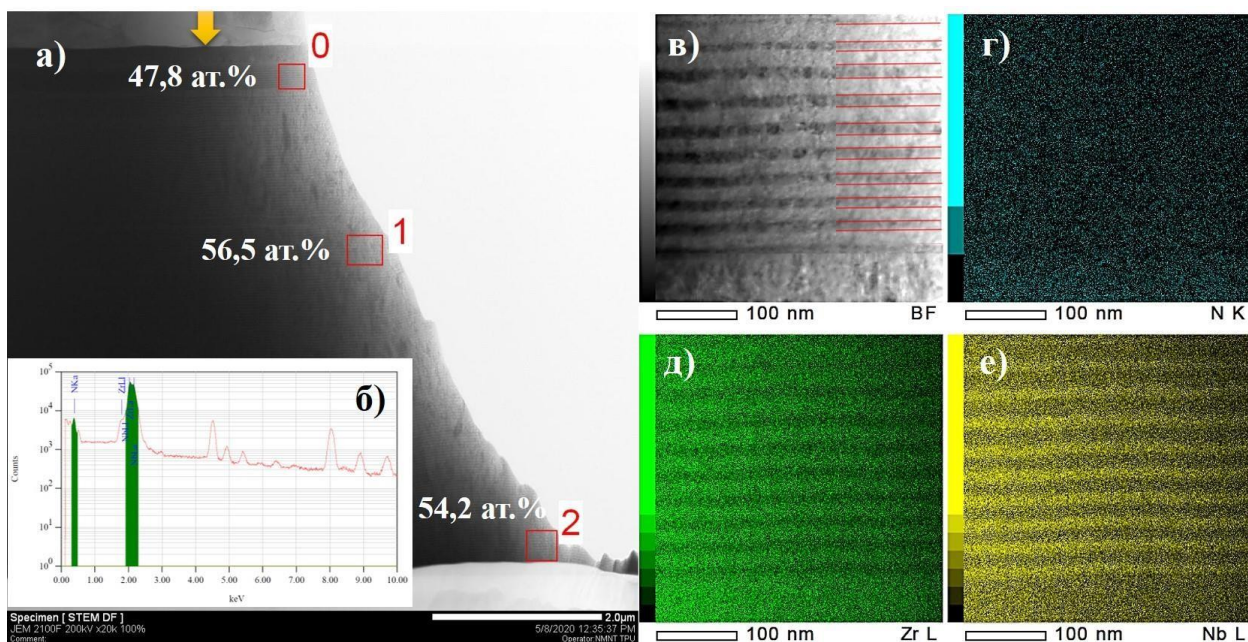


Рисунок 17. STEM-изображения участка градиентного (по азоту) покрытия ZrNbN (а, в); энергетический спектр, полученный с участка фольги области «0»; изображения (г, д, е), полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов N, Zr и Nb, соответственно. Стрелкой указана граница покрытия с подложкой.

Более детально элементный и фазовый состав, а также структура покрытия, были исследованы методами ПЭМ. Из изображений, полученных ПЭМ в сканирующем режиме, было определено, что покрытие имеет слоистую структуру со средней толщиной слоя 14-23 нм (рис. 17). Подтверждено наличие слоев, обогащенных цирконием и ниобием. Такая структура связана с особенностями напылительной системы: 1) электродуговые испарители с Zr и Nb катодами располагаются на противоположных стенках камеры; 2) образцы закреплены на одной из сторон подложкодержателя; т.е. в процессе роста покрытия существует ситуация, когда экранируется поток циркониевой или ниобиевой плазмы на образцы. Вследствие этого, покрытие имеет слоистую структуру и состоит из чередующихся нанослоев с большей концентрацией ниобия или циркония. Область «0» располагается на расстоянии 0,3 мкм от границы с подложкой, область «1» - на расстоянии 4 мкм от верхней границы покрытия, область «2» - на расстоянии 0,4 мкм от верхней границы. Толщина слоев, обогащенных цирконием составляет (18,5-22,9) нм, обогащенных ниобием – (13,6-16,3) нм. Нет четко выраженной зависимости толщины слоя от расстояния до поверхности.

