Институт сильноточной электроники СО РАН

Синтез износостойких нитридных покрытий вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом

О.В. Крысина, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов,
Н.А. Прокопенко, В.В. Шугуров,
Е.А. Петрикова, О.С. Толкачев

Лаборатория плазменной эмиссионной электроники
krysina@opee.hcei.tsc.ru

Результаты получены в рамках проекта РНФ № 18-79-10111
и проекта РФФИ № 18-48-700016-р_а

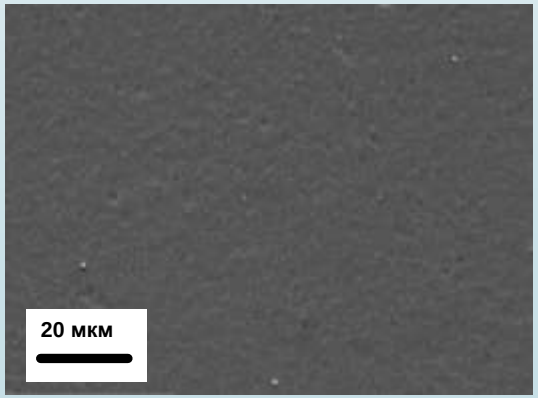
Содержание доклада

1. Введение
2. Принцип и оборудование
3. Примеры однослойных покрытий с разной концентрацией азота
4. Примеры градиентных по азоту покрытий
5. Примеры многослойных покрытий типа «металл/нитрид металла»
6. Достоинства и недостатки предложенного метода

Характеристики и применение однослойных нитридных покрытий

Покрытие	Твердость HV, ГПа	Коэффициент трения μ	Параметр износа V, $мм^3Н^{-1}м^{-1}$
TiN	20-25	0,4	$\sim10^{-6}$-10^{-5}
ZrN	25-29	0,5	$\sim10^{-6}$
MoN	30-45	0,2	$\sim10^{-7}$











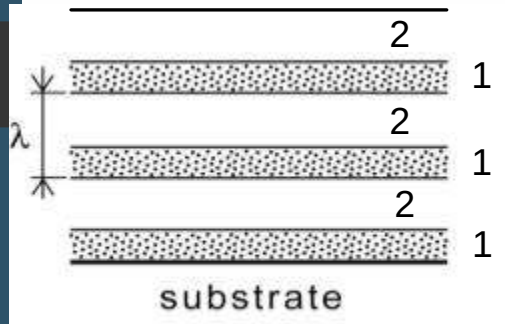
Преимущества многослойных и градиентных покрытий по сравнению с однослойными

- Низкие остаточные напряжения
- Мелкодисперсная структура



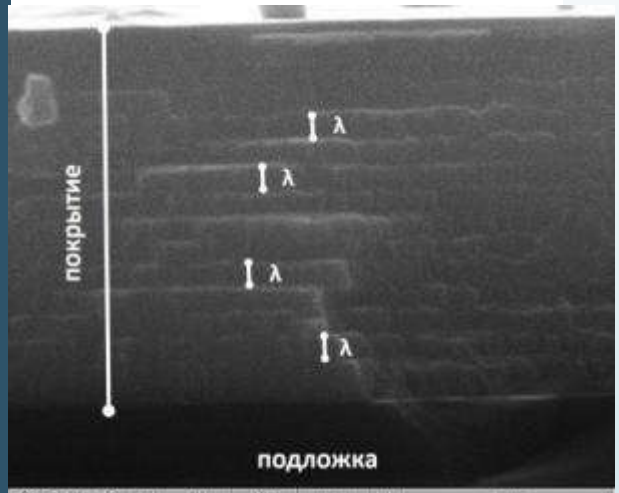
- Высокая твердость
- Высокая износостойкость
- Высокая адгезия

Многослойные покрытия Me/MeN



Me = Ti, Zr, Ta, Cr, Mo, Al, и др.

1 – металлический слой;
2 – нитридный слой.



РЭМ-изображение скола Ti/TiN-покрытия



Оптическое изображение сферического шлифа Ti/TiN-покрытия

Градиентные покрытия





Оптическое изображение сферического шлифа градиентного AlN-покрытия

Способы изменения концентрации азота (фазового состава) в покрытии

1. Изменение состава или давления рабочего газа;
2. Изменение энергии ионов, приходящих на подложку;
3. Изменение температуры подложки;
4. Изменение тока разряда источника металлической плазмы;
5. Использование дополнительных источников (ионов, электронов, плазмы)

Способы формирования градиентных (по азоту) и многослойных покрытий типа Me/MeN

1. Традиционный способ – изменение парциального давления азота (инерционный способ, τ до 10 с)
2. Изменение параметров дополнительных источников (ионов, электронов, плазмы)

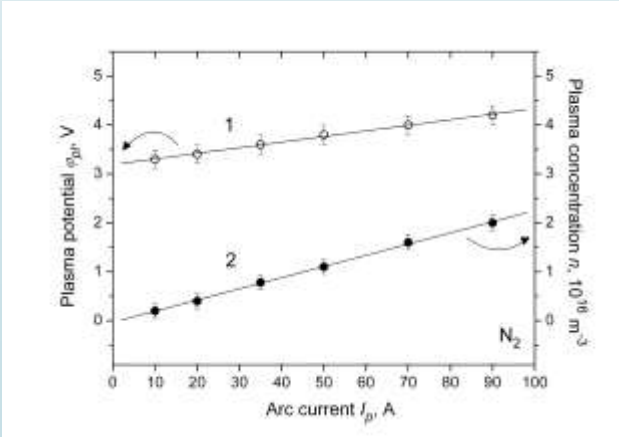
Использование дополнительного источника газовой плазмы ПИНК при нанесении PVD-покрытий



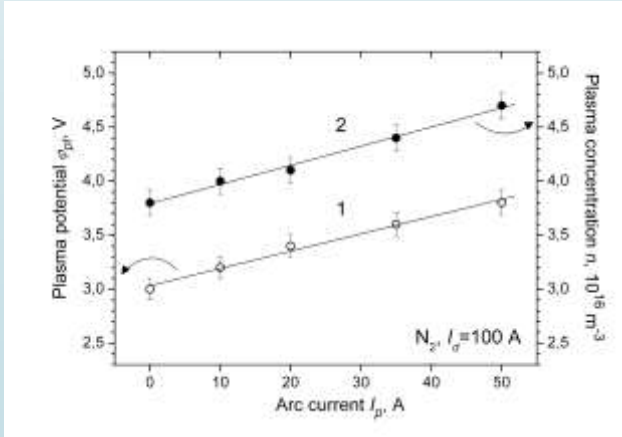
Основные параметры:

Ток разряда	**до 200 А**
Напряжение	**30 - 60 В**
Магнитное поле	**2 мТл**
Рабочее давление	**0.05- 1 Па**
Рабочие газы	**Ar, N_2**
Концентрация плазмы	**10^9 – 10^{11} $см^{-3}$**
Вес	**25 кг**



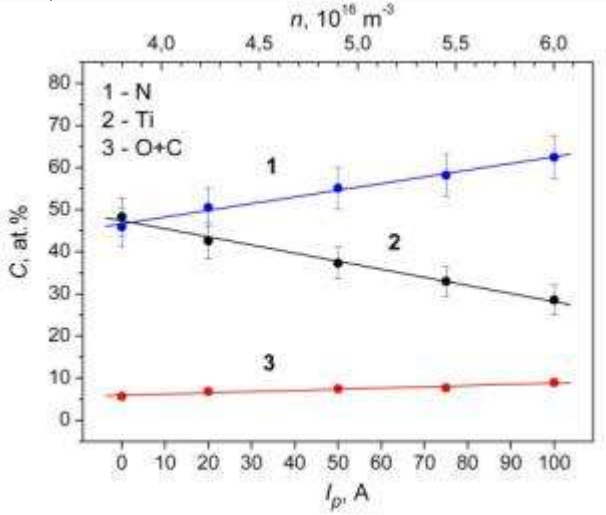


Газовая плазмы



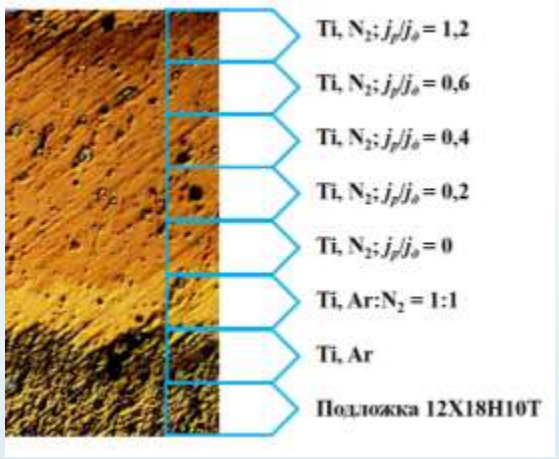
Газо-металлическая плазмы

Эффект плазменного ассистирования (ПА) при вакуумно-дуговом осаждении TiN-, MoN-покрытий

