

И. Ш. Абдуллин, М. М. Миронов, И. И. Васильев

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

*Ключевые слова:* нитриды, структура нитридов с оксидом циркония, наноразмерные кристаллы.

*Получены покрытия нитридов с упрочняющей фазой из оксида циркония на поверхности нержавеющей стали и диэлектрике – поликорунде. Показано, что при ионно-плазменной конденсации кристаллы оксида циркония повышают плотность и твердость нитридного покрытия. Покрытие получается однородным, без столбчатой структуры.*

*Keywords:* nitrides, the structure of nitrides with of zirconium oxide, nano-sized crystals.

*Condensed nitride coating with reinforcing phase of zirconium oxide on the surface of stainless steel and polikorunde. It is shown that in ion-plasma condensation of zirconia crystals increase the density and hardness of the nitride coating. Coating is uniform, without a columnar structure.*

Неравновесные условия получения конденсатов при ионно-плазменной конденсации позволяют создавать в них совершенно уникальные фазово-структурные состояния и достигать при этом высоких функциональных свойств [1 – 4]. Это, в значительной степени, связано с получением при конденсации наноматериалов, структурное состояние которых занимает промежуточное положение между аморфным и микрокристаллическим, в результате чего свойства таких материалов зачастую отличны как от присущих аморфному, так и микрокристаллическому состоянию [5 – 6].

Формирование конденсатов в соответствии с этими механизмами предполагает значительно более сильную связь осаждаемых атомов между собой, чем с подложкой, что позволяет образовываться при достаточно сильных пересыщениях такого конденсируемого пара зародышам кристаллической или жидкой конденсированной фазы, разрастающихся в дальнейшем сначала в двух, а затем в трех измерениях [7]. Такой механизм предполагает рост конденсата по модели Фольмера-Вебера (островковый рост).

Конденсация из ионно-плазменных пучков, средняя энергия частиц в которых может достигать десятков и сотен электронвольт, характеризуется значительно более сложными физическими процессами при осаждении по сравнению с терморезистивными методами получения материала. Сложность моделирования таких процессов привела к тому, что в настоящее время нет единого подхода для объяснения механизмов формирования полученных эмпирически многочисленных фазово-структурных состояний, свойственных методу ионно-плазменной конденсации. Поэтому изучение формирования фазово-структурного состояния конденсируемого материала представляет большой интерес.[8-9]

Образцы получались ионно-плазменной конденсацией в плазме дугового разряда испарением двух титановых и одного циркониевого катода в среде азотокислородной смеси на подложки из поликорунда, стали 9ХФ.

Исследование структурного состояния осуществлялось на электронно-сканирующем микроскопе “EVEX Mini-SEM SX3000”. Твердость покрытия определяли на микротвердомере НМV-2 фирмы Shimadzu по ГОСТ 9450-76.

Как показывают исследования, нитриды тугоплавких металлов полученные ионно-плазменной конденсацией имеют столбчатую структуру. [10-11] Такие структуры обладают пористостью 3-7%.

Известно, что при определенных условиях цирконий с кислородом образует твердое кристаллическое соединение со структурой кубической сингонии.[12] При ионно-плазменной конденсации кристаллы оксида циркония повышают плотность и твердость нитридного покрытия в целом. Покрытие получается однородным, без столбчатой структуры (рисунок 1).

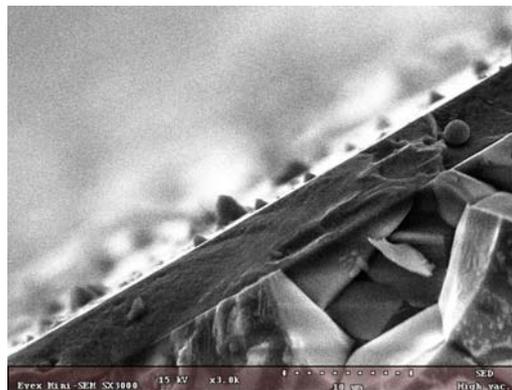


Рис. 1 – Скол нитридного слоя на поликорунде

В процессе осаждения покрытия в среде азотокислородной смеси в первую очередь образуются кристаллы  $ZrO_2$ . Это обусловлено тем, что скорость взаимодействия циркония с кислородом в 50 раз выше, чем с азотом.[13] Образовавшиеся в плазме кристаллы оксидов кубической сингонии, являющиеся центрами кристаллизации, заряжаются отрицательно и обрастают нитридной фазой, образуя наноразмерный кластер с ядром повышенной твердости. Кубическая структура кристаллов оксидов сохраняется за счет стабилизации нитридами. Формирование кластерной структуры происходит

только при малой концентрации кислорода в азотокислородной смеси, так как при этом не протекает процесс собирательной рекристаллизации оксидов циркония, следовательно, невозможен рост кристаллов оксидов.

