

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВИАЦИОННЫЙ
ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Расулов Элдар Кулдарович

«Подготовка микрошлифов с покрытием различного состава»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание степени магистра

Научный руководитель: д.т.н., проф. Сабиров Р. Х.

Ташкент – 2011 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Введение	4
Глава 1. МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ	7
Глава 2. Методы получения покрытий	22
2.1. Методы распыления.....	22
2.2. Методы осаждения.....	28
2.3. Методы плазменного напыления.....	31
Глава 3. Методика проведения экспериментальных исследований..	35
3.1. Подготовка микрошлифов с покрытием различного состава...	49
3.2. Определение толщины покрытий.....	51
3.3. Определение микротвердости покрытий.....	54
3.4. Определение фазового и химического состава покрытий.....	56
3.5. Определение коррозионной стойкости покрытий.....	60
Заключения	86
Список использованной литературы	87

Глава 1. МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Современный уровень развития машиностроения и самолетостроения в значительной мере определяется используемыми материалами и технологией. Повышение ресурса деталей машин, инструментов за счет увеличения их износостойкости, коррозионной стойкости, надежности и производительности является одним из главных факторов повышения эффективности производства.

Повышение износостойкости деталей машин, режущего инструмента и технологической оснастки за счет нанесения тонких износостойких покрытий на сегодняшний день является самым эффективным способом.

Эксплуатационные свойства инструментов, деталей машин с покрытиями во многом определяются их структурой, химическим и фазовым составом и как следствие технологическими режимами формирования. Таким образом, весьма важным является установление влияния структуры, химического и фазового состава, а также технологических параметров на свойства покрытий. Весьма важным также является синтез покрытий нового состава, а также изучение влияния их состава на свойства.

Поставленная цель исследования влияния технологических параметров ионного распыления на состав и свойства покрытий на основе их нитридов и оксидов является актуальной, а ее решение своевременным.

Для достижения поставленной цели магистрант решил следующие задачи:

-исследовано влияние технологических параметров процесса ионного

распыления на фазовый, химический состав, а также на свойства покрытий на основе и их нитридов и оксидов.

-разработан технологический процесс формирования покрытий на основе и их нитридов и оксидов.

Прикладное значение диссертационной работы состоит в разработке технологии формирования покрытий на основе циркония, легированных ниобием и их нитридов и оксидов, которые позволяют повысить эксплуатационные свойства основы.

Научная новизна диссертационной работы заключается в получении магнетронным распылением покрытия на основе циркония легированные ниобием, их нитридов и оксидов, а также в установлены связи свойств покрытий с технологическими режимами их формирования.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на республиканских научно-технических конференциях 2003 и 2004гг. По результатам проведенных исследований опубликованы две статьи.

Полученные данные отличаются достоверностью и точностью, имеют научную и практическую значимость.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

-Из механических свойств исследована только микротвердость.

-При измерении микротвердости желательно бы использовать бицилиндрический наконечник.

2. Методы получения покрытий

Здесь и в дальнейшем, под словом «покрытие» или «пленка» подразумевается поверхностное образование на исходном материале, существенно отличающееся своими кристаллохимическими, физико-механическими и теплофизическими свойствами от соответствующих характеристик материала основы, значительно улучшающее свойства последнего.

При вакуумном ионно-плазменном осаждении покрытий важную роль играют ионы или плазма. Плазма активирует плазмохимические реакции между атомами металла и реактивного газа или способствует образованию ионов компонентов металла или газа, поток которых воздействует на подложку перед и в процессе осаждения покрытия.

При ионной бомбардировке поверхности подложки происходит распыление, образование дефектов в поверхностном слое, нарушение кристаллографического строения, изменение морфологии и состава поверхности, поглощение газов, нагрев подложки, образование легированного подслоя.

Распыление представляет собой физический процесс, вызванный передачей атомам подложки кинетической энергии бомбардирующей частицы,

достаточной, чтобы “выбить” атом подложки.

Поскольку распыление приводит к удалению поверхностного слоя, его называют ионной очисткой или ионным травлением. В случае использования газов, взаимодействующих с материалом подложки, процесс называют реактивной плазменной очисткой или травлением.

Воздействие потока высокоэнергетических частиц перед нанесением покрытия на подложку и во время осаждения материала увеличивает прочность сцепления покрытия с основой за счет процессов ионного перемешивания и термодиффузии.

Сочетание термической активации и смещение атомов способствует наряду с высокой концентрацией точечных дефектов образованию дислокационных сеток, которые, в конечном счете, изменяют структурно-энергетическое состояние поверхностного слоя.

Если дефекты, создаваемые ионной бомбардировкой, достаточно устойчивы, то кристаллическая структура в поверхностном слое будет разрушаться и превращаться в аморфную.

Все многообразие ионно-плазменных методов можно разделить на три группы, взяв за основу признак, из какой фазы (атомарной, ионной или плазменной) происходит формирование покрытия [17]. В свою очередь каждую группу можно разделить на подгруппы по технической реализации метода. По используемой фазе вещества для получения покрытий методы подразделяют на ионное распыление (cathode sputtering), ионное осаждение (ion plating), плазменное напыление (ion bond).

Более детальное рассмотрение этих методов, проведенное далее, поможет выявить преимущества и недостатки каждого метода, а также область применения их в машиностроении.

3.4. ПОДГОТОВКА МИКРОШЛИФОВ С ПОКРЫТИЕМ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Приготовление микрошлифов с покрытием различного состава состоит в вырезании образца, шлифовке и полировке до зеркального блеска [13, 14].

Вырезанный образец затачивался на абразивном круге (зернистостью 46 и 60) с периодическим охлаждением, не допускающим перегрева образца.

Заточенный образец шлифовался шлифовальной бумагой с постепенным переходом от бумаги марки № 12 – 3 с зернистостью от 125 до 25 мкм к бумаге марки М-40 – М-5 микронной зернистостью от 28 до 3,8 мкм до полного удаления рисок. При переходе от одного номера зернистости к другому производилась очистка образцов от абразива и менялось направление шлифовки на 90°. При подготовке микрошлифов не допускался резкий переход с грубой шлифовки на мелкую, так как в результате этого часто создается ложное впечатление, что шлиф хорошо приготовлен. На самом деле происходит лишь сглаживание вершин гребней, возникающих после грубой шлифовки и заполнение впадин сошлифованным металлом и абразивом, что обнаруживается после травления образца, на котором четко проступают царапины.

Шлифовка образцов производилась вручную, при этом шлифовальная бумага кладется на ровные плоские плиты (стекло, мрамор), возможен также вариант шлифовки на специальных станках с закреплением шлифовальной бумаги на вращающихся дисках или лентах (см. рис. 3.5.), но в данном случае

этот метод не использовался. После окончательной шлифовки образец тщательно очищался от абразива и полировался до полного исчезновения рисок. Для полировки образцов, кроме шлифовальной бумаги применялись специальные пасты. Паста ГОИ, в состав которой входит окись хрома, стеарин, олеиновая кислота, сода, керосин, наносилась на мягкое сукно. Полировка производилась вручную с периодическим контролем поверхности микрошлифа визуальным методом.

Помимо механической полировки, существуют ряд прогрессивных методов, таких как: химико-механическое полирование, при котором в состав полирующей смеси вводится химически активное вещество, воздействующее на поверхность образца и ускоряющее процесс полирования; метод электрохимического полирования, при котором образец в качестве анода помещают в электролитическую ванну. Состав электролита (фосфорная, серная, хлорная кислота), материал пластины катода (свинец, медь, алюминий, цинк) и плотность тока на аноде (образце) зависят от полируемого материала. При пропускании тока все неровности оставшиеся после шлифовки образца, растворяются и образец приобретает ровную зеркальную поверхность. Так как эти методы более дорогостоящие, в данной работе они не использовались.

3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЯ

Существуют следующие методы определения толщины покрытия: весовой и микроскопический. Весовой метод заключается во взвешивании исследуемого образца до, и после нанесения покрытия и последующим вычислении средней толщины покрытия как отношения разности весов микрошлифа к площади

поверхности, на которую нанесено покрытие. Микроскопический метод заключается в измерении толщины покрытия с помощью микроскопа.

В данной работе был выбран микроскопический метод, так как он позволяет определить абсолютную толщину покрытия в любом месте шлифа, где это необходимо, а не среднюю толщину как при весовом методе.

Для измерения микроскопическим методом шлифы необходимо было предварительно подготовить. Суть подготовки заключалась в обработке одной грани микрошлифа для визуального разграничения между покрытием и подложкой. Это достигается снятием покрытия с этой грани с последующим ее травлением слабым раствором азотной кислоты, что позволило получить более четкое визуальное разграничение между покрытием и материалом основы, частично удалив материал основы (подложки) примыкающий к покрытию. После этого поверхность микрошлифа была обработана спиртом. Это убрало остатки жира и частицы грязи, которые могли бы затруднить процесс определения истинной толщины покрытия. Качество приготовления микрошлифа при определении толщины покрытия данным методом является наиболее важным критерием, от которого зависит точность измерения.

