

## CrN<sub>x</sub> ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

*В.В. Кунченко, А.А. Андреев, Ю.В. Кунченко, Г.Н. Карتماзов*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина*

CrN<sub>x</sub> покрытия различной стехиометрии получены методом вакуумно-дугового осаждения. Изучено влияние основных параметров (давление азота P<sub>N</sub> = 0...0,6 Па, температура подложки T<sub>п</sub> = 150...600 °С, её потенциал U<sub>п</sub> = -15...-120 В) на структурные и механические (микротвёрдость) свойства покрытий. Показано, что фазовый состав определяется давлением азота при конденсации, в то время как U<sub>п</sub> и T<sub>п</sub> оказывают существенное влияние на стехиометрию, уровень плотности дефектов кристаллических решёток фаз (α-Cr, β-Cr<sub>2</sub>N, CrN), текстуру, микротвёрдость и их изменения вследствие отжига в вакууме и на воздухе. Установлено, что при определённых сочетаниях условий осаждения (P<sub>N</sub>, U<sub>п</sub>, T<sub>п</sub>) могут быть получены покрытия с микротвёрдостью от 4...5 до 20...22 ГПа, стабильные в течение длительного (3 года) хранения в нормальных условиях.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Покрытия на основе нитридов переходных металлов, в том числе и хрома, можно получать различными методами осаждения с целью их применения в качестве антикоррозионных, упрочняющих, износостойких и т.п. Одной из важных служебных характеристик покрытий является стабильность их свойств во времени в нормальных условиях (процессы естественного старения) и при повышенных температурах, характерных для условий эксплуатации, обуславливающих ускорение процессов старения. Старение может приводить как к упрочнению, так и разупрочнению материалов. При этом характер и скорость изменений в общем случае определяются фазовым составом, степенью неравновесности структурного состояния, условиями эксплуатации. К настоящему времени практически отсутствуют работы, посвящённые исследованию свойств покрытий в зависимости от времени выдержки.

Метастабильность свойств вакуумно-дуговых покрытий определяется неравновесными условиями процесса формирования их структуры (высокие степени переохлаждения при конденсации, радиационное воздействие высокоэнергетических частиц конденсируемого потока плазмы, сложные многокомпонентные виды межатомных связей в синтезируемых соединениях, влияние примесей и т.д.). В работах, посвящённых исследованиям свойств покрытий Cr-N, устанавливаются как общие закономерности в изменениях свойств, так и различия, обусловленные особенностями, присущими методам осаждения. Как правило, исследования проводятся на чистых исходных материалах (Cr, N<sub>2</sub>, Ar), и практически не используются технические сплавы на основе хрома.

Настоящая работа посвящена исследованию свойств вакуумно-дуговых покрытий, полученных путём испарения стандартных малолегированных сплавов хрома, их фазового состава, микротвёрдости в зависимости от давления азота, потенциала подложки и температуры в процессе конденсации, а также изучению влияния на микротвёрдость покрытий отжига в вакууме, на воздухе и длительного (3 года) хранения в нормальных условиях.

### 2. МАТЕРИАЛЫ. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения покрытий Cr-N использованы сплавы хрома, содержание основных легирующих элементов в которых приведено в таблице.

#### Содержание основных легирующих элементов

Сплав	Элементы, содержание, мас. %						
	La	V	Y	Zr	Mn	W	Остальные
VX-1	< 0,16	< 0,2	< 0,09	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,4
VX-2K	0,17	0,7	0,004	0,025	0,006	0,002	0,34
VX1-17	0,002	1,5	0,32	0,01	0,002	0,004	0,02