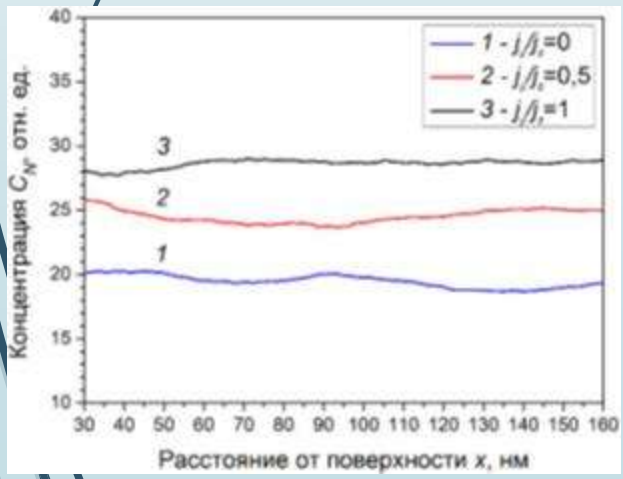


TiN-покрытия

j_p/j_d	$HV_{0,05}$, ГПа	E, ГПа	ОКР d, нм
0	20	262	97
0,2	22	270	77
0,4	23	321	60
0,7	24	356	41
1,2	28	365	30,5
1,6	35	403	17



MoN-покрытия



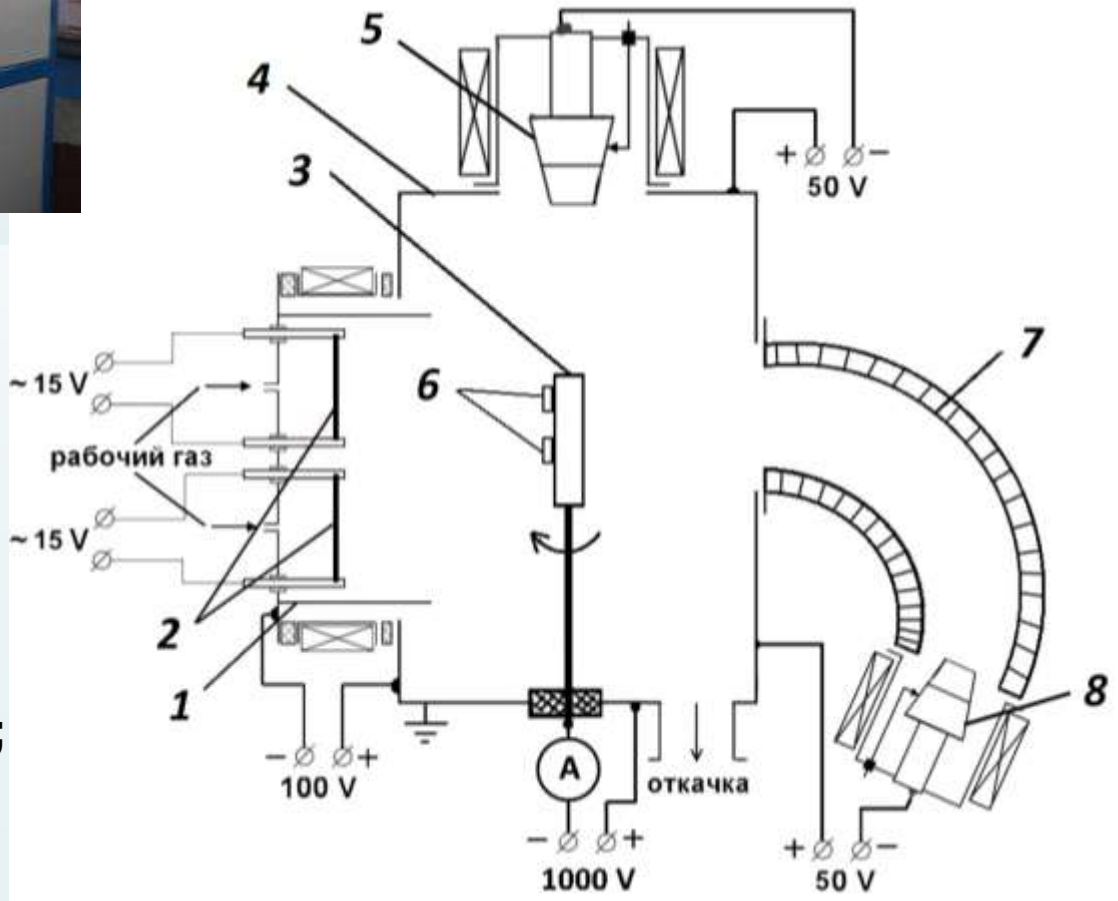
j_p/j_d	$HV_{0,05}$, ГПа	E, ГПа	Коэффициент трения μ	Параметр износа V, $\mu m^3 N^{-1} m^{-1}$	ОКР d, нм
0	27,5	486,2	0,18	412,5	66
0,5	43,5	605,7	0,19	167,3	24
1	44,7	579,2	0,16	120,6	21

Ионно-плазменная установка «КВИНТА»



1 **– полый катод;**
2 **– накаленные катоды;**
3 **– оснастка;**
4 **– анод (стенки камеры);**
5 **– электродуговой испаритель ДИ100;**
6 **– образцы;**
7 **– корпус магнитного фильтра;**
8 **– электродуговой испаритель ДИ80.**

Упрощенная схема установки



Детали экспериментов по осаждению покрытий вакуумно-дуговым методом

Материал испаряемого катода:

Молибден (МЧ; $C_{Mo} \geq 99.96$ %),
ниобий (НбШ-00; 99.8 вес.%Nb),
цирконий (Э110; Zr-1 вес.%Nb)

Материал подложки:

твердый сплав ВК-8 ($HV_{0.5}$ =13.5 ГПа);

Параметры режимов вакуумно-дугового осаждения:

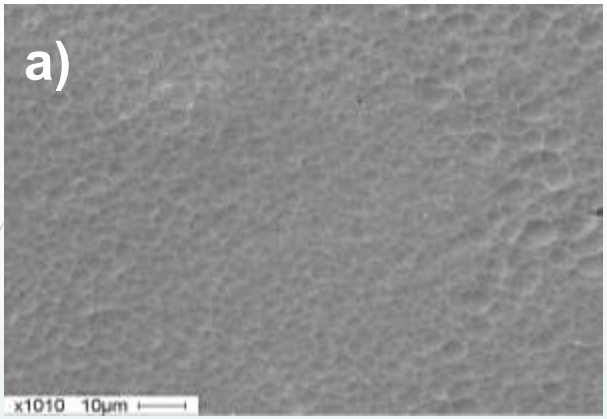
Ar/N_2; p = 0,1-0,3 Па; p_{N2} = 0,01-0,06 Па
I_d = 90-150 А;
I_p = 0-250 А;
U_b = -(50-150) В;
Позиции – центр камеры

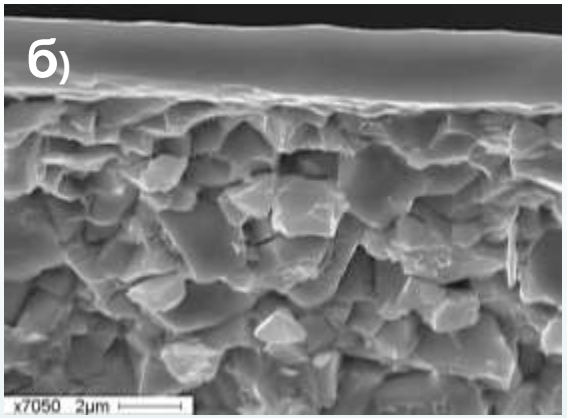
Варьируемый параметр

j_p/j_d = 0-4 (отношение плотностей тока газовых и металлических ионов)

Однослойные покрытия на основе молибдена и его нитридов с различной концентрацией азота

Синтез однослойных покрытий на основе молибдена и его нитридов и исследование их свойств, состава и структуры