Последующий этап определения толщины покрытия, а именно работа с микроскопом, был проведен на фотомикроскопе «НЕОРНОТ-21». При измерении толщины покрытия на фотомикроскопе «НЕОРНОТ-21» необходимо получить четкую картину микрошлифа, при которой отчетливо виден слой покрытия. Затем с помощью шкалы расположенной на стекле окуляра визуально определялось количество делений, соответствующее толщине покрытия. Затем по таблицам, прилагаемым к документации по микроскопу, в зависимости от увеличения, полученного с помощью микроскопа, определялась толщина покрытия.

Прибор «НЕОРНОТ-21» – ,предназначенный для исследования металлов и минералов, инвертированный фотомикроскоп отраженного света. Как показывает его оптическая схема (рис. 3.6.), даваемый лампой (O1) световой пучок попадает после прохождения через включенные в ход лучей (встроенные или дополнительно вставленные) светофильтры (O2) в иллюминатор. На рисунке изображен рассчитанный на большие масштабы изображения иллюминатор со встроенным в ход лучей плоскопараллельным стеклом, который может быть заменен иллюминатором для малых увеличений или поляризационным иллюминатором с призмой Берека. Под иллюминатором находится переключатель увеличений с 5 по выбору включающимися в ход лучей тубусными линзовыми системами (O3).

При включенной в ход лучей отклоняющей призме (O5), покидаючи данную тубусную линзовую систему световой пучок падает через встроенный проектив (O6) на связанный с фотографическим затвором светорасщепляющий кубик (O7), который пропускает одну часть лучей во встроенный крупноформатный кассетный тубус (O8) и отклоняет другую в сторону встроенного ФЭУ автоматического регулятора экспозиции. Вместо светорасщепляющего кубика с затвором (O7), в ход лучей может быть включена отклоняющая призма, направляющая световой пучок на просветный проекционный экран.

Если первая отклоняющая призма (O5) выключена из хода лучей, то покидающий тубусную линзовую систему световой пучок попадает через дальнейшие отклоняющие призмы и промежуточную линзу в насаженный на микроскоп окулярный тубус. Вместо первой призмы (O5), в ход лучей может быть включена другая отклоняющая призма, которая направляет световой пучок в насаженное на микроскоп фотоустройство (O4) из агрегатных узлов

микрофотографической системы mf.

В ходе проведения измерений для исследуемых режимов нанесения покрытий полученная толщина варьировалась в пределах $3 \pm 0,15$ мкм. Для простоты дальнейших исследований, толщина условно принята равной 3 мкм.

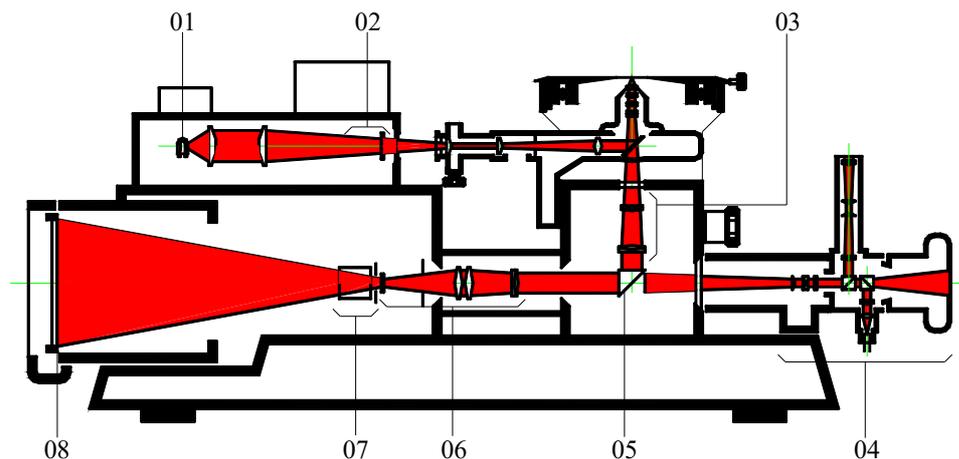


Рис. 3.6. Оптическая схема фотомикроскопа НЕОРНОТ-21

3.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ

Метод измерения микротвердости регламентирован ГОСТ 9450-76. Испытание на микротвердость проводят по методу восстановленного отпечатка (размеры отпечатков, определяются после снятия нагрузки), когда на поверхность покрытия наносят отпечаток под действием статической нагрузки P , приложенной к алмазному наконечнику в течении определенного времени t . Число твердости определяют делением приложенной нагрузки P в H или кгс на условную площадь боковой поверхности полученного отпечатка S в (мм^2).

Для определения микротвердости покрытий использовали прибор ПМТ-3. В качестве алмазного наконечника использовалась четырёхгранная пирамида с квадратным основанием с углом заострения $\alpha=136^0$ четырёхгранная

пирамида. Обозначается индексом «□» или «кв».

Твердость определяют по формулам или по стандартным таблицам в зависимости от формы индентора, нагрузки P и размера диагоналей отпечатка [23, 26].

Для четырёхгранной пирамиды с квадратным основанием величина микротвердости определяется:

$$H_{\text{кв}} = \frac{P}{S} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} \approx \frac{1,854P}{d^2},$$

где d – среднее арифметическое длины обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм.

При выборе нагрузки исходя из предполагаемой глубины отпечатка. Минимальная толщина покрытия должна превышать глубину отпечатка не менее чем в 10 раз. Размер отпечатка, который может быть качественно измерен на приборе ПМТ-3, составляет 3-4 мкм.

При определении микротвердости к образцам с покрытиями предъявляются следующие требования:

1. Шероховатость образцов или изделий в месте испытания должна быть $Ra \leq 0,32$ мкм.
2. Изделие или образец не должны смещаться, прогибаться и проворачиваться при проведении испытаний.
3. Поверхность изделия должна быть установлена перпендикулярна к оси алмазного наконечника.
4. Минимальная толщина изделия (образца) должна быть не менее 10-кратной глубины отпечатка.

5. Не допускается наличие смазки или влаги на поверхности испытываемого материала и индентора.

Испытания на микротвердость проводили при нагрузках 0,196Н (20гс) и 0,490Н (50гс). Продолжительность времени выдержки под нагрузкой составлял ~ 5с.

3.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОКРЫТИЙ

3.7.1. Определение фазового состава покрытий

Фазовый состав покрытий изучался методом рентгеноструктурного анализа. Суть данного метода заключается в облучении образца рентгеновским излучением и улавливании отраженных лучей [6, 9]. Отражение исследуемым кристаллом рентгеновских лучей в приемное окно детектора осуществляется в соответствии с законом Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\Theta,$$

где n – порядок отражения рентгеновского излучения; λ – длина волны характеристического излучения; d – межплоскостное расстояние кристалл - анализатора; Θ – угол падения рентгеновских лучей на кристалл.

Это означает, что при определенном угле Θ кристалл «отражает» только те характеристические лучи, которые удовлетворяют закону Вульфа-Брэгга. Сравнительная простота рентгеновского спектра любого вещества, состоящего из малого числа практически слабо зависимых от типа химических связей линий, делает рентгеноструктурный анализ быстрым и достаточно надежным.

Характерной особенностью обработки данных рентгеноструктурного анализа является широкое использование констант, определенных ранее экспериментально или вычисленных теоретически. Это значительно ускоряет и

облегчает процесс обработки результатов исследования.

В случаях, когда можно предполагать, какие вещества присутствуют в исследуемом образце, качественный рентгеноструктурный анализ заключается в сравнении экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий с эталонными рентгенограммами [12]. При сравнении следует иметь в виду, что данные таблиц в основном относятся только к соединениям стехиометрического состава, а при образовании твердых растворов значения межплоскостных расстояний закономерно изменяются.

Статистические флуктуации фона также оказывают влияние на точность качественного анализа.

Специальный анализ ошибок показывает, что за дифракционные максимумы можно с достоверной точностью принимать пики с величиной, в три раза превышающей величину средних отклонений для фона.

В данной работе исследования фазового состава производили на дифрактомере ДРОН-2,0 общего назначения. В данном дифрактомере используется трубка типа БСВ-11. Основные характеристики дифрактомера следующие: максимальное напряжение – 50 кВ; максимальный анодный ток – 60 мА; пределы измерения углов дифракции от -90 до $+164^\circ$; угловая отметка производится через $0,1^\circ$ и $1,0^\circ$. Точность измерения углов дифракции $\pm 0,005^\circ$. Самопишущий потенциометр КСП-4: погрешность показаний на шкале 0,25%, погрешность записи на диаграммной ленте 0,5%.

Имеется возможность проведения рентгеноструктурного анализа как в CoK_α так и в CuK_α излучениях.

3.2. Определение химического состава покрытий

Химический состав покрытий изучался методом ионного рассеяния и Оже-

спектроскопии. Метод Оже-спектроскопии основанный на эффекте, открытом П. Оже при исследовании процессов ионизации газа под действием рентгеновских лучей, состоит в следующем [10, 11, 15]. Если атом поглощает рентгеновский квант, энергия которого достаточна для ионизации одной из внутренних оболочек (например, К), то образовавшееся при этом вакантное место может быть заполнено электроном из другой оболочки, например L_1 . Если E_K и E_{L_1} – энергии, необходимые для удаления электрона с К и L_1 оболочки на бесконечность, то выделяющаяся энергия равна $E_K - E_{L_1}$. Эта энергия может быть реализована двояко:

1) в виде кванта излучения $h\nu = E_K - E_{L_1}$;

2) передача безизлучательным процессом другому электрону из какой-либо оболочки, например L_2 .