Покрытия получены на стандартной вакуумно-дуговой установке «Булат-3Т» с катодом испарителя диаметром 64 мм. Они осаждались на подложки из титана диаметром 25 и высотой 10 мм. После механического шлифования, полирования, обезжиривания и промывки в ультразвуковой ванне образцы помещали в вакуумную камеру на водоохлаждаемом и подогреваемом печью подложкодержателе на расстоянии 200 мм от катода. Камеру откачивали паромасляным насосом до давления 0,0013 Па. Перед нанесением покрытий поверхность образцов очищали бомбардировкой ускоренными ионами хрома при отрицательном потенциале подложки (U<sub>п</sub>) 1 кВ, токе дуги (I<sub>д</sub>) 100 А и температуре подложки (T<sub>п</sub>) 450...500 °С. Температуру контролировали зачеканенной в образец-свидетель микротермопарой хромель-алюмель и поддерживали на заданном уровне импульсным режимом бомбардировки. Нанесение покрытий осуществляли в интервале значений параметров: U<sub>п</sub> = -15...-120 В; P<sub>N</sub> = 0...6 Па; I<sub>д</sub> = 60...120 А; T<sub>п</sub> = 150...600 °С. Толщина покрытий составляла 10...15 мкм, скорости осаждения 0,17...0,26 мкм/мин при плотности ионного тока 5 мА/см<sup>2</sup>. Фазовый состав покрытий определяли с использованием рентгеновского дифрактометра

ДРОН-3,0 и излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Значения микротвёрдости покрытий устанавливали усреднением по 10 измерениям на микротвёрдомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой Виккерса при нагрузках 50 и 100 г. Ошибка в измерениях соответствует стандартным отклонениям и не превышает 7...10 %.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ. ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. МИКРОТВЁРДОСТЬ

##### 3.1.1. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ АЗОТА И ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ

На рис. 1 представлены типичные зависимости микротвёрдости покрытий на основе VX1-17 от давления азота при температурах конденсации 150, 300...350 и 500...600 °С, потенциале подложки -30 В, токе дуги 120 А, времени осаждения 60 мин.

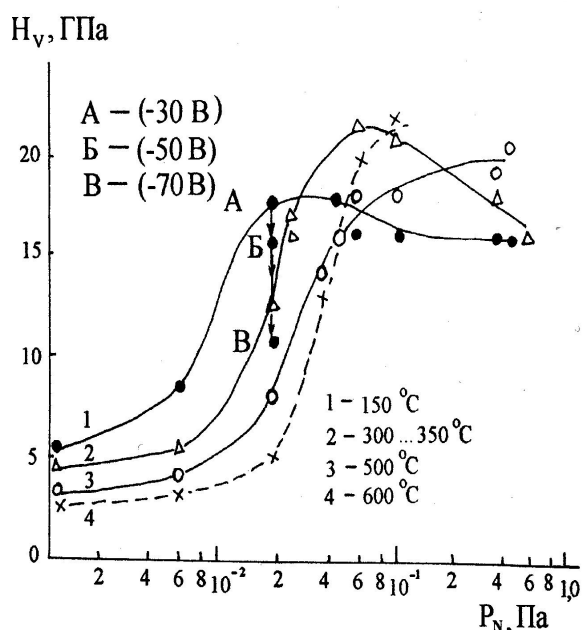


Рис.1. Зависимость микротвёрдости покрытий на основе VX1-17 от давления азота при различных температурах и потенциалах

Влияние увеличения потенциала подложки от -30 до -70 В на микротвёрдость отслеживается на покрытиях, осаждаемых при температуре 150 °С и давлении  $2 \cdot 10^{-2}$  Па (рис. 1, точки А, Б, В соответственно).

Результаты свидетельствуют о том, что общая немонотонная закономерность изменений  $H_v$  от  $P_N$  (см. рис.1) сохраняется и при осаждении в интервале температур 150...600 °С и соответствует характеру зависимостей от давления азота и отношения  $N/Cr$  в покрытиях [1-3]. Однако проявляются следующие особенности:

1. При давлениях азота ниже 0,026 Па значения микротвёрдости покрытий, получаемых при относительно низких температурах (150 °С), оказыва-

ются выше, чем осаждаемых при более высоких температурах.

2. В области давлений азота 0,026...0,3 Па с повышением температуры подложки микротвёрдость покрытий достигает максимальных величин.
3. Максимумы значений  $H_v$  с повышением  $T_{\text{пл}}$  смещаются в направлении более высоких давлений азота при конденсации и для выбранных условий составляют  $18 \pm 1,5$ ;  $22 \pm 1,5$ , и 20...21 ГПа при температурах осаждения 150, 300...350 и 500...600 °С соответственно. Аналогичные закономерности проявляются и для покрытий на основе VX-2К (см. рис. 2).