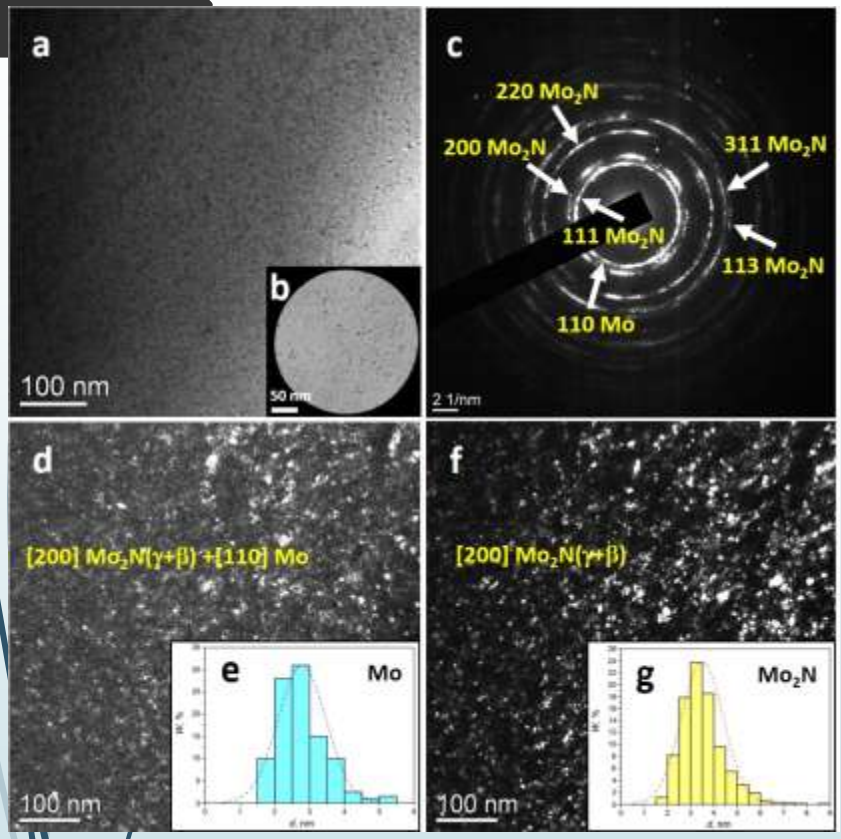
Характерные РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного скола (б) покрытия на основе Mo и его нитридов

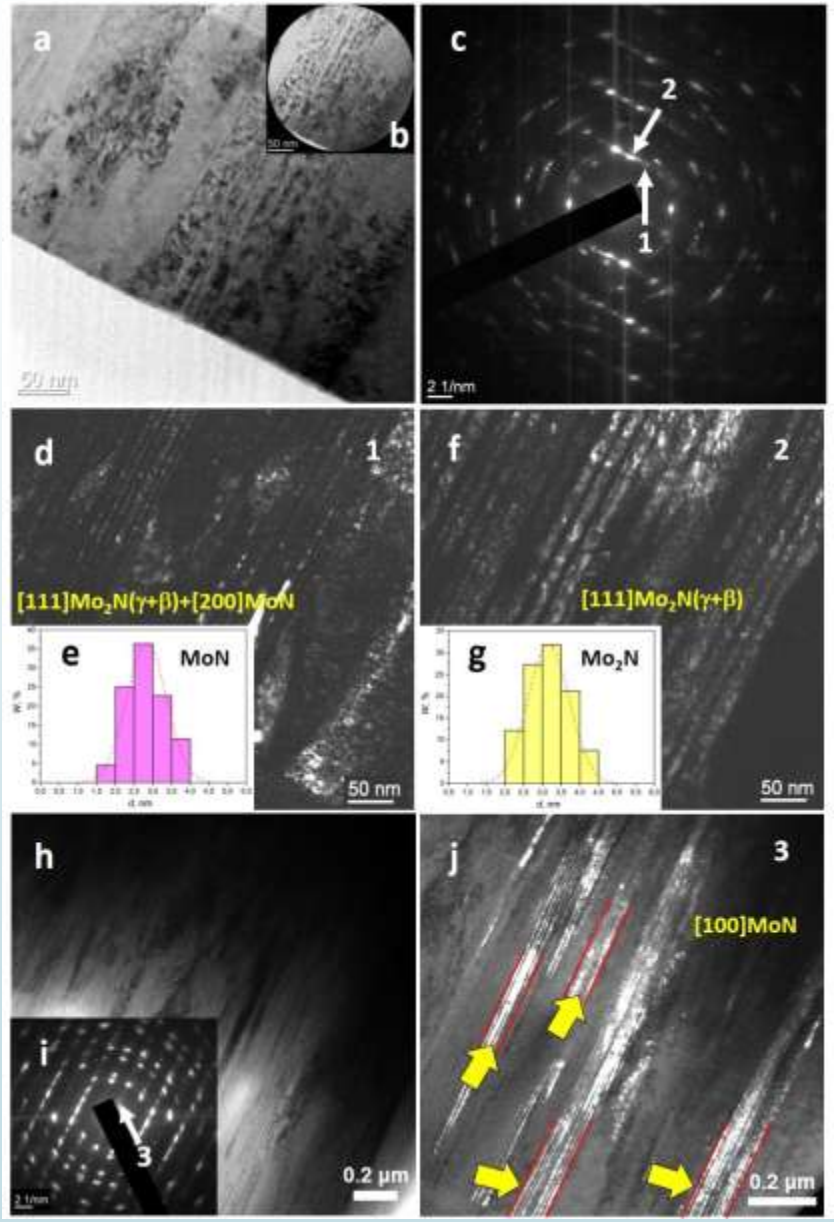
Элементный состав и свойства покрытий MoN (h = 4 мкм), полученных вакуумно-дуговым методом в зависимости от параметров режима плазменного ассистирования (p_{N2} = 0,06 Па; p = 0,3 Па)

№	j_p/j_d	C_{Mo}, ат.%	C_N, ат.%	φ_{Mo}, вес. %	$\varphi_{\beta\text{-}Mo2N}$, вес. %	$\varphi_{\gamma\text{-}Mo2N}$, вес. %	φ_{MoN}, вес.%	$HV_{0,03}$, ГПа	E, ГПа	W, %	R_a, мкм	μ	V, $\cdot 10^{-7}$ мм^{3}Н$^{-1}$м$^{-1}$
1	0/1	81,38	18,62	58	40	2	0	28,2	386	49	0,06	0,52	4,96
2	1/1	72,14	27,86	0	3	97	до 2	31,2	489	44	0,05	0,40	2,31
3	2/1	68,47	31,53	0	46	50	4	35,5	482	52	0,05	0,50	3,26
4	3/1	62,20	37,80	0	31	2	67	35,8	478	48	0,05	0,49	2,08

Без ассистирования ($i_p/i_d = 0$)

С ассистированием ($i_p/i_d = 3$)

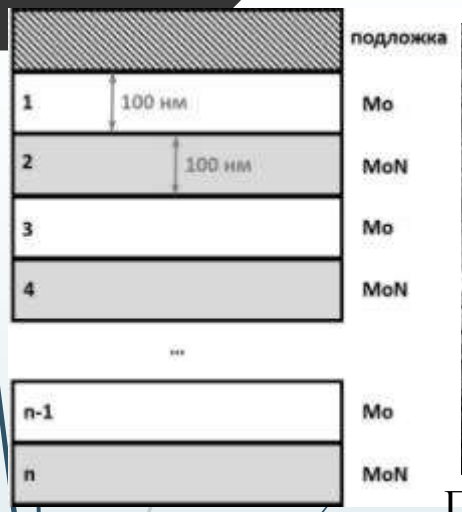


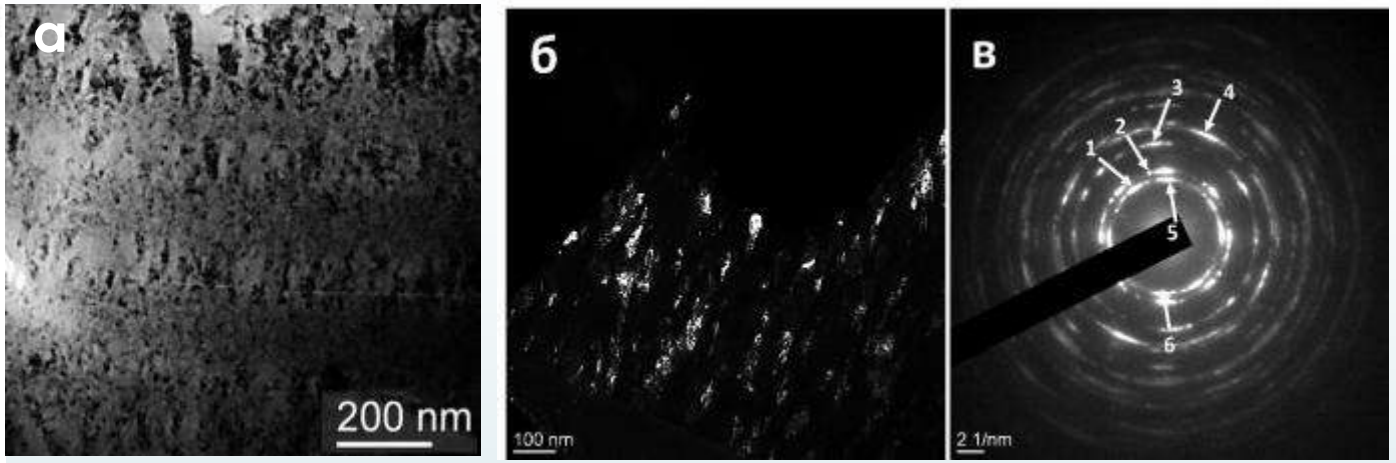


ПЭМ-изображение структуры покрытия системы Mo-N, осажденного вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом (режим 1 и 4). На h полосками и стрелками выделены пакеты пластин MoN/Mo_2N

