

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 HNV-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÷3масс.%. Дальнейшее увеличение количества кислорода приведет к росту микродеформаций, появлению дополнительных остаточных напряжений и отслоению покрытия, следовательно, к снижению износостойкости. При уменьшении количества кислорода менее 1масс.% 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 50масс.%. 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 0,07Па) образуются плотные бестекстурные 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.