Энергия $|E_K - E_{L_1}| - E_{L_2}$ может быть положительна (или равна нулю) и в этом случае электрон покинет атом. Отметим, что если энергетический баланс восстанавливается испусканием рентгеновского кванта, то правила отбора, управляющие процессом, ограничивают информацию. Оже-процесс не подвержен этим ограничениям. Вышеизложенное остается справедливым и тогда, когда вакансия во внутренней оболочке создается иным путем, например, электронным пучком с энергией, достаточной для ионизации этой оболочки (этот способ и используется в электронной Оже-спектроскопии).

В данной работе при исследовании химического состава использовался малоугловой Оже-спектрометр созданный по принципу дифференцирования энергетического распределения вторичных электронов, получаемого с помощью электростатического анализатора с разрешающей способностью по энергиям $\Delta E/E = 0,5\%$, представлен на рис. 3.7.

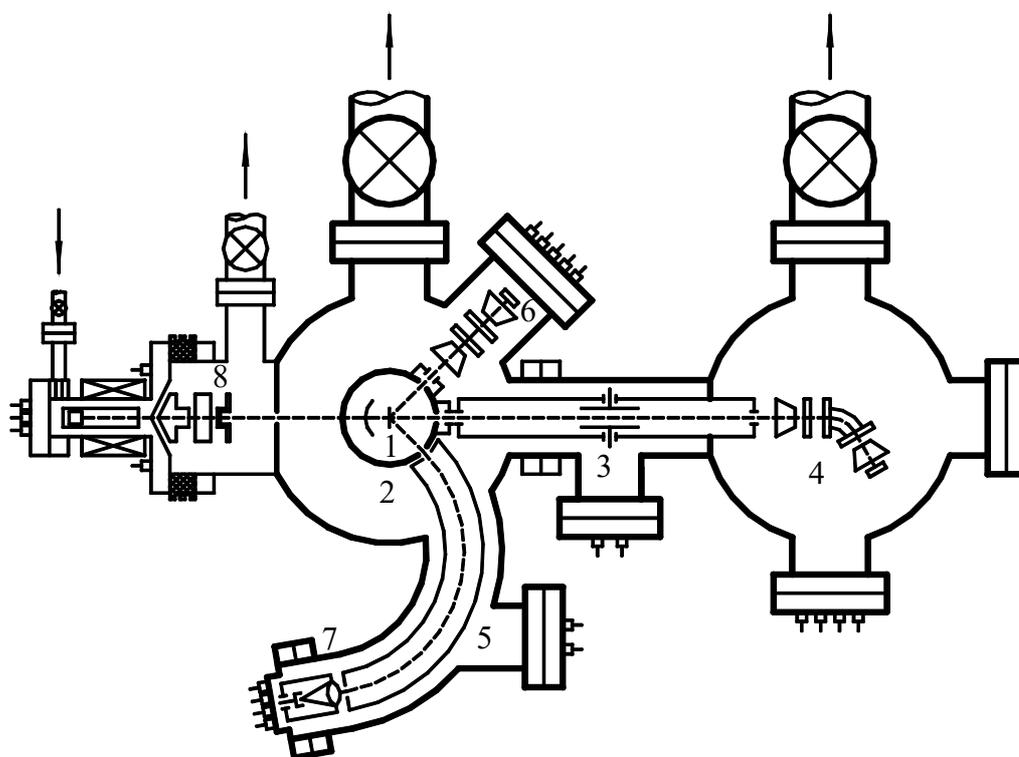


Рис. 3.7. Малоугловой электронный Оже-спектрометр.
 1 – образец; 2 – коллектор; 3 – коллимирующее устройство; 4 –
 электронный источник с электростатической линзой; 5 – анализатор; 6 –
 умножитель (каналотрон); 7 – ионный источник.

Установка состоит из двух цилиндрических камер: в первой камере установлены мишень 1(образец) с системой очистки поверхности мишени электронной бомбардировкой и коллектор 2 для измерения интегрального количества вторичных электронов, вызываемых мишенью под действием первичных электронов. Коллектор вторичных электронов защищен экраном цилиндрическим от прямых попаданий рассеянных электронов с источника. Диаметры цилиндрического коллектора и охранного цилиндра равны $d_{\text{кол}}=90$ и $d_{\text{охран}}=95$ мм соответственно и имеют щели для входа пучка первичных и выхода вторичных электронов. Электростатический анализатор 5 установлен за

охранным цилиндром, под определенным углом по отношению к перпендикуляру мишени в плоскости падения первичных электронов.

На выходе электростатического анализатора установлен каналный умножитель (каналотрон) для усиления сигнала, выходящего из анализатора. В этой камере для исследования угловой зависимости входа Оже-электронов, эмитированных мишенью электронной бомбардировкой, была предусмотрена возможность электронной бомбардировки мишени под разными углами падения с помощью специального приспособления, приводящего к изменению ориентации мишени по отношению к пучку первичных электронов.

Малоугловой Оже-спектрометр данной конструкции также имел второй электронный источник с большой яркостью пучка для количественного Оже-анализа посредством регистрации первой производной тока вторичных электронов по энергии и ионный источник, предназначенный для ионно-электронной Оже-спектрометрии и послойного травления поверхности образца.

3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ

Существует несколько способов определения коррозионной стойкости материала, в том числе и покрытий .

Определение изменения массы образца – самый простой и надежный метод, так как непосредственно указывает количество металла, разрушенного коррозией. Этот метод используется в тех случаях, когда коррозия носит более или менее равномерный характер. Определение потери массы дает средние показатели коррозии. Для более точного их определения необходимо учитывать площадь образца, занятую коррозией.

Определение глубины проникновения коррозии. Этот метод применяют

как дополнение метода изменением массы образца, когда коррозия носит сильно неравномерный характер.

Определение количества выделившегося в процессе коррозии водорода или поглощенного кислорода (объемные методы). Объемный метод в 10 раз более точен, чем метод определения коррозии по изменению массы, и позволяет определить зависимость скорости коррозии от времени, не удаляя ее продукты и не прерывая испытаний. Метод достаточно продолжительный и требует сложного оборудования.

Определение коррозии по изменению электрического сопротивления. Если в процессе коррозии изменяется сечение образца, в материале образуются трещины, расслоения или протекает межкристаллитная коррозия, то изменяется и его омическое сопротивление. Измеряя электрическое сопротивление образцов до и после коррозии, можно судить о коррозионной стойкости металлов в данных условиях.

Определение времени до появления первого коррозионного очага или площади занятой коррозией. Метод не дает сведений о скорости коррозии, а характеризует вероятность ее возникновения. Он прост и поэтому его широко применяют при контрольных испытаниях на предприятиях, вносят в ГОСТы и ТУ. Иногда при исследовании оговаривают количество очагов коррозии, появляющихся за заданное время, или задаются временем, которое должно пройти до появления первого очага коррозии.

Метод применим, когда очаг ясно выделяется на фоне изменившейся поверхности. Необходимо иметь в виду, что время до появления первого коррозионного поражения однозначно не может характеризовать коррозионную стойкость материала. Правильнее дополнительно учитывать число центров коррозии, появляющихся во времени, так как появление очага коррозии может

быть связано с каким-нибудь дефектом в металле. Наиболее объективную оценку материала по этому показателю можно получить путем построения кривых, выражающих зависимость скорости коррозии от времени.

Коррозионную стойкость металла определяют также по площади, занятой коррозией. Для оценки защитной способности ингибиторов коррозии используют стандартную десятибалльную шкалу, приведенную в ГОСТ 9.041-74.