Многослойные покрытия на основе молибдена и его нитридов

Синтез многослойных покрытий на основе молибдена и его нитридов, свойства, состав и структура



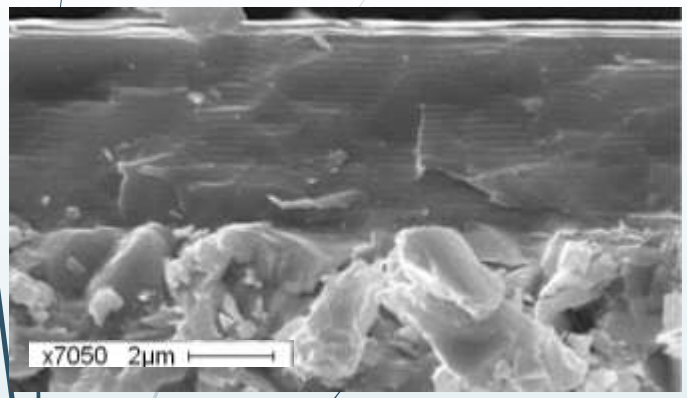


ПЭМ-изображение структуры многослойного покрытия Mo/MoN с резким переходом между слоями: а – светлое поле, б – темное поле, полученное в рефлексе 1 – [112]Mo_2N. 2 – [200]Mo_2N, 3 – [220]Mo_2N, 4 – [311]Mo_2N, 5 – [112]$Mo_2N(\gamma)$+[200]MoN, 6 – [112]$Mo_2N(\gamma)$+[110]Mo; в – микроэлектронограмма

Выявлено, что износостойкие многослойные многофазные Mo/MoN-покрытия, полученные по оптимальным режимам осаждения новым малоинерционным методом вакуумно-дугового плазменно-ассистированного синтеза, являются сверхтвердыми (HV до 45 ГПа), обладают относительно низкой шероховатостью (R_a=40-50 нм), относительно низким коэффициентом трения (0,3), высокой степенью упругого восстановления (до 60 %), достаточным индексом пластичности (0,1), высокой износостойкостью (параметр износа ~10^{-7}мм^{3}Н$^{-1}$м$^{-1}$). Покрытия являются нанокристаллическими, состоят из кристаллитов фаз Mo, MoN и Mo_2N с размерами d=1-7 нм, которые собираются в столбики с поперечными размерами 5-57 нм. Покрытие обладает хорошим сцеплением между слоями и высокой адгезией к металлической и металлокерамической подложке.

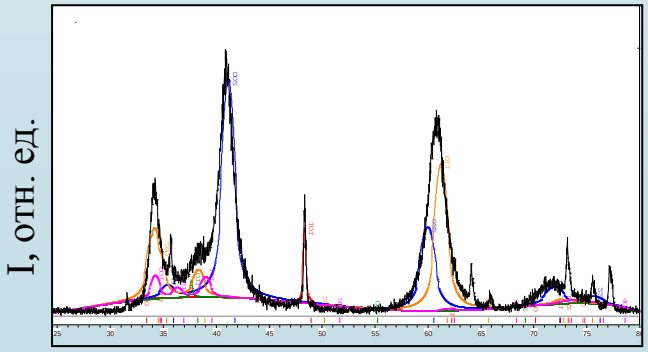
Многослойные Nb/NbN-покрытия, осажденные вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом

Свойства и фазовый состав Nb/NbN-покрытий



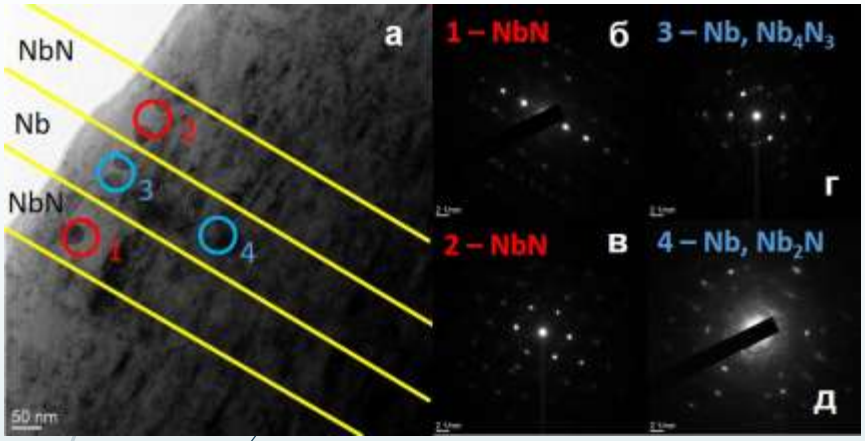
h, нм	P_n, мН	HV, ГПа	E, ГПа	W, %	μ	V, $\cdot 10^{-6}$ мм^{3}Н$^{-1}$м$^{-1}$
10	30	46.7	508.5	64	0.47	0.555
	50	45.3	467.7	63		
	100	43.3	444.0	63		
100	30	51.5	525.1	66	0.53	0.533
	50	46.5	462.3	60		
	100	45.2	469.5	63		

Обнаруженные фазы, тип кристаллической решетки	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	Δd/d, $\cdot 10^{-3}$
NbN, кубическая	41.7	a = 4.3220	10	6.2
Nb, кубическая	5.5	a = 3.3232	55	1.7
Nb_2N, гексагональная	52.8	a = 2.9982 c = 5.0819	10	4.4

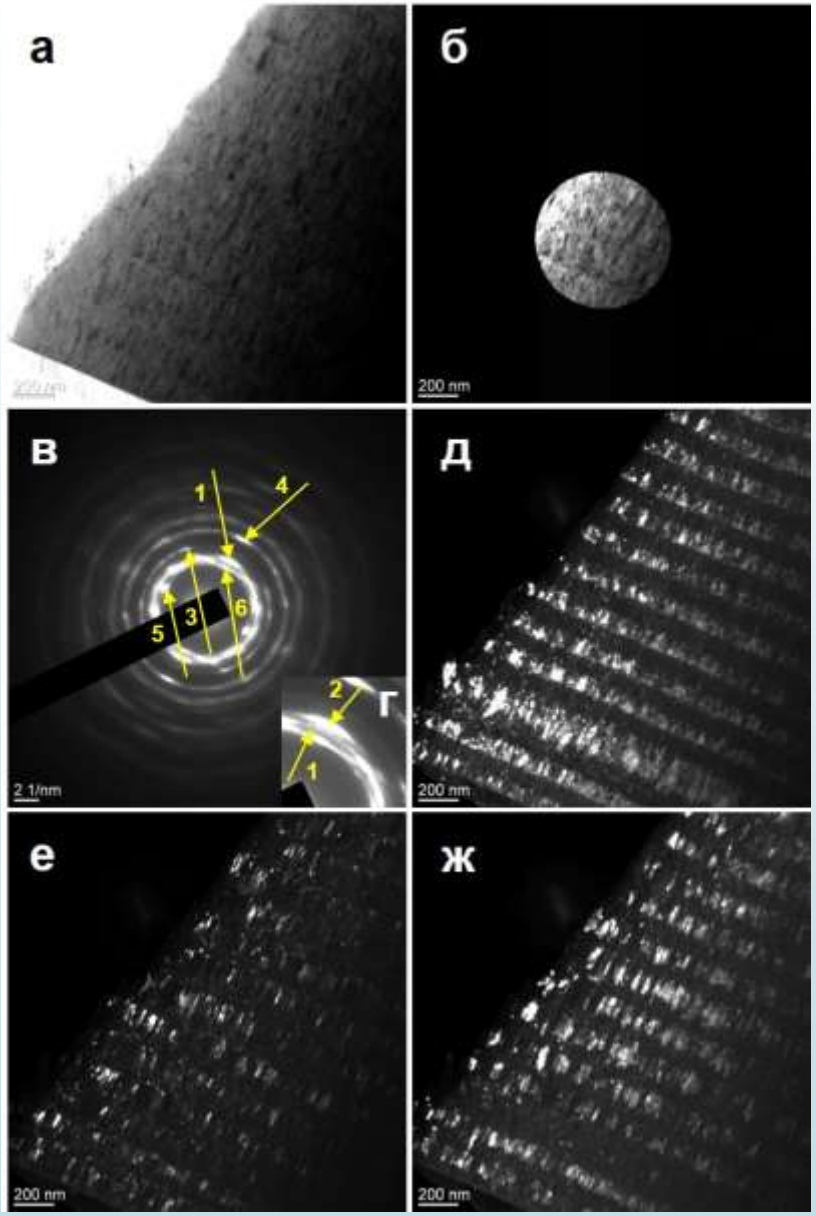


Рентгеноструктурный анализ

Структура и фазовый состав Nb/NbN-покрытий (ПЭМ)