#### $H_v$ , ГПа

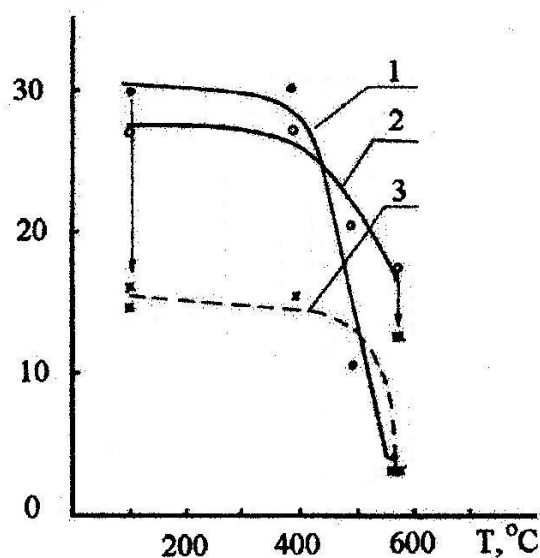


Рис.2. Зависимость  $H_v$  покрытий на основе VX-2К от  $T_{\text{пл}}$  при различных давлениях азота. Стрелками указаны изменения микротвёрдости за время хранения 1 год: 1 - 0,015; 2 - 0,039; 3 - 0,015 Па

Микротвёрдость покрытий, осаждённых при  $P_N = 1,6 \cdot 10^{-2}$ ;  $P_N = 4 \cdot 10^{-2}$  Па и  $U_{\text{пл}} = -30$  В резко снижается при увеличении  $T_{\text{пл}} \geq 400$  °С в тем большей степени, чем ниже давление азота при конденсации (см. рис. 2, кр. 1,2). После выдержки покрытий в течение года в нормальных условиях наблюдаются относительные снижения микротвёрдости, свидетельствующие о релаксации микроискажений (см. рис. 2, кр. 3).

#### 3.1.2. ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПОДЛОЖКИ

Повышение энергии ионов осаждаемого потока путем увеличения значений  $U_{\text{пл}}$  от -30 до -70 В при  $T_{\text{пл}} = 150$  °С и  $P_N = 0,02$  Па влечёт за собой снижение микротвёрдости до уровня, соответствующего  $H_v$  покрытий, получаемых при том же давлении азота, но при  $U_{\text{пл}} = -30$  В и  $T_{\text{пл}} = 350...400$  °С (см. рис. 1, точки А, Б, В).

Результаты сравнительного изучения влияния  $U_{II}$  (энергии ионов) на свойства покрытий на основе ВХ1-17 и ВХ-2К представлены на рис. 3. При низких давлениях азота и  $T_{II} \leq 300$  °С изменения  $U_{II}$  от -15 В (плавающий потенциал) до -35 В обуславливают

увеличение микротвёрдости, а затем при дальнейшем повышении  $U_{II}$  до -100 В – резкий спад. Для покрытий на основе ВХ-2К, содержащего меньше количества легирующих элементов, чем ВХ1-17, эти изменения носят более выраженный характер (см. рис. 3, кр. 2).