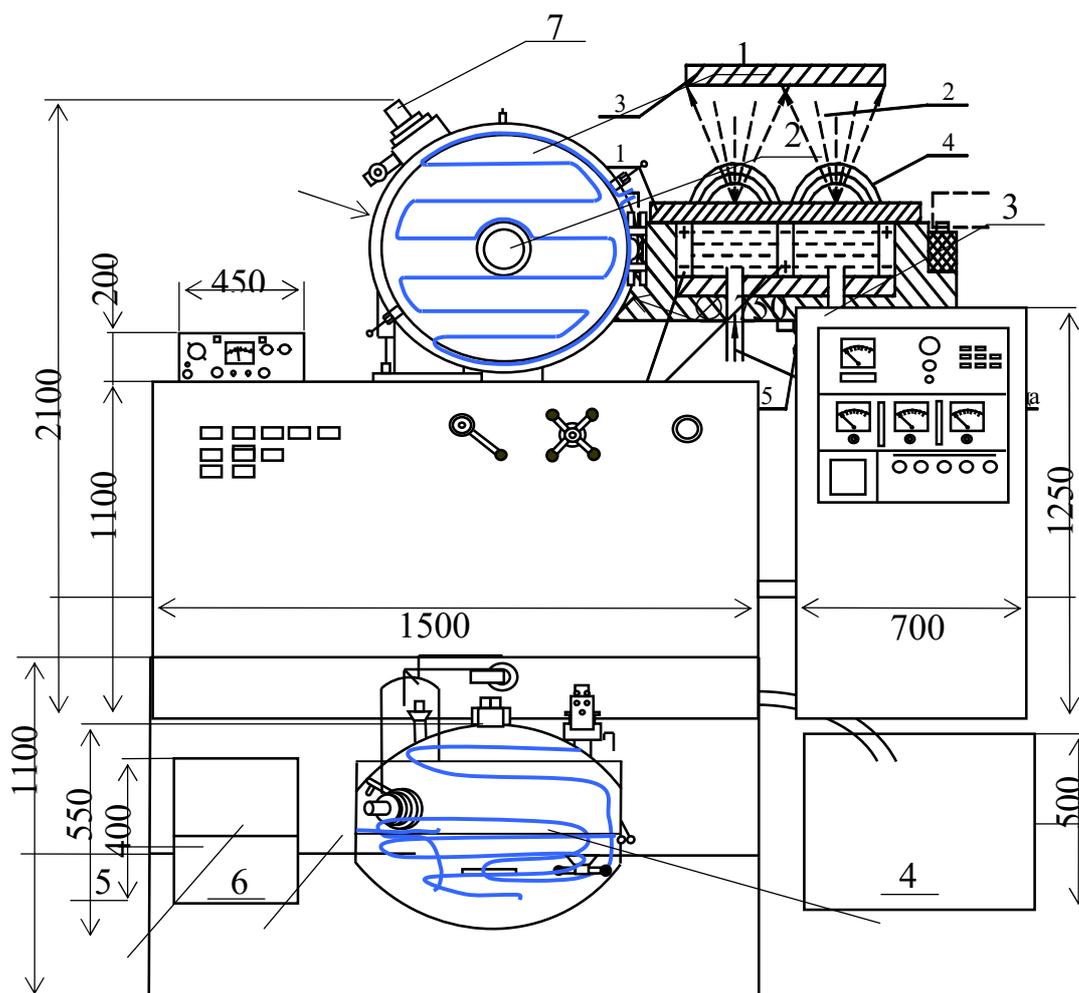
Тем самым, учитывая недостатки других методов, данный метод был выбран для исследования коррозионной стойкости покрытий, так как является наиболее простым и дающим качественную оценку коррозионного поражения.

Для определения коррозионной стойкости покрытий использовался качественный метод визуальной оценки. Коррозионную стойкость оценивали по площади пораженной поверхности. Визуальная оценка выполнялась на микроскопе МИИ-4 при увеличении 400 раз. При испытании на коррозионную стойкость использовался раствор $\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2$.

Образцы с покрытиями выдерживали в растворе в течении 1 – 60 мин с заданным интервалом (3, 10, 45 мин). Коррозионную стойкость оценивают по нарушению цветности и появлению на образцах нерастворимых продуктов коррозии (морфология, окраска) в корродирующей среде.

Магнетронное распыление материалов как метод эффективного катодного распыления металлов и сплавов имеет ряд преимуществ в сравнении с методами термического испарения материалов: это прежде всего низкая температура мишени и подложки, возможность распыления металлов и сплавов с сохранением их состава, хорошая адгезия формируемых пленок и безинерционность процессов напыления.

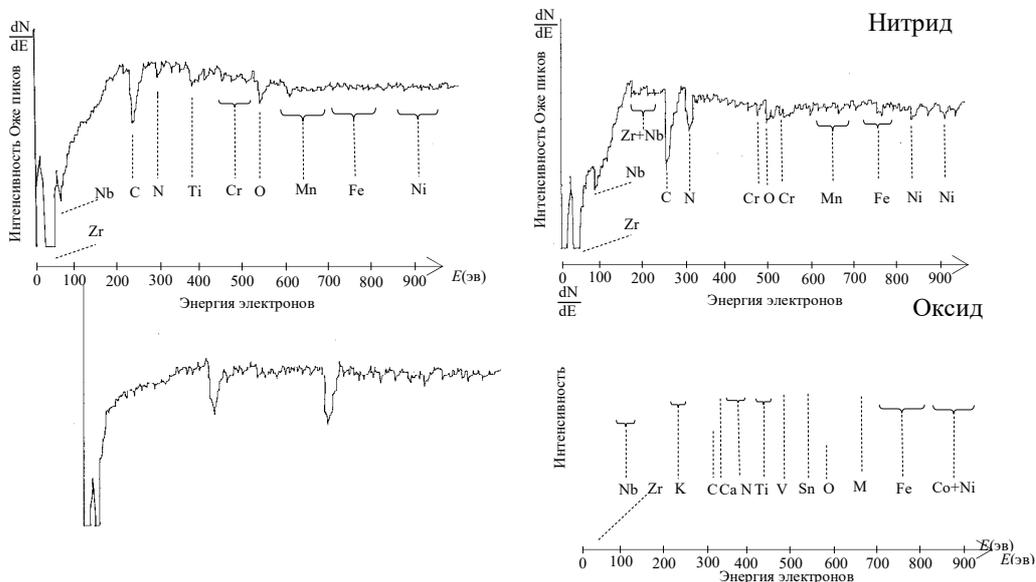
Покрытия из циркония могут быть использованы в качестве защитных и декоративных слоев на сталях и изделиях из стекла, устойчивы к кислотам и щелочам. Дополнительное окисление поверхности позволяет повысить устойчивость покрытия к коррозии в кислотных растворах.



Общий вид установки УВН 75Р

1-камера; 2-смотровое окошко; 3-шкаф управления; 4-дверца; 5-вакуумметр; 6-станина; 7-магнетронное устройство.

Химический состав покрытий



Фазовый состав покрытий

Межплоскостные расстояния параметров кристаллической
решетки покрытия

hkl	d_{hkl}	I_{hkl}	фаза	Период решетки	
				(a, нм)	(c, нм)
100	2,77	0,3	Zr	0,3198	0,516
002	2,58	1,0	Zr	0,3231	0,516
101	2,46	0,15	Zr	-	-
102	1,49	0,2	Zr	-	-

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ И ОКСИДОВ

В настоящее время состав новых покрытий получается на основе эксперимента, а также научно-обоснованного выбора. С этой точки зрения создание научно-обоснованной теории синтеза ионно-плазменных покрытий заданного состава является актуальной задачей научного и практического значения.

С целью повышения износостойкости режущего инструмента применяются нитриды и оксиды переходных металлов. Однако, во многих случаях они не удовлетворяют предъявляемым требованиям. Нитриды и оксиды переходных металлов имеют большую область гомогенности, что представляет интерес для исследований в этой области [1].

Поэтому весьма важным является изучение нестехиометрического состава, а также свойств покрытий на основе нитридов и оксидов переходных металлов, формируемых ионно-плазменным методом.

Целью настоящей работы является расчетно-экспериментальное исследование влияния технологических параметров процесса ионного распыления на фазовый и химический состав покрытий, а также их влияния на свойства покрытий на основе нитридов и оксидов циркония, легированных ниобием.

При исследованиях использовался термодинамический метод фазовых равновесий, который основан на использовании принципа максимума энтропии изолированной термодинамической системы [2]. При проведении расчетов задавались содержание химических элементов в рабочем теле и численные значения двух термодинамических параметров - давление реакционного газа, в качестве которого принят азот P (Па) и температура подложки T (К). В зависимости от технологических параметров ионно-плазменной установки - давления реакционного газа и скорости осаждения определяли содержание химических элементов(массовые потоки металла и газа).

Массовый поток азота- N_2 определялся по формуле: $q_{N_2}=1,33 \cdot 10^{-3} \cdot P$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ [2,3]. Массовый поток металла равен: $q_{Me}=K \cdot v \cdot \gamma_{Me \times Ny}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$, где v -