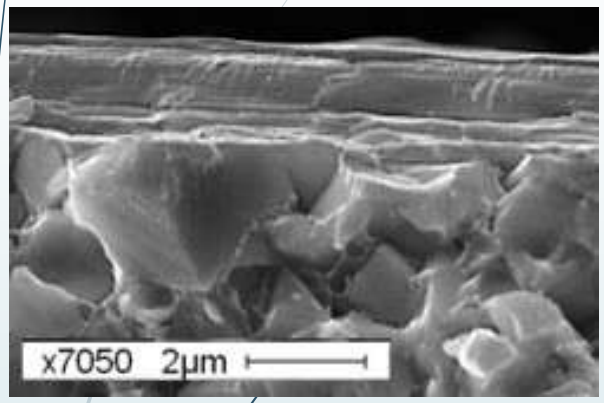
а, б – светлое поле;
в, г – микроэлектронограммы;
д-ж – темные поля, полученные в рефлексах [100]Nb (1) + [002]Nb_4N_3 (№1-2, д); [102]NbN (№3, е); [110]NbN + [103]$NbN_{0.95}$ (№4, ж); [100]Nb_2N (№5); [002]Nb_2N + [100]NbN (№6)



Покрытия имеют столбчатую структуру, высота столбиков 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, размеры кристаллитов Nb – 3.3-7.1 нм, размеры кристаллитов Nb_2N – 3.3-9.9 нм.

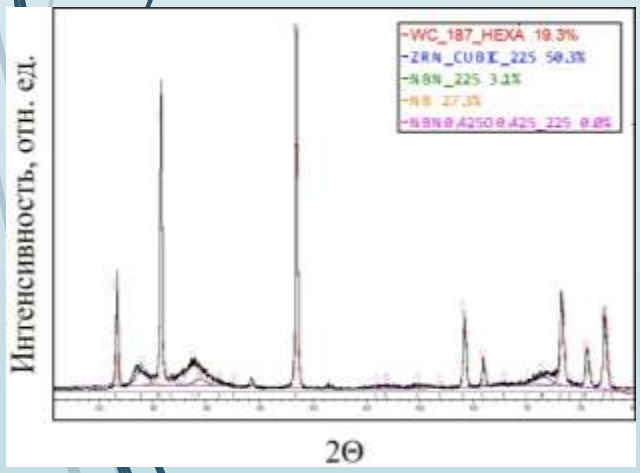
Многослойные Nb/ZrNbN-покрытия, осажденные вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом

Свойства и фазовый состав Nb/ZrNbN-покрытий



РЭМ-изображение скола покрытия

λ, нм	P_n, мН	HV, ГПа	E, ГПа	W, %	μ	V, $\cdot 10^{-6}$ мм^{3}Н$^{-1}$м$^{-1}$
100-120	30	43.2	488.8	61	0.53	0.87
	50	38.1	462.5	57		
	100	33.2	508.0	58		

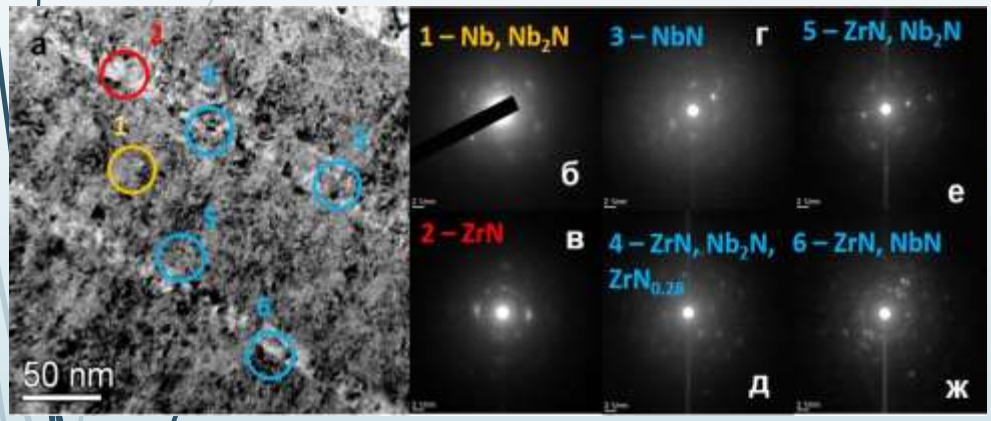


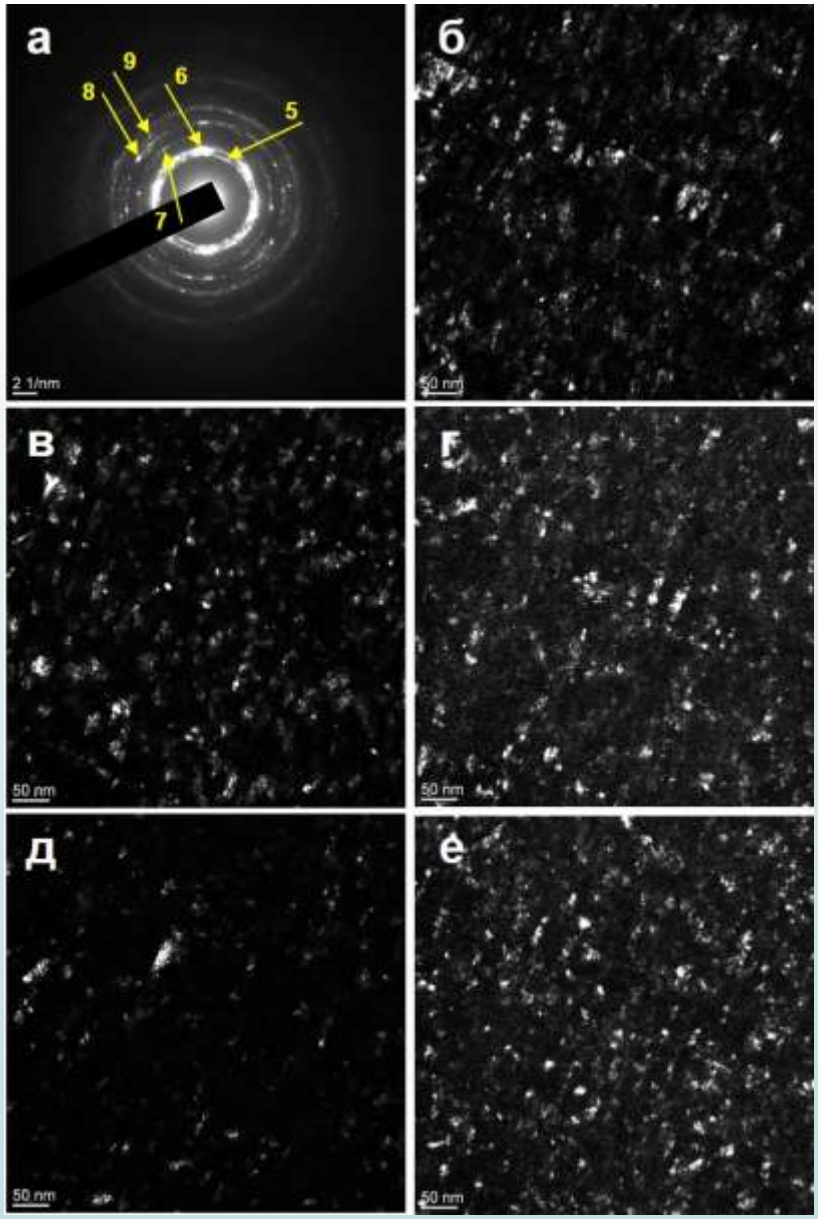
Рентгеноструктурный анализ

Обнаруженные фазы, тип кристаллической решетки	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	Δd/d, $\cdot 10^{-3}$
ZrN, кубическая	62.5	a = 4.5791	10	5.8
NbN, кубическая	3.8	a = 4.3747	13	1.6
Nb, кубическая	33.7	a = 3.2906	10	6.4