Концентрация азота в покрытии увеличивается от подложки к верхней границе покрытия (на 7-9 ат.%), что подтверждает наличие градиента по концентрации азота, и, следовательно, дополнительное добавление Nb в состав покрытия влияет на проявление эффекта плазменного ассистирования. Т.е. в покрытиях ZrNbN с концентрацией ниобия не менее 6 ат.% заметно увеличение концентрации азота в составе при увеличении отношения плотности ионного тока газовой и металлической составляющей газо-металлической плазмы (от 0 до 0,7). Небольшое снижение концентрации азота (≈ 2 ат.%) в приповерхностном слое вероятно связано с интенсивной ионной бомбардировкой и высокой локальной температурой на поверхности.

Методами ПЭМ было определено, что градиентное по азоту ZrNbN покрытие в области вблизи подложки состоит из кристаллитов нескольких фаз (Zr_2N , Nb_2N , ZrN, NbN, TiN), кристаллиты каждой фазы или объединены в столбики, или расположены независимо. Поперечные размеры столбиков из кристаллитов Zr_2N (находятся в пределах 1,5-3,0 нм, их высота ограничена толщиной слоев покрытия (13,6-18,5 нм). Размер Zr_2N кристаллитов колеблется от 1,0 до 4,7 нм. Для кристаллитов ZrN+ Nb_2N +NbN размер составляет 1,8-3,1 нм, поперечные размеры столбиков – 2,4-4,2 нм. Покрытие в центральной области толщины состоит преимущественно из кристаллитов ZrN и NbN. Кристаллиты объединены с столбики. Поперечные размеры столбиков из кристаллитов ZrN равны 2,5-6,5 нм, высота ограничена толщиной слоя, обогащенного Zr, и равна до 22,9 нм. Размеры кристаллитов ZrN составляют 1,4-3,444 нм. Для кристаллитов NbN размер составляет 1,2-3,2 нм, поперечные размеры столбиков – 1,9-3,5 нм, высота столбиков составляет до 16,3 нм.

Основные выводы по научной работе

1. Продемонстрировано, что одновременное функционирование самостоятельных дуговых разрядов с интегрально-холодными катодами из циркония и ниобия и несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым и полым катодами позволяет генерировать газо-металлическую плазму

плотностью до $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$, температурой электронов $\approx (1-1,8) \text{ эВ}$ при давлении газа (аргона, азота, их смеси) $\sim 0,1 \text{ Па}$ и рабочих значениях тока электродугового испарителя ДИ100 (80–200) А и ДИ80 – (100-150) А в вакуумных объемах $\geq 0,1 \text{ м}^3$ для эффективного синтеза покрытий на основе Zr, Nb, Mo и их нитридов вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом. Увеличение тока дугового разряда источника газовой плазмы «ПИНК-П» в широком диапазоне (10-150) А ведет к линейному увеличению потенциала и концентрации газо-металлической плазмы при фиксированном токе дугового разряда электродугового(ых) испарителя(ей) и постоянном давлении рабочей смеси за счет увеличения доли газовых ионов в составе газо-металлической плазмы. Это позволяет получить условия, когда соотношение плотности ионного тока газовой и металлической составляющей газо-металлической плазмы $j_p/j_d = 0-2$, что позволило реализовать напыление однослойных покрытий на основе Zr, Nb, Mo и их нитридов при постоянных давлении газа и токе разряда дугового испарителя, но с различной концентрацией азота, так как варьируемым параметром выступал ток разряда источника газовой плазмы «ПИНК-П».

2. Увеличение доли газовых ионов в газо-металлической плазме приводит к измельчению структурных составляющих покрытия: размеры кристаллитов уменьшаются в 1,5-2 раза, поперечный размер столбиков, которые формируют кристаллиты, уменьшается в 1,5 раза. Именно измельчение структуры, в соответствии с соотношением Холла-Петча, приводит к увеличению твердости до 42 ГПа.

3. Показано, что увеличением доли ионов азота в газо-металлической плазме можно увеличивать концентрацию азота в покрытии, тем самым изменяя ее элементный и фазовый состав. Это в свою очередь приводит к измельчению кристаллитов в покрытии и увеличению ее нанотвердости, степени упругой деформации и износостойкости.