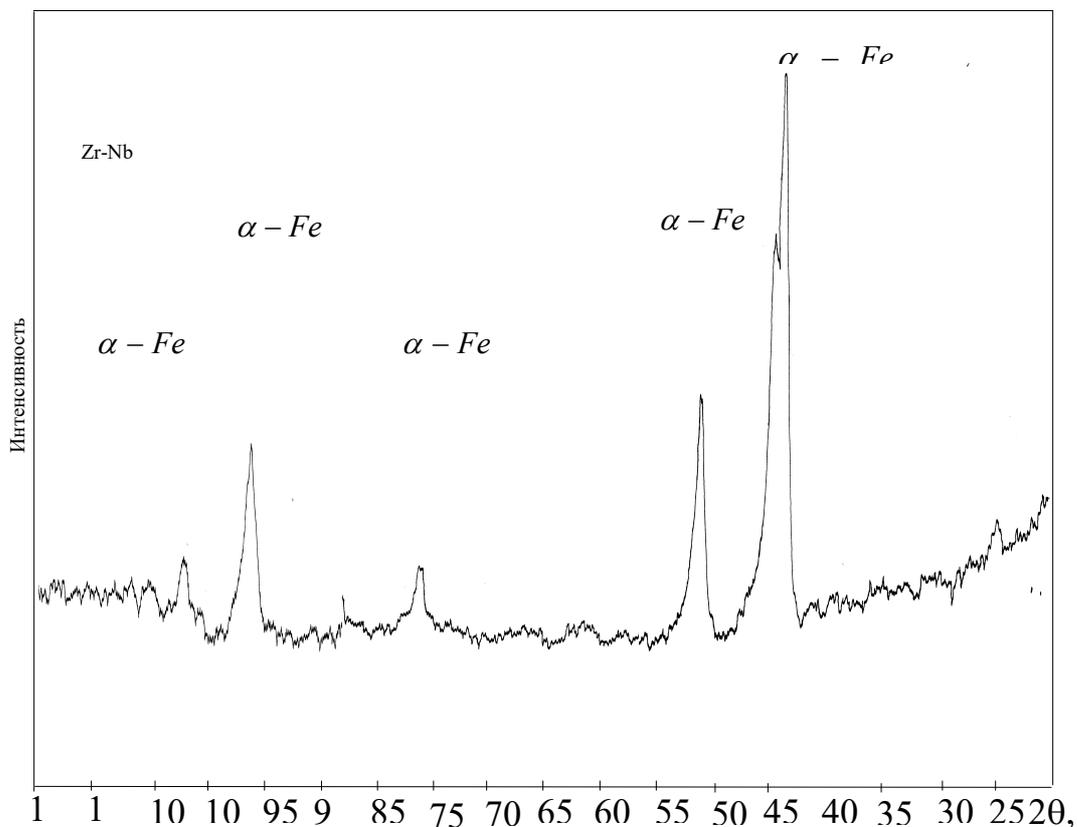
скорость осаждения покрытия, м/с (мкм/мин), γ_{MeXNy} -плотность нитрида, K -коэффициент, зависящий от молекулярной массы металлов [4,7], для циркония - $K_{\text{Zr}}=0,87$.

Изменяя давление азота в пределах от 0,004 до 1,06 Па, температуру подложки - от 200 до 1700⁰С), исследовали влияние температуры подложки, давления азота и скорости осаждения на фазовый и химический состав ионно-плазменного покрытия.

Рассчитанные фазовый и химический составы покрытий сверяли с экспериментальными данными. Для экспериментального определения фазового и химического состава покрытий использовали методы рентгеноструктурного анализа и Оже-спектроскопии.

Фазовый состав исследовался на дифрактометре Дрон-2,0 в излучении CoK_2 с использованием железного селективно-поглощающего фильтра. Рабочий ток- 10мА; высокое напряжение- 30кВ; скорость перемещения детектора- 1град\мин.

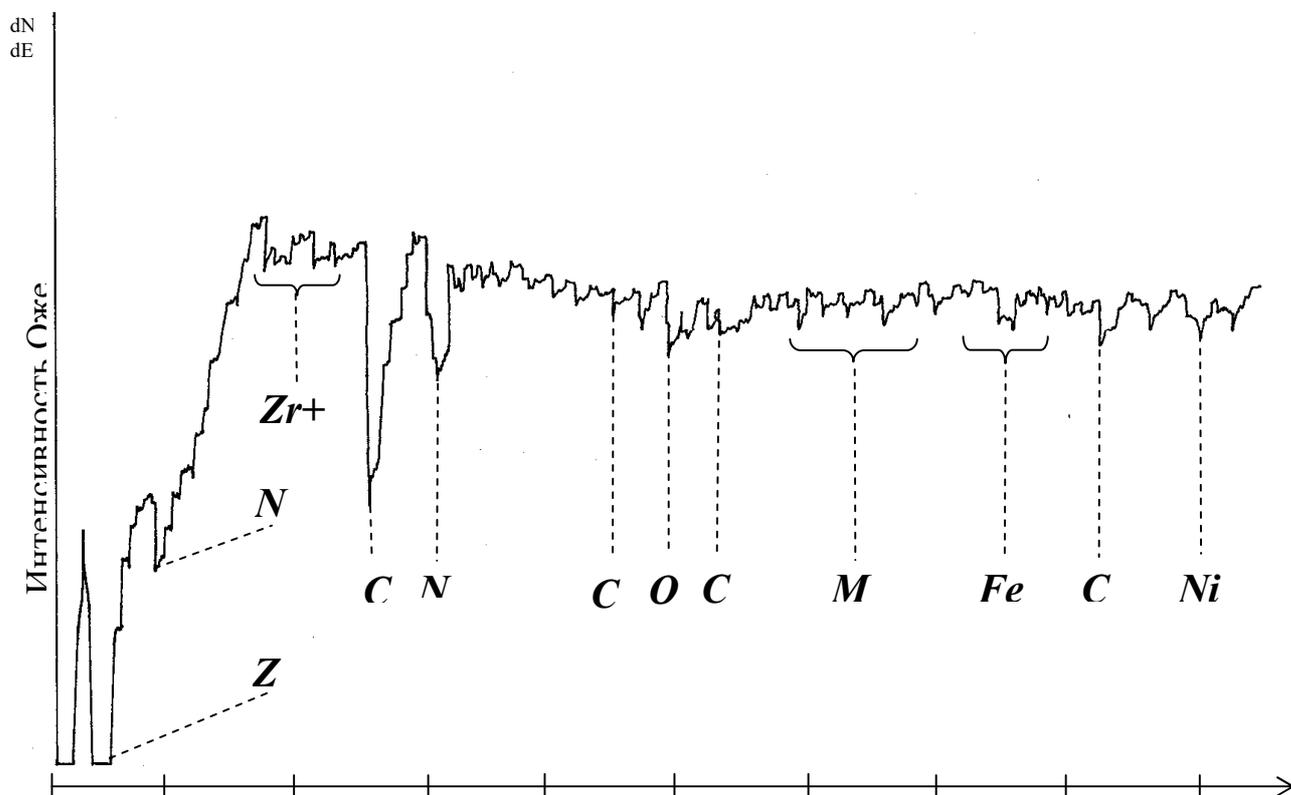
Фрагменты дифрактограмм, для соответствующих режимов нанесения покрытий, приведены на рис.1.



Химический состав покрытий исследовался методом спектроскопии Оже-электронов с применением малоуглового электронного Оже-спектрометра, созданного по принципу дифференцирования энергетического распределения вторичных электронов, получаемого с помощью электростатического анализатора с разрешающей способностью по энергиям $\Delta E / E = 0,5\%$. При проведении исследований энергия первичных электронов составляла 3кэВ, плотность тока $5 \cdot 10^{-6}$ А/см², анодное напряжение 200 В, давление в камере $\sim 10^{-7}$ мм.рт.ст.

За интенсивность Оже-пика принимается интенсивность максимального пика. Значения элементной чувствительности для каждого элемента, присутствующего в спектре, находились по графику в зависимости от атомного номера и возможности соответствующего перехода (KLL, LMM, MNN - переходы) [8].

Оже-спектроскопия показала, что в покрытии присутствует азот в количестве 2,9%, цирконий- 91,6% и ниобий-1,1%. По результатам химического анализа можно сказать, что покрытие содержит нитриды Zr-Nb (рис. 2).



ЭВ

Расчет химического состава на основе нитрида, включающий определение интенсивности, элементной чувствительности и отношение $\frac{I_x}{S_x}$ для каждого элемента, присутствующего в покрытии, представлен в табл.1.

Таблица 1.

Интенсивность Оже-пигов, I_x для покрытий на основе нитрида

Элемент	Интенсивность Оже-пигов, I_x	Элементная чувствительность, S_x	Отношение $\frac{I_x}{S_x}$
Zr	19	0,033	575,76
Nb	1,7	0,27	6,29
N	2,8	0,15	18,67
Cr	0,5	1,79	1,79
O	2	0,35	5,71
Mn	0,9	0,23	3,91
Fe	0,8	0,16	5
Co	1	0,18	5,56

Ni	1,3	0,22	5,91
----	-----	------	------

Качественный анализ элементов в покрытии производился путем сравнения значения энергии вторичных электронов, снятой с Оже-спектра с табличными данными для энергий Оже-электронов для различных элементов [8].

Количественный состав элементов в покрытии определялся по формуле:

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} / \sum_{\alpha} \frac{I_{\alpha}}{S_{\alpha}},$$

где I_x , I_{α} – интенсивности Оже-пиков искомого элемента и элемента присутствующего в спектре исследуемого образца;

S_x , S_{α} – элементная чувствительность искомого элемента и элемента присутствующего в спектре исследуемого образца.

Согласно [7], объём элементарной ячейки твёрдого раствора внедрения при малой концентрации металлоида растёт с увеличением последней. Это закономерно, так как диаметр атома азота больше диаметра сферы, вписанной в соответствующий промежуток металлической подрешётки. Однако, при высоких концентрациях кривые зависимости параметров решётки от содержания неметалла имеют максимум вблизи стехиометрического состава (карбиды V, нитриды IV групп).

Наличие максимума периода кристаллической решётки при давлении азота 0,4Па, и последующее сохранение этого значения свидетельствуют о возможном уменьшении уровня искажений кристаллической решётки.