Структура и фазовый состав Nb/ZrNbN-покрытий

ПЭМ-изображение структуры многослойного покрытия Nb/ZrNbN: а – микроэлектронограмма, б-е – темные поля, полученные в рефлексах ZrN, Nb_2N (№5, б); Zr, Nb, $ZrN_{0.28}$ (№6, в); Nb_2N, Zr (№7, г); $NbN_{0.95}$, Zr_2N (№8, д); Nb, Nb_2N, NbN, Zr_2N (№9, е)





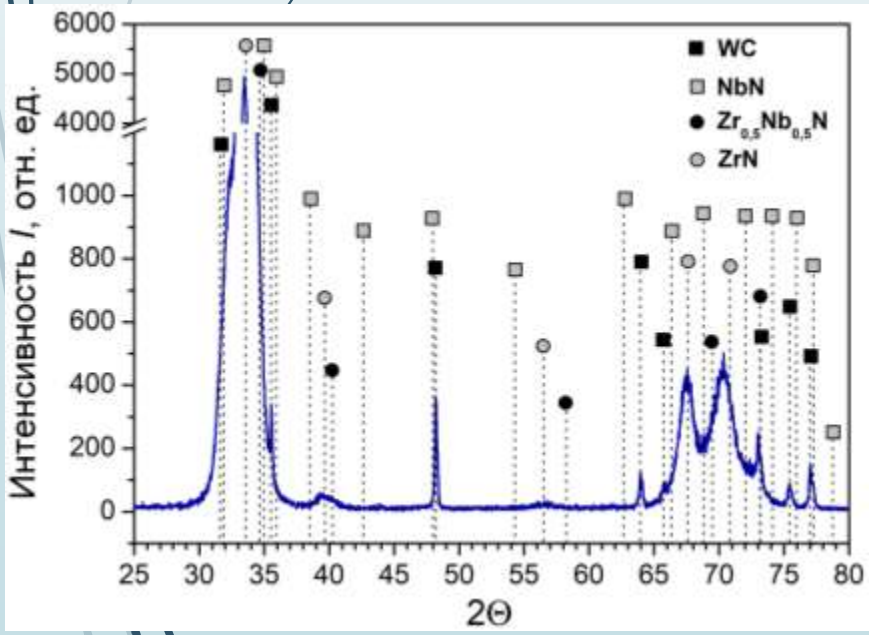
Установлено, что Nb-слои имеют столбчатую структуру в пределах толщины слоя 75-86 нм. Размер их кристаллитов равен 1.3-3.6 нм. Слои ZrNbN имеют субструктуру и состоят из подслоев толщиной 2-5 нм состава NbN и ZrN, размер кристаллитов обеих фаз равен 1.8-3.1 нм. Помимо основных фаз (Nb, NbN, ZrN) в составе покрытия присутствуют фазы: Zr, Nb_2N, $NbN_{0.95}$, Zr_2N, $ZrN_{0.28}$.

Градиентные (Zr,Nb)N-покрытия, осажденные вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом

Свойства и фазовый состав градиентных (Zr,Nb)N покрытий

j_p/j_d	$HV_{0.03}$, ГПа	E, ГПа	W, %	R_a, мкм	R_z, мкм	μ
0→0.7	40.1	466	57	0.05	0.45	0.43

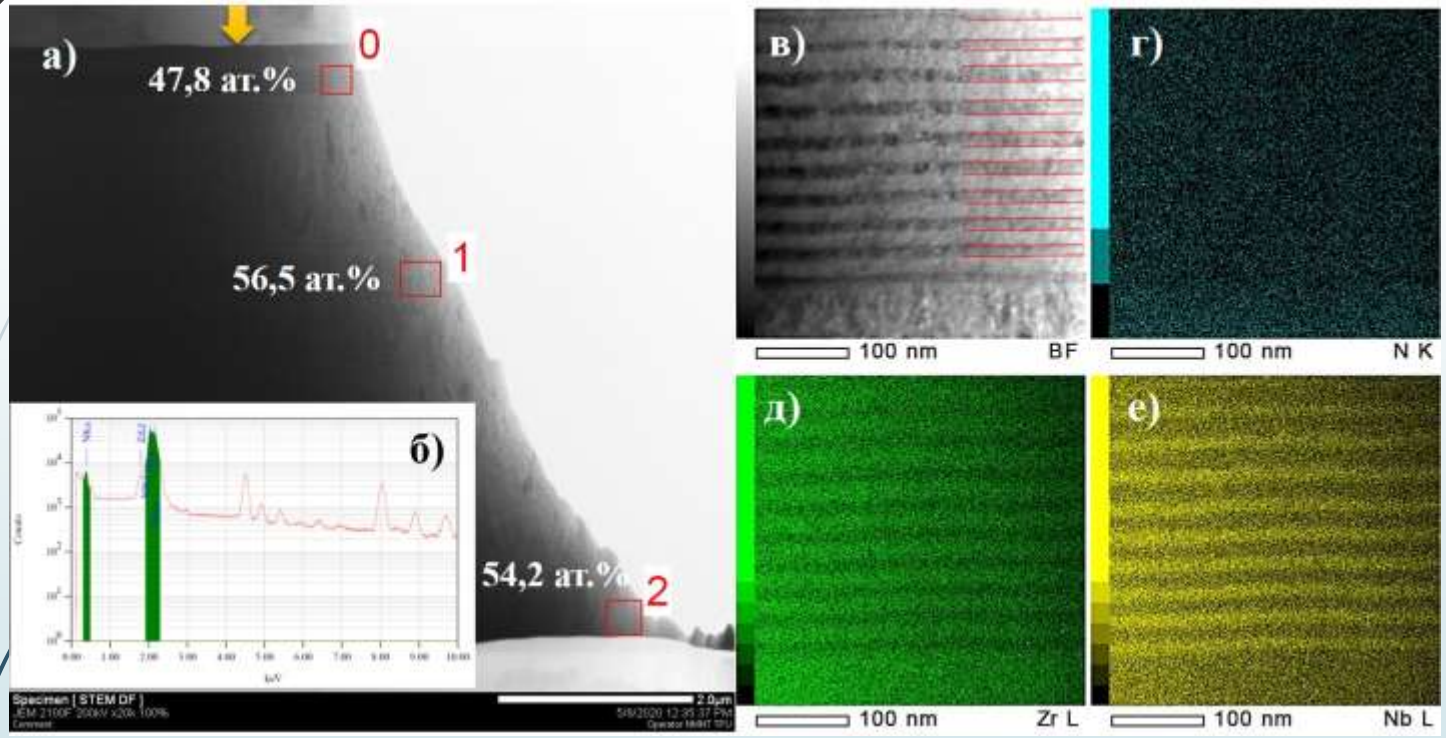
Участок рентгенограммы градиентного (по азоту) покрытия ZrNbN на подложке из ВК-8



Фазовый состав покрытий, полученный с помощью рентгеноструктурного анализа:

- **ZrN с куб. крист. реш. (45 вес.%),**
- **NbN с гекс. крист. реш. (24.5 вес.%),**
- **$Zr_{0.5}Nb_{0.5}N$ с куб. крист. реш. (1.9 вес.%),**
- **Остальные рефлексы принадлежат подложке (WC с гекс. крист. реш. (28.6 вес.%).**