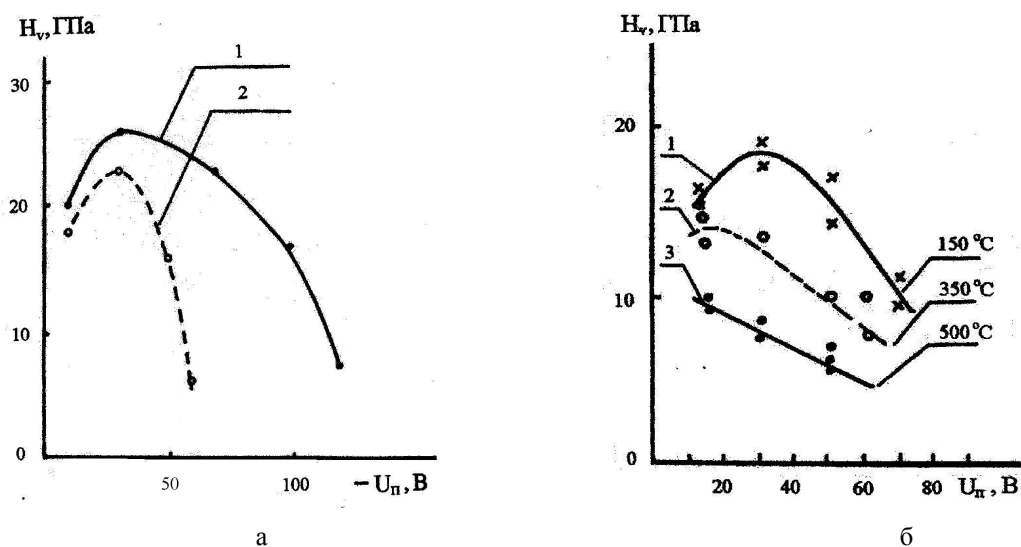


Рис.3. Зависимость микротвёрдости от  $U_{II}$  для покрытий на основе сплава ВХ-2К, полученных при давлении азота: 1 – 0,066; 2 – 0,02 Па (а); 3 – 0,013 Па (б) на основе сплава ВХ1-17

С повышением давления азота при конденсации порог снижения микротвёрдости при увеличении  $U_{II}$  смещается в область более высоких энергий ионов (см. рис. 3, кр. 1,2).

### 3.2. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

#### 3.2.1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ

Изучение структурно-фазовых изменений покрытий в зависимости от давления азота, потенциала и температуры подложки проводились с целью выяснения их взаимосвязи с установленными закономерностями и особенностями изменений микротвёрдости от параметров осаждения.

На рис. 4 приведены типичные дифрактограммы покрытий на основе сплава ВХ1-17, характеризующие их структурно-фазовые состояния, соответствующие условиям осаждения, которые изменялись в диапазонах значений:  $P_N = 0 \dots 0,013$  Па;  $U_{II} = -15 \dots -70$  В;  $T_{II} = 180 \dots 600$  °С;  $I_d = 120$  А; время конденсации  $t = 60$  мин.

В связи с этим проводится качественный сравнительный анализ характеристик покрытий в зависимости от параметров осаждения.

В результате осаждения при давлении остаточных газов в камере 0,0013 Па,  $T_{II} = 150$  °С и  $U_{II} = -30$  В получаемые покрытия содержат  $\alpha$ -Cr с высоким уровнем искажений кристаллической решётки. Об этом свидетельствуют наличие гало под малыми углами отражения рентгеновских лучей ( $2\theta$ ) и малоинтенсивные дифракционные максимумы (дифрактограмма не приводится). Микротвёрдость таких покрытий составляет  $5,4 \pm 0,8$  ГПа (см. рис. 1, кр. 1).

Повышение температуры подложки до 300 °С способствует снижению уровня искажений (интенсивности дифракционных максимумов возрастают) (см. рис.4,а) и микротвёрдости покрытий ( $H_v = 4,5 \pm 0,5$  ГПа; см. рис. 1, кр. 2). При конденсации при температуре подложки 500 °С формируются покрытия  $\alpha$ -Cr с параметром решётки  $a = 0,2883$  нм и текстурой (110), (200). Микротвёрдость покрытий составляет  $3,2 \pm 0,5$  ГПа (см. рис. 1, кр. 3).

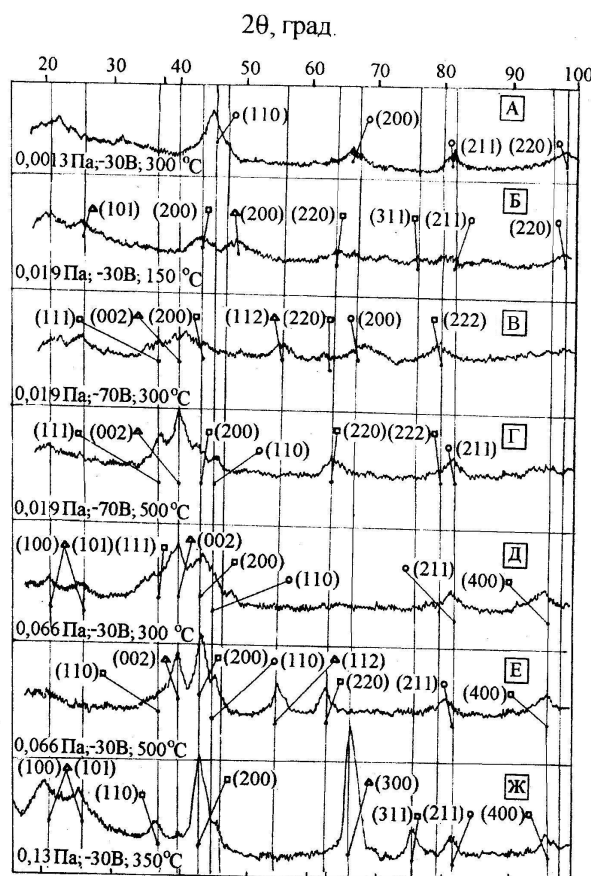


Рис. 4. Дифрактограммы покрытий на основе VX1-17, полученных в различных условиях осаждения:  $\circ$  –  $\alpha$ -Cr;  $\Delta$  –  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N;  $\square$  – Cr-N