Исследования фазового и химического состава покрытий на основе оксидов Zr-Nb проводили на образцах из стали 12X18H10T, расчет дифрактограмм показывает, что покрытие состоит из фазы ZrO_2 с моноклинной кристаллической решеткой, период решетки $a=0,463$ нм, также обнаружены следы Zr. На дифрактограмме не обнаружен оксид ниобия, присутствуют только следы ниобия.

Химический анализ показал, что оксид Zr-Nb содержит приблизительно 90% циркония, 1% ниобия и около 3% кислорода. Результаты химического анализа покрытий на основе оксида Zr-Nb представлены на рис.3, а результаты расчетов химического состава- в табл.2.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния параметров кристаллической решетки покрытия на основе оксида

Оксид				
hkl	d_{hkl}	I_{hkl}	фаза	Период решетки (a, нм)
011	3,46	0,05	ZrO ₂	0,489
111	3,15	0,1	ZrO ₂	0,546
111	2,956	0,5	ZrO ₂	0,512
002	2,774	1,0	ZrO ₂	0,555
211	2,063	0,25	ZrO ₂	0,505
200	2,023	0,18	ZrO ₂	0,405
002	1,793	0,15	ZrO ₂	0,507
311	1,395	0,05	ZrO ₂	0,463
310	1,395	0,05	ZrO ₂	0,441

И

ссл
едо
ван

ы

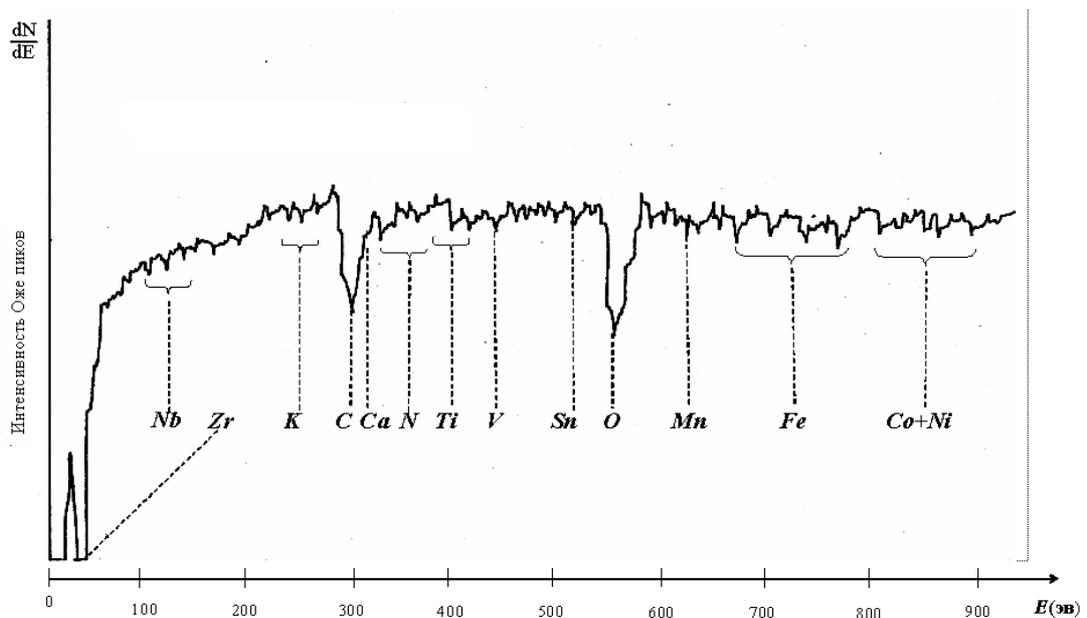


Рис. 3 Оже-спектр покрытий на основе оксида Zr-Nb

влияние технологических параметров, таких как ток разряда-I и продолжительность напыления-T на толщину и микротвердость покрытий на основе нитридов и оксидов ниобия и циркония.

Для определения микротвердости покрытий использовали прибор ПМТ-3. Испытания на микротвердость проводили при нагрузках 0,196Н (20гс) и 0,490Н (50гс). Продолжительность времени выдержки под нагрузкой составляла ≈ 5с. Толщина покрытий замерена на поперечных микрошлифах с помощью

микроскопа «НЕОРНОТ 21» при увеличении 830^{\times} (рис.4,5,6 и табл.3).

Толщина покрытия, мкм.

Ток дуги, А

Рис. 6. Влияние тока дуги на микротвердость покрытия на основе оксидов Zr-Nb.

Таблица 3.

Влияние технологических параметров на свойства покрытий

№	Покрытие	Номер образца	Т, мин	I, А	Микротвердость		h _{пок} , мкм
					P=0,196 Н (20гс)	P=0,490Н (50гс).	
1	Zr-Nb	1111	40	2,5	428-458	412-447	~3
		1122	80	2,5	428-458	412-447	~6
		1133	100	2,5	458-490	487-510	~8
2	Нитрид Zr-Nb	3333	20	2	412	412-429	~1
		3311	30	2	412-428	412-429	~1
		3322	50	2	490	429-510	~1
3	Оксид Zr-Nb	2233	40	1	458	447	~1
		2211	40	2	510	466-510	~2-3
		2222	40	3	526-660	495-645	~3-4

Примечание: Т-продолжительность; I-ток дуги; U-напряжение на мишени равна 400В; t=100 °С; давление в камере $2 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.; подложка нержавеющая сталь 12Х18Н10Т $H_{\mu=20} = 336$ кг/мм², $H_{\mu=50} = 340$ кг/мм²

На основе проведенных исследований установлено, что микротвердость покрытий на основе оксидов ниобия и циркония примерно в два раза больше, чем у подложки из стали 12Х18Н10Т. Высокая микротвердость достигается при толщине покрытий 3-4 мкм. Микротвердость покрытий на основе нитрида Zr-Nb при толщине-1мкм существенно не отличается от микротвердости подложки. Это связано с небольшой толщиной покрытия, так как алмазный индентор при такой толщине не дает объективной оценки микротвердости (рекомендуется измерение микротвердости при толщине более чем 3-4мкм). Ток дуги оказывает существенное влияние на толщину покрытия, так с

увеличением тока дуги от 1 до 3А толщина покрытия увеличивается в 4 раза.

Экспериментальные исследования коррозионной стойкости покрытий проводились на основе качественного метода визуальной оценки. Коррозионную стойкость оценивали по площади пораженной поверхности. Визуальная оценка выполнялась на микроскопе МИИ-4 при увеличении 400 раз. При исследовании коррозионной стойкости использовался раствор HCL : HNO₃ : H₂O = 1: 1: 2 . Образцы с покрытиями выдерживали в растворе в течении 1-60 мин. с заданным интервалом (3, 10, 45 мин.). Результаты исследований приведены на рис.7. и сведены в таблицу 4.

Таблица 4.

Физико-химические свойства покрытий

№	Состав покрытий	Толщина покрытия, мкм	Относительная коррозионная стойкость	% поражения участка
1	Метроген	~3	Стойкий через 15 минут, после 30 минут частичное отслоение	1
		~6		
		~8		
2	Нитрид	1	Не стойкий	100
		1		
		1		
3	Оксид	1	Стойкий через 30 минут, 20% поражения	20
		3	Стойкий через 60 минут, без изменений	0
		4	Стойкий через 15 минут, после 30 минут частичное отслоение	1

Выявлено, что покрытия на основе оксида обладают наибольшей коррозионной стойкостью.

Выводы

1. Выявлено, что при формировании покрытий на основе оксида Zr-Nb с увеличением тока дуги от 1 до 3А толщина покрытия увеличивается в 4 раза.
2. Установлено, что самой высокой твердостью обладают покрытия на основе оксида .
3. Определено, что самым стойким в коррозионной среде является покрытие на основе оксида. Исследовано влияние толщины покрытий на основе оксида

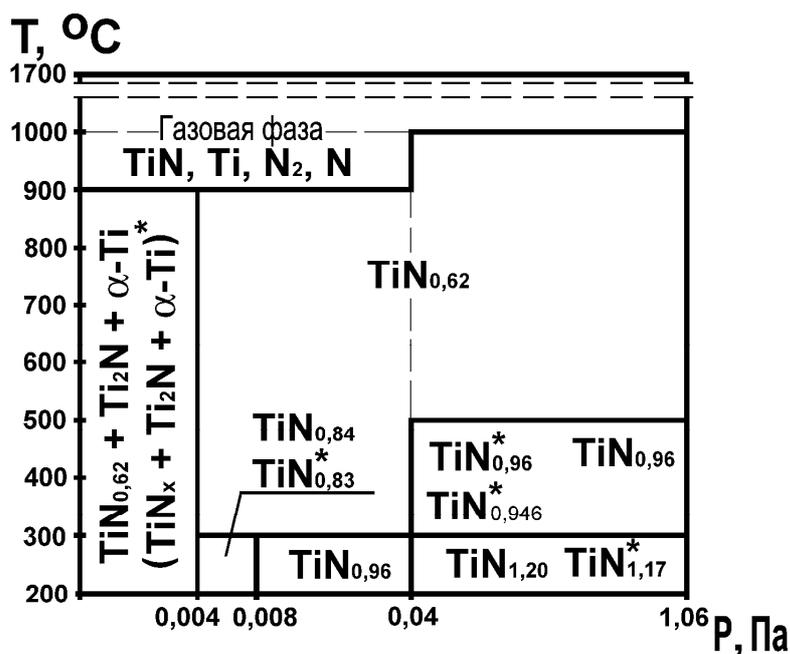


Рис.1. p-T- диаграмма фазового состава ионно-плазменных покрытий на основе нитрида титана