Структура и состав градиентных (Zr,Nb)N-покрытий

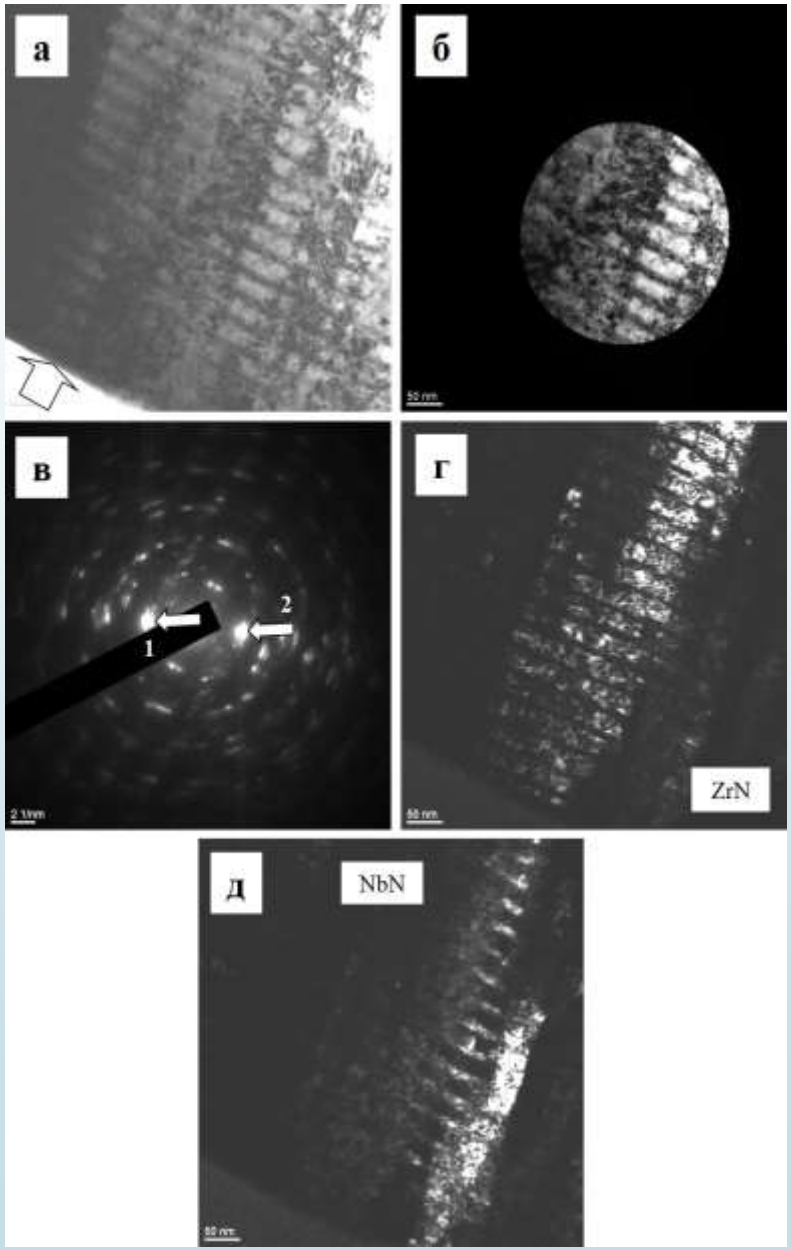


STEM-изображения участка градиентного (по азоту) покрытия (Zr,Nb)N (*а, в*); энергетический спектр, полученный с участка фольги области «0»; изображения (*г, д, е*), полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов N, Zr и Nb, соответственно. Стрелкой указана граница покрытия с подложкой

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.

Структура и фазовый состав градиентных (Zr,Nb)N-покрытий

ПЭМ-изображения структуры верхней части покрытия; а, б – светлые поля; в – микроэлектронограмма; г, д – темные поля, полученные в рефлексах [111]ZrN (г), [330]NbN (д). Стрелкой указана поверхность покрытия

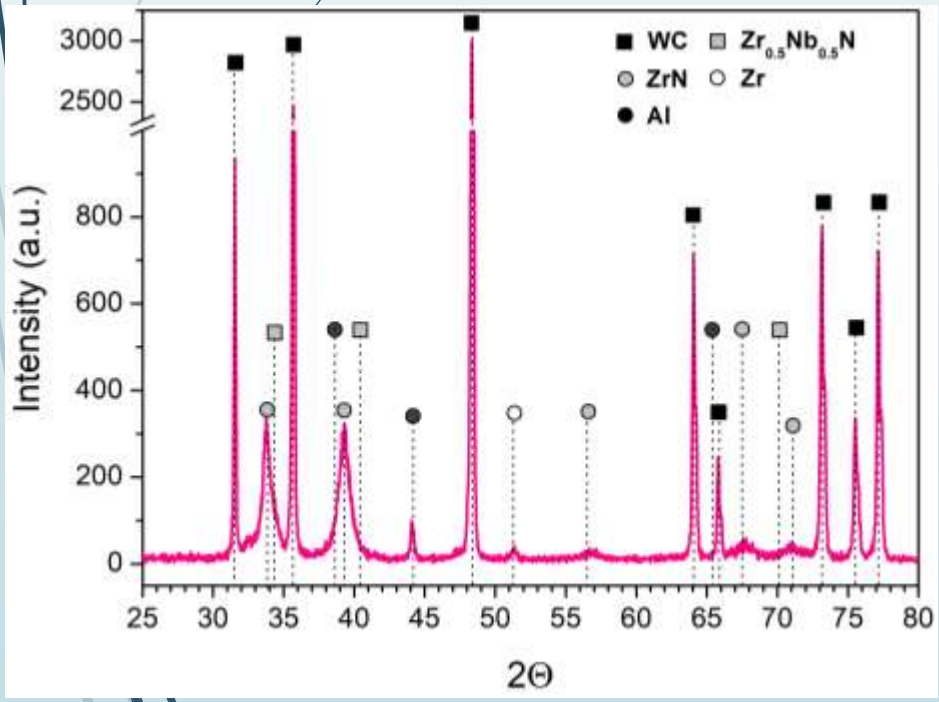


Средний размер кристаллитов ZrN находится в диапазоне (1,4-3,4) нм. Кристаллиты объединяются в столбики с высотой до 23 нм и шириной от 3 до 7 нм. Кристаллиты NbN имеют размеры 1,2-4,0 нм. Их столбики имеют размеры в высоту – до 16 нм; в ширину – 2-7 нм.

Градиентные (Zr,Al,Nb)N-покрытия, осажденные вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом

Свойства и фазовый состав градиентных (Zr,Al,Nb)N покрытий

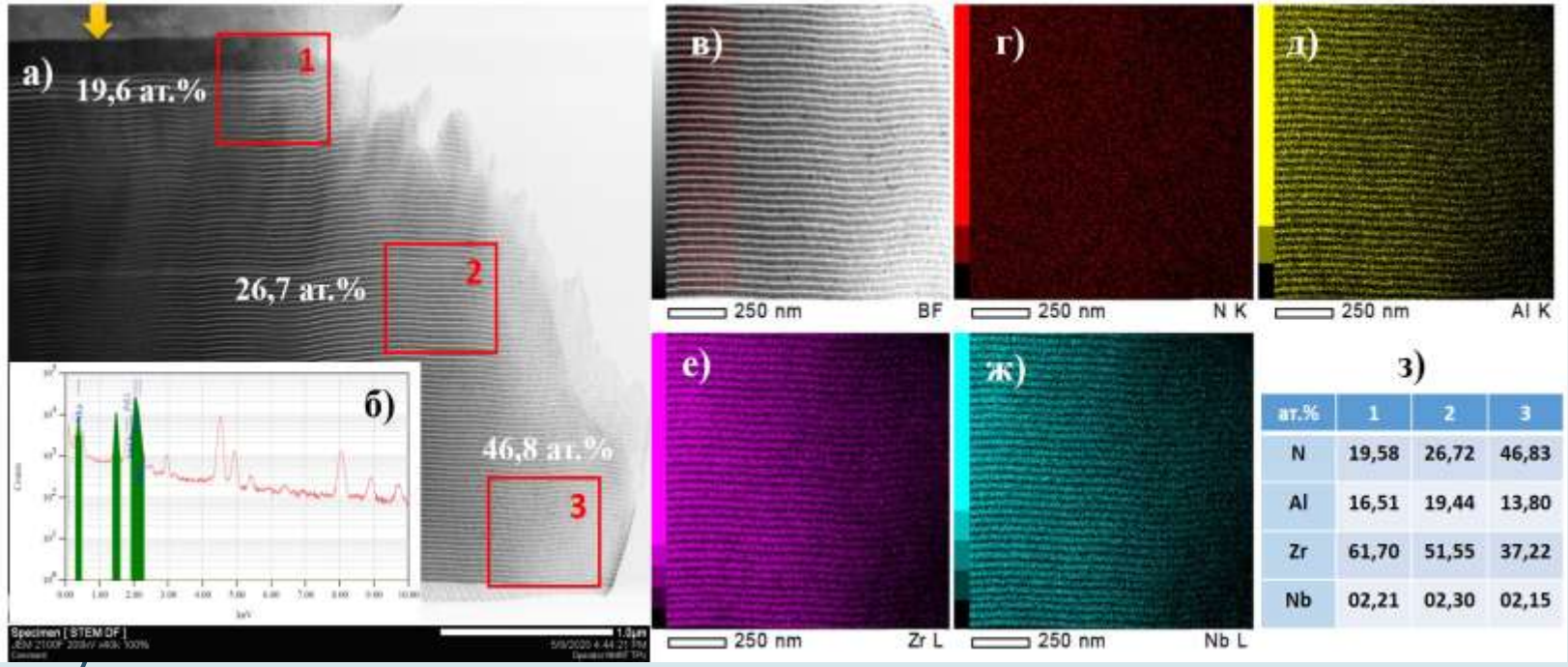
$HV_{0,03}$, ГПа	E, ГПа	W, %	R_a, мкм	R_z, мкм	μ	V, $\cdot 10^{-6}$ $мм^3 Н^{-1} м^{-1}$
33,7	474	62	0,05	0,52	0,44	2,97