4. Рекомендуемыми режимами для вакуумно-дугового напыления износостойких ($V=(2-3) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$) MoN-покрытий являются режимы с плазменным ассистированием, когда j_p/j_d находится в диапазоне $1 \div 3$ при толщине покрытий >3 мкм. Выявлено, что минимальным износом ($2 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$) обладают MoN-покрытия с толщиной 4 мкм, осажденные при $j_p/j_d = 3$. Максимальная твердость (сверхтвердость, 40 ГПа) зафиксирована у покрытия толщиной 2 мкм также при $j_p/j_d = 3$.

5. На примере Nb/NbN-покрытия была показана рациональность использования малоинерционного плазменно-ассистированного метода вакуумно-дугового осаждения для формирования многослойных сверхтвердых (до 52 ГПа) покрытий с высокой износостойкостью (параметр износа $\sim 10^{-7} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$). Аналогичные покрытия, сформированные традиционным изменением состава газовой смеси, показали свою непригодность, как износостойкие. Однако, стоит отметить, что не удалось даже при низком парциальном давлении азота ($p_{\text{N}_2}=0.01 \text{ Па}$) сформировать чисто металлический слой, в его составе присутствуют нитридные фазы с недостатком азота. Многослойные покрытия, полученные по оптимальным режимам с применением плазменного ассистирования, имеют столбчатую структуру с поперечными размерами в пределах 6-47 нм. Столбики в свою очередь состоят из наноразмерных кристаллитов. Размеры кристаллитов NbN равны 3.3-7.9 нм, размеры кристаллитов Nb – 3.3-7.1 нм, размеры кристаллитов Nb₂N – 3.3-9.9 нм.

6. Увеличение параметра (j_p/j_d) при совместной постоянной работе дуговых испарителей с ниобиевым и циркониевым катодом в диапазоне $0 \div 0,7$, привело к формированию градиентных многослойных покрытий, где концентрация азота в покрытии варьировалась в диапазоне 48-54 ат. %.

Публикации автора по теме работы

1. Крысина О.В., Шугуров В.В., Прокопенко Н.А Синтез и свойства многослойных и градиентных покрытий // В сборнике: СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ. сборник трудов международной конференции с элементами научной школы для молодежи.

- Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2017. С. 182-184.
2. Прокопенко Н.А., Крысина О.В., Шугуров В.В. Синтез многослойных покрытий системы металл/керамика вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом // Известия высших учебных заведений. Физика. 2018. Т. 61. № 8-2 (728). С. 193-197.
 3. Прокопенко Н.А., Крысина О.В., Шугуров В.В. Генерация газометаллической плазмы и влияние ее состава и параметров на синтез и свойства покрытий нитрида молибдена // В сборнике: Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения. Сборник трудов Международной научно-технической молодежной конференции. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2018. С. 314-315.
 4. Krygina O.V., Shugurov V.V., Prokopenko N.A., Petrikova E.A. Influence of nitrogen concentration on structure, composition and properties of nitride coatings deposited by vacuum arc plasma-assisted method // Journal of Physics: Conference Series. 2018. С. 032075.
 5. Крысина О.В., Шугуров В.В., Прокопенко Н.А. Влияние режимов плазменного ассистирования на характеристики однослойных и многослойных нитридных покрытий // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. 2019. Т. 1. № 10. С. 234-237.
 6. Крысина О.В., Шугуров В.В., Прокопенко Н.А., Петрикова Е.А., Толкачев О.С., Денисова Ю.А. Формирование ZrNbN-покрытий вакуумно-дуговым методом // Известия высших учебных заведений. Физика. 2019. Т. 62. № 6 (738). С. 31-36. (Krygina, O.V., Shugurov, V.V., Prokopenko, N.A., Petrikova, E.A., Tolkachev, O.S., Denisova, Y.A. Cathodic Arc Deposition of ZrNbN Coating // Russian Physics Journal, 2019, 62(6), p. 956–961)
 7. Крысина О.В., Шугуров В.В., Прокопенко Н.А., Петрикова Е.А., Толкачев О.С., Денисова Ю.А. Синтез однослойных ZrN-покрытий вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом с фильтрацией плазменного потока // Известия высших учебных заведений. Физика. 2019. Т. 62. № 5 (737). С. 106-111. (Krygina, O.V., Shugurov, V.V., Prokopenko, N.A., Petrikova, E.A., Tolkachev, O.S., Denisova, Y.A. Synthesis of Single-Layer ZrN-Coatings Using Vacuum-Arc Plasma-Assisted Deposition with Plasma Flow Filtering // Russian Physics Journal, 2019, 62(5), p. 848–853)
 8. Prokopenko, N.A., Krygina, O.V., Shugurov, V.V., Kovalsky, S.S., Prokopiev, V.E. Investigation of composition and parameters of metal-gas plasma at vacuum arc evaporation of molybdenum cathode in the mode of plasma assistance // Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1393(1), 012117.
 9. Krygina, O.V., Shugurov, V.V., Prokopenko, N.A., Kovalsky, S.S. Generation of gas-metal plasma of arc low-pressure discharges and investigation of the deposition mode of wear-resistant nitride coatings // Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1393(1), 012101.