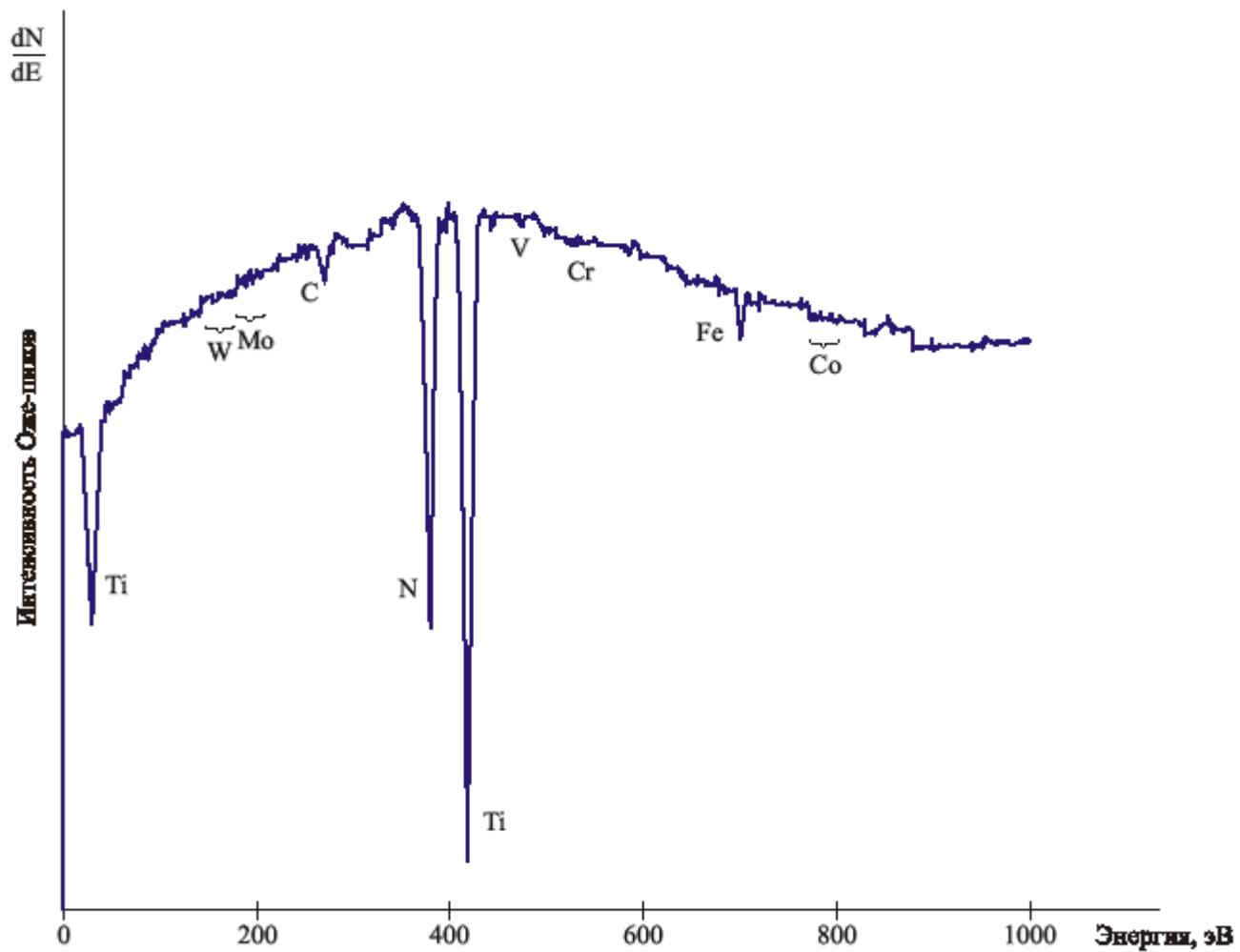


Рис. 3 а. Оже-спектр покрытия на основе нитрида титана, полученного при давлении $P=0.4$ Па ($Ti N_{0.960}$)

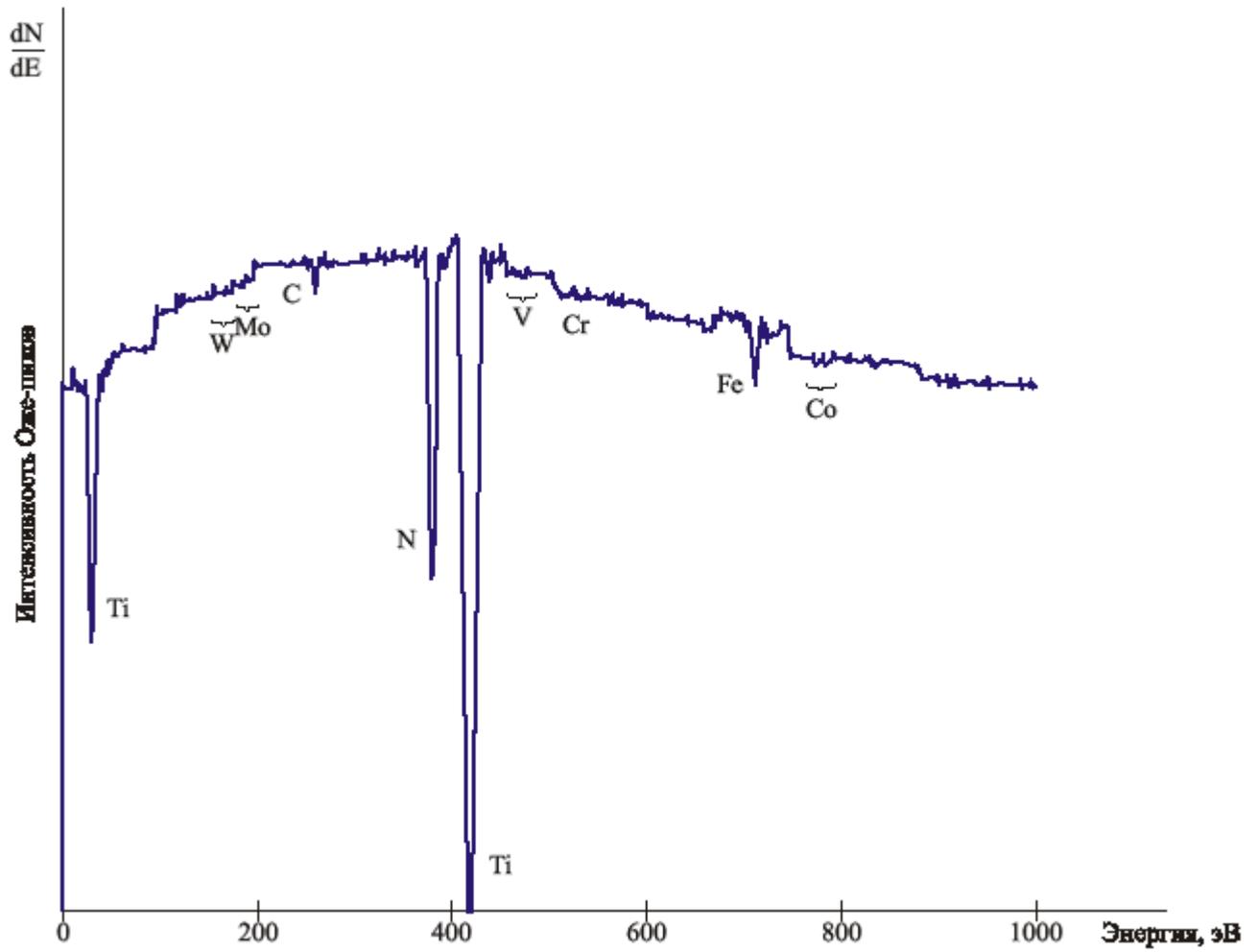


Рис. 3 б. Оже-спектр покрытия на основе нитрида титана, полученного при давлении $P=0.004$ Па ($\text{TiN}_{0.626}$)

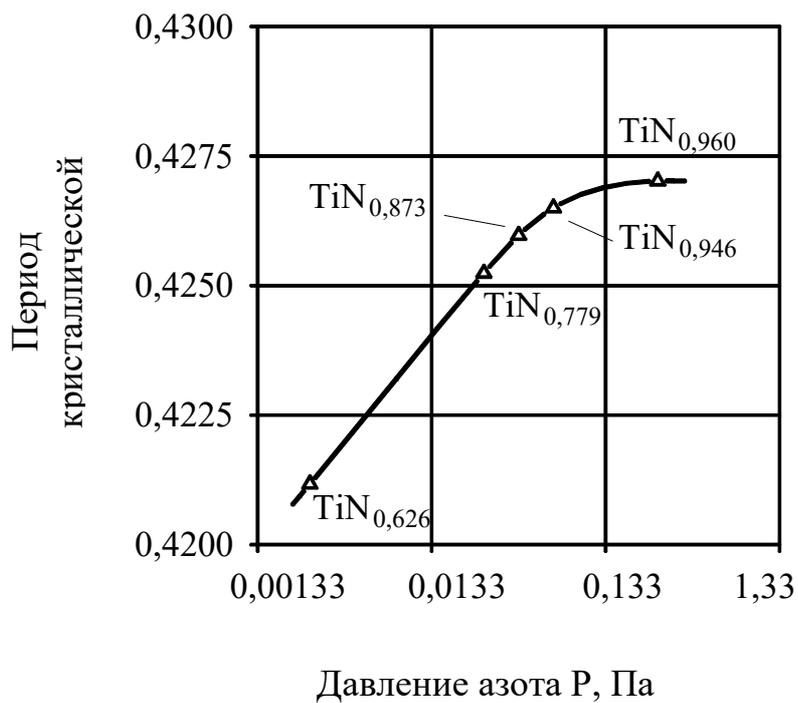


Рис. 4. Влияние нестехиометрии на период кристаллической решетки нитрида титана .