Фазовый состав покрытий, полученный с помощью рентгеноструктурного анализа:

- **ZrN с куб. крист. реш. (39,2 вес.%),**
- **Al с куб. крист. реш. (10.2 вес.%),**
- **$Zr_{0.5}Nb_{0.5}N$ с куб. крист. реш. (3,4 вес.%),**
- **Остальные рефлексы принадлежат подложке (WC с гекс. крист. реш. (47,1 вес.%).**

Структура и состав градиентных (Zr,Al,Nb)N-покрытий



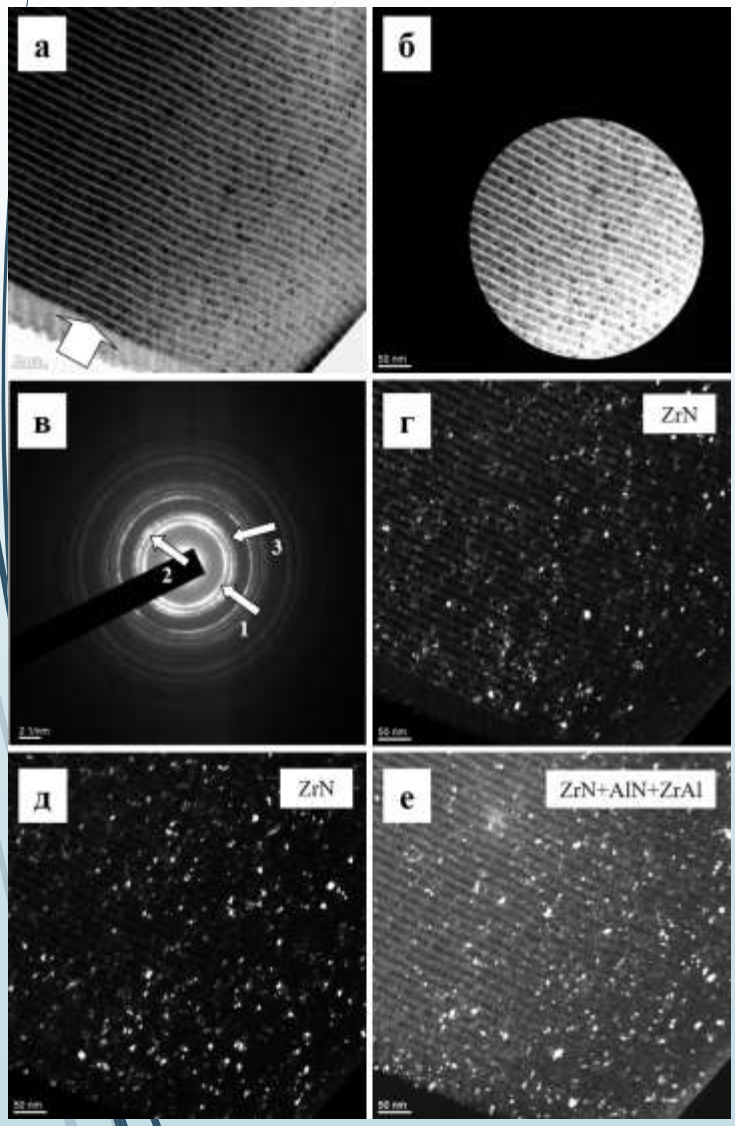
з)

ат.%	1	2	3
N	19,58	26,72	46,83
Al	16,51	19,44	13,80
Zr	61,70	51,55	37,22
Nb	02,21	02,30	02,15

STEM-изображения участка градиентного (по азоту) покрытия (Zr,Al,Nb)N (*а, в*); энергетический спектр, полученный с участка фольги области «3»; изображения (*г, д, е, ж*), полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов N, Al, Zr и Nb, соответственно. Результаты элементного анализа (*з*). Стрелкой указана граница покрытия с подложкой.

Толщина слоев, обогащенных цирконием составляет (24-26) нм, обогащенных алюминием – (12-15) нм.

Структура и фазовый состав градиентных (Zr,Al,Nb)N-покрытий



ПЭМ-изображения структуры поверхности покрытия; а, б – светлые поля; в – микроэлектронограмма; г-е – темные поля, полученные в рефлексах [111]ZrN (г), [200]ZrN (д), [200]ZrN + [200]AlN + [131] ZrAl (е). Стрелкой на (а) указана поверхность покрытия

Средний размер кристаллитов ZrN находится в диапазоне (1,1-3,0) нм. Кристаллиты объединяются в столбики с высотой до 24 нм и шириной от 2 до 7 нм. Кристаллиты AlN имеют размеры 1,2-3,2 нм. Их столбики имеют размеры в высоту – до 15 нм; в ширину – 3-7 нм. Стоит отметить, что кристаллиты фаз на основе Zr и Al присутствуют в обоих видах слоев, но их объемная доля разная. В светлых слоях превалируют фазы на основе AlN, в темных – на основе Zr.

Особенности вакуумно-дугового плазменно-ассистированного метода осаждения градиентных по азоту покрытий и многослойных покрытий системы Me/MeN

1. Малоинерционность метода (≤ 1 мс), т.е. возможность создания резких границ между слоями или контролируемый градиент элементов;
2. Постоянные давление и состав рабочей смеси газов, ток разряда источника металлической плазмы;
3. Использование режимов плазменного ассистирования позволяет получить покрытия с нанокристаллической структурой и высокими физико-механическими и трибологическими характеристиками;
4. Требуется оптимизация режимов осаждения (парциальное давление азота, ток разряда и др.);
5. Невозможность получить в азотосодержащей среде даже при низком парциальном давлении азота (~0.01 Па) металлический монофазный слой.

Список опубликованных по данной теме работ за последние 3 года:

1. O.V. Krysina, Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, et al. Composition, structure and properties of Mo-N coatings formed by the method of vacuum-arc plasma-assisted deposition. // Surface and Coatings Technology. – 2021 – V. 416. – P. 127153 (1-10). IF– 4,158 (Q1)
2. O.V. Krysina, N.N. Koval, S.S. Kovalsky, et al. Low-inertia control method of nitrogen concentration in the PVD nitride coatings by non-self-sustained arc discharge with thermionic and hollow cathodes. // Vacuum. – 2021. – V. 187. – P. 110123. IF 3,627 (Q2)
3. O.V. Krysina, Yu.F. Ivanov, N.A. Prokopenko, et al. 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. – V. 387. – P. 125555. IF– 4,158 (Q1)
4. O.V. Krysina, N.A. Prokopenko, Yu.F. Ivanov, et al. Multi-layered gradient (Zr,Nb)N coatings deposited by the vacuum-arc method. // Surface and Coatings Technology. – 2020. – V. 393. – P. 125759. IF 4,158 (Q1)
5. О.В. Крысина, В.В. Шугуров, Н.А. Прокопенко и др. Формирование ZrNbN покрытий вакуумно-дуговым методом. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62. – №6. – С. 31-36. IF – 0,664 (Q3)
6. О.В. Крысина, Ю.Ф. Иванов, Н.А. Прокопенко, и др. Однослойные покрытия на основе молибдена и его нитридов, формируемые вакуумно-дуговым методом: синтез, свойства, структура. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64. –№2. – С. 107-114. IF – 0,664 (Q3)
7. V.V. Shugurov, N.N. Koval, O.V. Krysina, N.A. Prokopenko. 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. – V. 1393. – P. 012131. IF – 0,21 (Q4)
8. О.В. Крысина, Ю.Ф. Иванов, Н.А. Прокопенко, В.В. Шугуров, О.С. Толкачев. ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ: ДИЗАЙН, ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СОСТАВ, СВОЙСТВА. Глава 15, С 300-320. // Глава в монографии Структура и свойства твёрдых тел, подвергнутых высокоинтенсивному воздействию). – Новокузнецк: «Полиграфист», 2020. – 337 с.

Институт сильноточной электроники СО РАН,
Томск, Россия

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ !!!

krysina@opee.hcei.tsc.ru



Dear friends and colleagues!

We are glad to announce the start of registration for the 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE) to be held in October 2–8, 2022, in Tomsk, Russia.

We hope that the epidemiological situation in the world will get much better and our meeting will have its usual face to face format. Anyway, we'll do our best to provide fruitful communication at the Congress.

https://efre2022.hcei.tsc.ru