Покрытие, структурированное таким образом, обладает высокой твердостью, превышающей почти в 2 раза твердость покрытия из нитридов титана и циркония. Кроме того, случайно расположенные в покрытии структурированные кластеры с ядром повышенной твердости, состоящим из оксидов циркония, обеспечивают высокую износостойкость покрытия. Этому свидетельствуют снимок покрытия на рисунке 2, на котором изображены сфероидальные частицы на поверхности шлифа покрытия.

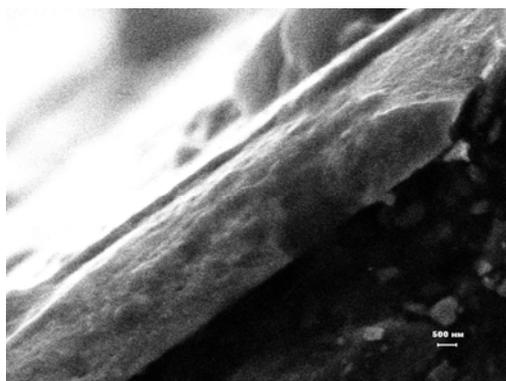


Рис. 2 – Шлиф покрытия на стали 9ХФ

При таком осаждении содержание оксида титана в покрытии незначительно из-за низкой скорости образования конденсата оксида титана по сравнению с оксидом циркония или гафния. Это объясняется тем, что образование оксида циркония термодинамически более выгодно, чем оксида титана (энтальпия образования оксида титана на 15÷20% ниже, чем циркония и гафния).

Оптимальный диапазон содержания кислорода в реакционной газовой смеси – 1÷3 масс.%. Дальнейшее увеличение количества кислорода приведет к росту микродеформаций, появлению дополнительных остаточных напряжений и отслоению покрытия, следовательно, к снижению износостойкости. При уменьшении количества кислорода менее 1 масс.% также уменьшается и объем оксидной фазы из  $ZrO_2$  в покрытии, в результате чего падает износостойкость покрытия.

Для того чтобы обеспечить высокую адгезионную прочность покрытия и его стойкость к образованию и распространению трещин без снижения микротвердости, содержание нитрида титана в покрытии должно составлять не менее 50 масс.%. Это достигается использованием, по меньшей мере, двух катодов один из которых циркониевый, остальные титановые.

Для процесса ионно-плазменной конденсации основным, влияющим на износостойкость параметром, является давление реагирующего газа.

При низком давлении азотокислородной смеси в камере (менее 0,07 Па) образуются плотные бестектурные беспористые покрытия с большим содержанием капельной фазы, которая в случае расположения на границе конденсат-подложка является причиной снижения прочности их сцепления. При давлении реакционного газа 0,07÷0,45 Па формируется мелкая плотная текстура, которая характеризуется оптимальным соотношением металлической и ионной составляющих связи. При этом содержание капельной фазы уменьшается. При дальнейшем повышении давления (более 0,45 Па) происходит резкое увеличение количества пор и отслоений в покрытии.

## Литература

1. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 386 с.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
3. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Наноматериалы конструкционного назначения//Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1-2. – С. 71-81.
4. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах II. Механические и физические свойства//ФММ. – 2000. – Т. 89, № 1. – С. 91-112
5. Соболев О.В. Особенности формирования структуры ионно-плазменных конденсатов в кластерном и нанокристаллическом состояниях//Сборник докладов 7-й Международной конференции “Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов”. – Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПЦ “Контраст”. – 2006. – Т. 3. – С. 72-80.
6. Шпак А.П., Погосов В.В., Куницкий Ю.А. Введение в физику ультрадисперсных сред. – К.: Академперіодика, 2006. – 424 с
7. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
8. М.М. Гребенщикова, И.И. Васильев, М.М. Миронов. Плазменные конденсаты нитридной керамики с упрочняющей нанофазой. Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №11, С 52
9. И.Ш. Абдуллин, М.М. Гребенщикова, М.М. Миронов. Фазовый состав биосовместимых плазменных конденсатов нитридов с нанофазой. Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №11 – С.568.
10. А.И. Кульментьев. Структура и свойства нанокристаллических покрытий из нитрида титана, полученных при непрерывном осаждении или ионно-плазменной имплантацией. Компрессорное и энергетическое машиностроение. №2 (24) июнь 2011. С-36-39.
11. А.А. Андреев. Вакуумно-дуговое модифицирование поверхности стальных изделий. ФИП PSE, 2007, т. 5, № 3-4, vol. 5, No. 3-4
12. Электронная библиотека. Кубическая окись циркония. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-50/29.htm>
13. Фоминых В. П., Яковлев А. П. Электросварка. Изд. 4-е, перераб. и доп. М., «Высш. школа», 1976. С. 288.