10. Shugurov, V.V., Koval, N.N., Krysina, O.V., Prokopenko, N.A. QUINTA equipment for ion-plasma modification of materials and products surface and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings // Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1393(1), 012131.
11. Krysina, O.V., Ivanov, Y.F., Prokopenko, N.A., Shugurov V.V., Petrikova E.A., Denisova, Y.A., Tolkachev, O.S. Influence of Nb addition on the structure, composition and properties of single-layered ZrN-based coatings obtained by vacuum-arc deposition method // Surface and Coatings Technology, 2020, 387, 125555.
12. Krysina, O.V., Prokopenko, N.A., Ivanov, Y.F., Tolkachev, O.S., Shugurov, V.V., Petrikova, E.A. Multi-layered gradient (Zr,Nb)N coatings deposited by the vacuum-arc method // Surface and Coatings Technology, 2020, 393, 125759.
13. Krysina, O., Ivanov, Y., Prokopenko, N., Shugurov, V., Tolkachev, O., Petrikova, E. Plasma assistance effect on the example of ZrN-based coatings deposited by vacuum-arc method at the addition of Nb // Proceedings - 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020, 2020, p. 551–555, 9241938.
14. Krysina, O.V., Koval, N.N., Kovalsky, S.S., Prokopenko, N.A., Petrikova, E.A. Low-inertia method of control over nitrogen concentration in the PVD nitride coatings by non-self-sustained arc discharge with thermionic and hollow cathodes // Vacuum, 2021, 187, 110123.
15. Krysina, O.V., Ivanov, Y.F., Koval, N.N., Prokopenko, N.A., Shugurov, V.V., Petrikova, E.A., Tolkachev, O.S. Composition, structure and properties of Mo-N coatings formed by the method of vacuum-arc plasma-assisted deposition // Surface and Coatings Technology, 2021, 416, 127153

Список цитируемой литературы

1. И.И. Аксёнов, В.А. Белоус, В.Е. Стрельницкий, Д.С. Аксёнов. Вакуумно-дуговое оборудование и технологии покрытий в ХФТИ. //ВАНТ. 2016. №4(104), с.58-71.
2. Ivanov Yu.F., Koval N.N., Krysina O.V., et al. // Surf. Coat. Technol. - 2012. - V. 207. - P. 430-434.
3. Anders A. Cathodic Arcs: From Fractal Sports to Energetic Condensation. - N.Y.: Springer, 2008. - 543 p.
4. Shugurov, V.V., Koval, N.N., Krysina, O.V., Prokopenko, N.A. QUINTA equipment for ion-plasma modification of materials and products surface and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings // Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1393(1), 012131.
5. Ю.П. Райзер. Физика газового разряда: учеб. руководство. – М.: Наука. Гл. ред. Физ.-мат. лит. – 1987. – 592 с.
6. В.И. Демидов, Н.Б. Колоколов, А.А. Кудрявцев. Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 235 с.

7. С.С. Ковальский, В.В. Денисов, Н.Н. Коваль, И.В. Лопатин. Автоматизированная система зондовых измерений параметров плазмы разрядов низкого давления. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 11/3. – С. 78–82.
8. Таблица спектральных линий. А.Н. Зандель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер. Справочник. Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1977. – 800 с.
9. Г.А. Касабов, В.В. Елисеев. Спектроскопические таблицы для низкотемпературной плазмы. Справочник: М., 1973. – 160 с.
10. https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
11. Г.А. Месяц. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга. – М.: Наука, 2000. – 424 с.
12. В.М. Хороших. Стационарная вакуумная дуга в технологических системах для обработки поверхностей. // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1 – № 1. – С. 19–26.