Резкое увеличение микротвёрдости до максимальных значений  $\sim 18 \pm 1,5$  ГПа с увеличением давления азота в процессе конденсации при  $T_{\text{пл}} = 150$  °C от  $\sim 0,0065$  до  $\sim 0,02$  Па обусловлено образованием квазиаморфного композита на основе сильноискажённых структур  $\alpha$ -Cr (110), (200) и  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N.

В условиях конденсации при повышенных значениях  $T_{\text{пл}} = 300$  °C и  $U_{\text{пл}} = -70$  В снижается уровень искажений кристаллических решёток, незначительно увеличиваются размеры кристаллитов и количество  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N (возрастает интенсивность дифракционных максимумов). В плоскости осаждения преимущественно ориентируются кристаллографические плоскости (002), (112), (113)  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N (рис. 4, Б). Появляются дифракционные максимумы (111), (112) CrN. Микротвёрдость покрытий  $13 \pm 1,5$  ГПа (см. рис. 1, кр.2).

Повышение  $T_{\text{пл}}$  до 500 °C способствует увеличению содержания CrN в покрытиях (интенсивность отражений (111), (200), (220) возрастает). При этом исчезают максимумы (112), (113)  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, в плоскости конденсации преимущественно ориентированы (002) Cr<sub>2</sub>N (рис. 4, Д).

При практически одинаковых теплотах образования Cr<sub>2</sub>N и CrN [4] в таких условиях конденсации происходит преимущественное формирование ГЦК-CrN<sub>x</sub> решётки, решётка  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N остаётся в достехио-

метрическом состоянии. Микротвёрдость покрытий снижается до  $\sim 7 \pm 1$  ГПа (см. рис. 1, кр.3).

С повышением давления до 0,066 Па и температуры подложки от 300 до 500 °C в процессе конденсации при малых энергиях ионов ( $U_{\text{пл}} = -30$  В) увеличивается общее содержание образующихся фаз (см. рис. 4), меняется их количественное соотношение, уменьшается уровень искажений кристаллических решёток. Значения микротвёрдости составляют соответственно  $22 \pm 1,5$  ГПа (см. рис. 1, кр. 2) и  $19 \dots 20 \pm 1,5$  ГПа (см. рис. 1, кр. 3). При этом вклад в относительное уменьшение микротвёрдости с повышением  $T_{\text{пл}}$  значительно меньше, чем в случае с покрытием, осаждаемым при  $P_N = 0,02$  Па (см. рис. 4, Н<sub>V</sub>  $\cong$  7 ГПа на дифрактограммах В,Г и 2...3 ГПа на дифрактограммах Д,Е), что отражает снижение уровня неравновесности структурного состояния фаз.

На рис. 4,Ж изображена дифрактограмма покрытия, полученного при  $P_N = 0,013$  Па,  $U_{\text{пл}} = -30$  В,  $I_{\text{д}} = 120$  А;  $j = 5$  мА/см<sup>2</sup>,  $T_{\text{пл}} = 350$  °C. В состав покрытия входят Cr<sub>2</sub>N с наиболее интенсивными дифракционными максимумами (300), CrN (200) и в малых количествах  $\alpha$ -Cr (110). Аналогичный состав и текстура покрытий формируются в условиях осаждения при  $P_N = 0,2 \dots 0,5$  Па;  $U_{\text{пл}} = -100$  В,  $T_{\text{пл}} = 400$  °C;  $I_{\text{д}} = 120$  А [2,3]. Однако наличие гало под малыми углами отражения в области дифракционных максимумов (100) и (101)  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N свидетельствует о наноразмерности кристаллитов и высоком уровне искажений кристаллической решётки. Такое состояние присуще достехиометрическим составам  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, которые формируются в области концентраций азота 2 ат.% <  $x_N$  < 30 ат.% [2]. Покрытиям соответствует микротвёрдость  $18 \dots 19 \pm 1,5$  ГПа.