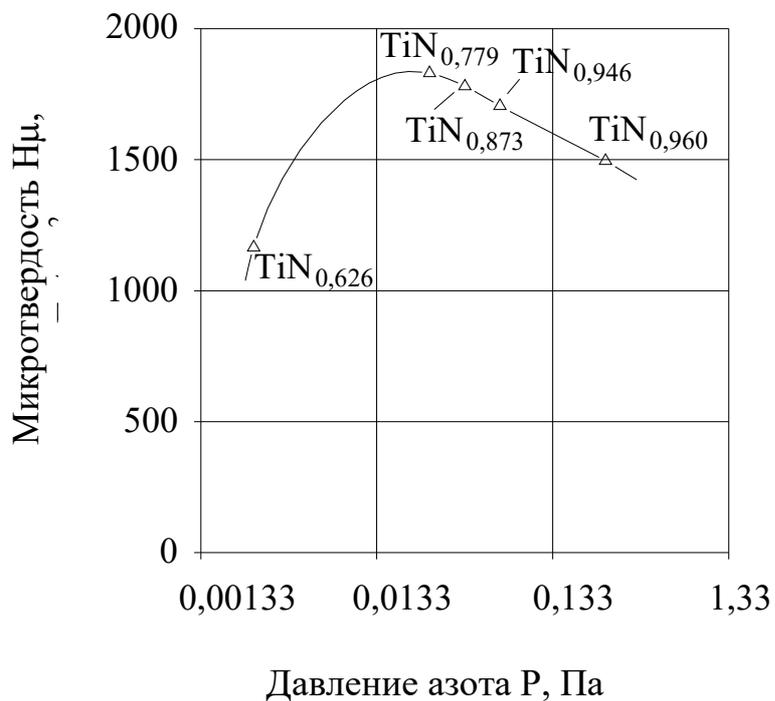
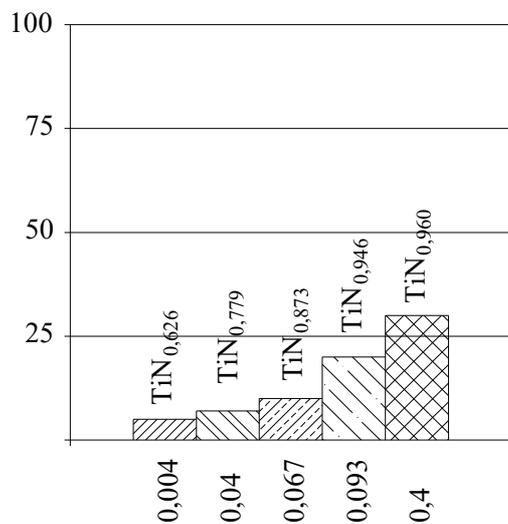


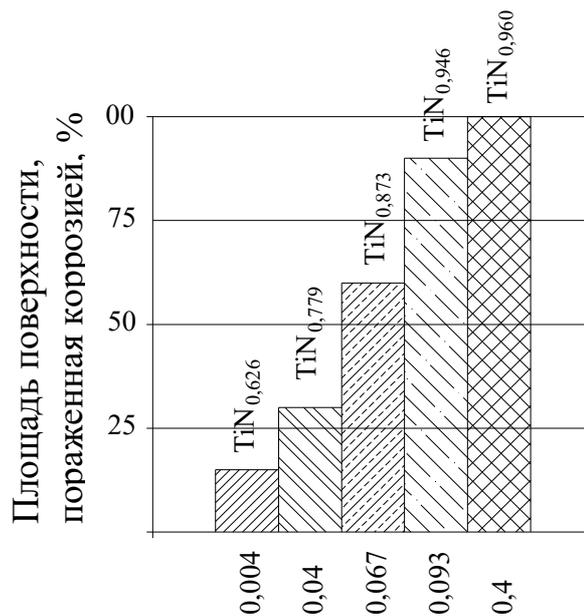
Рис. 5. Влияние нестехиометрии на микротвердость покрытий.

Площадь поверхности, пораженная
коррозией, %



Давление азота P, Па

а)



Давление азота P, Па

б)

Рис. 6. Влияние нестехиометрии на коррозионную стойкости покрытий после: а) 2-3 мин., б) 15 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнетронным распылением получены покрытия на основе циркония легированные ниобием, а также их нитридов и оксидов. Исследовано влияние технологических параметров магнетронного распыления на свойства покрытий.

Установлено, что с увеличением толщины покрытия на основе Микрошлиф от 3 до 8 мкм микротвердость повышается примерно на 100 кгс/мм^2 , такое же влияние оказывает ток дуги.

Выявлено, что при формировании покрытий на основе оксида Zr-Nb с увеличением тока дуги от 1 до 3 А толщина покрытия увеличивается в 4 раза.

Установлено, что самой высокой твердостью обладают оксиды Микрошлиф.

Выявлено, что самым стойким в коррозионной среде является покрытие на основе оксида Микрошлиф. Исследовано влияние толщины покрытий на основе оксида Микрошлиф на коррозионностойкость.

6. Установлено, что с увеличением толщины покрытия до 3 мкм коррозионностойкость достигает своего максимального значения, а затем уменьшается.

7. Установлена связь эксплуатационных свойств с технологическими режимами их формирования. Разработана технология формирования покрытий на основе Микрошлиф и их нитридов и оксидов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В., Веницкий Н. М. Тугоплавкие соединения: Справочник М.: Металлургия, 1976. 560с.
2. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 264 с.
3. Розанов Л. Н. Вакуумная техника. М.: Высш. шк., 1990. 320 с.
4. Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П. Многокомпонентные покрытия, формируемые ионно-плазменным методом. Ташкент: Фан, 1999. 132 с.
5. Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме М-Л.: Госэнергоиздат. 1963. 608 с.
6. Болгар А.С., Литвиненко В.Ф., Тимофеева И.И. Термодинамические свойства и прочность химической связи моxonитридов переходных металлов. В кн.: Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. Киев, 1977. С.116-121.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: Т.3. Кн.1/ Под общ. ред. Н.П. Лякишева.-М.: Машиностроение, 1999.-880с.
8. Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics Industries, Inc. 1972, 1976.
9. Андриевский Р.А., Уманский Я. Фазы внедрения. М.: «Наука». 1974. 239с.
10. Андреев А. А., Гаврилко И. В., Кунченко В. В., Локошко В. В. Сопрыкин Л. И. Исследование некоторых свойств конденсатов Ti-N₂,

- Zr-N₂, полученных осаждением плазменных потоков в вакууме (способ КИБ) // Физика и химия обработки материалов. 1980. №3. С.64-67.
11. Фокин М. Н., Жигалова К. А. Методы коррозионных испытаний металлов. М. Металлургия, 1986. 78 с.
 12. Родионов М.К., Евтушенко Н.П, Бондарь Е.А., Лобанов В.И., Кацан И.И. Пленки оксинитрида алюминия, полученные магнетронным распылением. // Физика и химия обработки материалов. 1989, N4. С.67-71.
 13. Прогрессивный обрабатывающий инструмент и методы повышения его качества / Под общ. ред. Кершенбаума В. Я. Центр «Наука и техника». М., 1991. 377с.
 14. Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics Industries, Inc. 1972, 1976.
 15. Gabriel H. M., Kloos K. H. Morfologond structure of ionplated TiN, TiC and Ti(C, N) coating. // Thin Solid Films. 1984. 118. N3. P.243-254.
 16. Hatochek P. American Machinist, 1983, V. 127, N3, p. 129 – 144.
 17. Machining performance of coated tools Shobaik Aly H. “Curr. Adv. Mech. Des and Prod. Proc ist Int Conf Cairo, 27-29 Dec. 1979” Oxford e.a, 1981, 387-395.
 18. <http://designinisite> – Process PVD - Physical Vapour Deposition.
 19. <http://ir.misis.ru> – Использование и нанесение покрытий.