Анализ дифрактограмм свидетельствует о существенном влиянии  $T_{\text{пл}}$  и  $U_{\text{пл}}$  в процессе конденсации на структурно-фазовое состояние покрытий, получаемых в интервале относительно малых давлений азота.

Действительно, повышение  $T_{\text{пл}}$  от 100 до 400... 450 °C в процессе осаждения покрытий на основе VX-2К при  $P_N = 0,015$  и  $P_N = 0,039$  Па,  $U_{\text{пл}} = -30$  В,  $I_{\text{д}} = 120$  А приводят к изменениям характера дифрактограмм, аналогичным дифрактограммам покрытий на основе VX1-17 (рис. 4, Б,В). Наблюдается постепенное снижение уровня диффузного рассеяния рентгеновских лучей, увеличение размеров кристаллитов, незначительное повышение интенсивности дифракционных максимумов  $\alpha$ -Cr,  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>x</sub> и CrN. Прослеживается слабая тенденция к снижению микротвёрдости (см. рис. 2).

С повышением  $T_{\text{пл}}$  до 600 °C при  $P_N = 0,015$  Па формируются покрытия того же фазового состава, но в более равновесном состоянии – дифракционные максимумы сужаются, однако интегральная интенсивность уменьшается, свидетельствуя о малом количестве  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N и CrN. В то же время, в полученных при аналогичных условиях покрытиях при  $P_N =$

0,039 Па количество этих фаз выше, как и уровень искажений их кристаллических решёток. Соответствующие значения микротвёрдостей составляют  $3 \dots 4 \pm 1,0$  и  $17,5 \pm 1,5$  ГПа.

Высокие значения  $H_V$  в исходном состоянии покрытий (см. рис. 2, кр. 1,2), осаждённых при  $T_{II} < 400$  °С, обусловлены высоким уровнем микроискажений, неравновесностью состояний, релаксация которых за время длительной выдержки в нормальных условиях приводит к снижению  $H_V$  до значений, соответствующих  $\sim 16 \pm 1,0$  ГПа (см. рис. 2, кр. 3).

Наблюдаемые изменения структурно-фазового состояния и  $H_V$  покрытий, полученных при  $T_{II} \geq 500$ °С, могут быть следствием процессов рекристаллизации за время конденсации и формирования столбчатой микроструктуры [3,5].

### 3.2.2. ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПОДЛОЖКИ

Сравнительный анализ зависимостей микротвёрдости покрытий от давления азота, совместного воздействия  $T_{II} + U_{II}$ , а также  $T_{II}$  (см. рис. 1) и соответствующих изменений структурно-фазовых состояний (см. рис. 4) дают основания считать, что найденные закономерности в изменениях  $H_V$  от  $U_{II}$  (см. рис. 3) являются следствием существенного изменения структурно-фазового состояния конденсатов, обусловленного бомбардировкой ионами хрома в процессе осаждения.

Действительно, дифрактограммы покрытий, полученные при  $U_{II} = -15$  В;  $P_N = 0,013 \dots 0,065$  Па и  $T_{II} = 150$  °С характеризуются малоинтенсивными дифракционными максимумами  $\alpha$ -Cr (110), Cr<sub>2</sub>N (200) и CrN (200) на фоне интенсивного некогерентного рассеяния рентгеновских лучей и перекрывающихся дифракционных максимумов соответствующих фаз. С повышением  $T_{II}$  до  $\sim 400$  °С интенсивность максимумов возрастает за исключением Cr<sub>2</sub>N (200). Это является следствием термически активированного снижения уровня искажений кристаллических решёток, возможного увеличения размеров кристаллитов. Параметры кристаллических решёток:  $\alpha$ -Cr –  $a_0 = 0,2893$  нм; Cr<sub>2</sub>N –  $a_0 = 0,413$  нм; CrN –  $a_0 = 0,413$  нм.

Повышение значений  $U_{II}$  до  $-30 \dots -35$  В, приводящее к увеличению  $H_V$  покрытий, осаждённых при  $T_{II} = 400$  °С (см. рис. 3,а,б; кр. 1,2), обуславливают формирование квазиаморфных материалов. Типичная дифрактограмма приведена на рис. 4,Б. Из-за очень слабых интенсивностей отражений, размытости максимумов и высокого уровня фона не представляются возможными количественные оценки структурных характеристик (микроискажения, напряжения, размеры кристаллитов, текстура). Увеличение энергии ионов в процессе конденсации ( $U_{II} = -70$  В) приводит к снижению  $H_V$  покрытий, а полученных при  $P_N = 0,065$  Па (см. рис.3,а, кр. 1) – до  $H_V = 24 \pm 1,5$  ГПа. На дифрактограммах наблюдаются максимумы (002), (004) Cr<sub>2</sub>N, (220), (400) CrN, параметры

решёток  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N  $c_0 = 0,442$  нм и CrN  $a_0 = 0,415$  нм;  $\alpha$ -Cr –  $a_0 = 0,2883$  нм. Дифрактограммы отражают высокий уровень искажений кристаллических решёток  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N и CrN. Уменьшенные параметры  $c_0$   $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N (по сравнению с табличными  $c_0 = 0,449$  нм) являются следствием достехиометрического состава этой фазы. В то же время параметры решётки CrN соответствуют стехиометрическому составу.

Дальнейшее повышение энергии ионов ( $U_{II} = -100$  В) приводит к снижению интенсивности дифракционных максимумов. Наблюдается текстура (220) CrN и (002), (004) Cr<sub>2</sub>N. Параметры решёток CrN  $a_0 = 0,4108$  нм;  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N  $a_0 = 0,4806$  нм и  $c_0 = 0,440$  нм;  $\alpha$ -Cr –  $a_0 = 0,288$  нм. Микротвёрдость составляет  $17 \pm 1,5$  ГПа.

При  $U_{II} = -120$  В формируются покрытия, состоящие из малых количеств  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N с  $a_0 = 0,4769$  нм и  $c_0 = 0,440$  нм;  $\alpha$ -Cr –  $a_0 = 0,2884$  нм;  $H_V = 7 \pm 0,5$  ГПа.

Аналогичный характер изменений  $H_V$  и фазово-структурного состояния прослеживается и для покрытий, полученных при  $P_N = 0,045$  Па (см. рис. 3,а, кр. 2). Однако в связи со сравнительно малым парциальным давлением азота в процессе конденсации количество нитридных фаз в покрытиях изначально меньше, чем в покрытиях, осаждённых при  $P_N = 0,065$  Па. Поэтому уже при  $U_{II} = -60$  В в составе покрытий наряду с  $\alpha$ -Cr ( $a_0 = 0,2883$  нм) содержится малое количество CrN и Cr<sub>2</sub>N. Микротвёрдость таких покрытий составляет  $6 \pm 0,5$  ГПа.

Покрытиям на основе ВХ1-17 присущи те же закономерности в изменениях  $H_V$  с повышением  $U_{II}$ , что и для ВХ-2К (см. рис. 3,б). Дифрактограммы (см. рис. 4, Б,В,Г) иллюстрируют соответствующие изменения структурно-фазового состояния покрытий.

Дополнительным фактором, характеризующим процессы синтеза соединений на основе Cr – N под воздействием бомбардировки ионами при  $T_{II} \geq 400$  °С является монотонное снижение  $H_V$  с повышением энергии ионов (см. рис. 3, кр. 3).

Одним из возможных вариантов объяснений полученных закономерностей является следующий: формирование покрытий в условиях вакуумно-дугового осаждения происходит под воздействием бомбардировки ионами хрома. Их средняя энергия  $E_i$  определяется начальной энергией  $E_0$ , зависящей от природы испаряемого материала и энергии, приобретаемой ионами в ускоряющем поле подложки  $E_i = E_0 + eZU_{II}$ , где  $e$  – элементарный заряд;  $Z$  – среднее зарядовое состояние ионов. Для хрома  $E_0 = 101$  эВ,  $Z = 2,09$  [6].

Таким образом, в экспериментах при повышении значений  $U_{II}$  от  $-15$  до  $-120$  В средняя энергия ионов изменялась в пределах от 130 до 340 эВ без учёта возможного снижения  $E_i$  и  $Z$  при повышении  $P_N$ . Такие энергии ионов превосходят порог распыления материалов, который определён их природой (типом и значениями межатомных связей), соотношением масс бомбардирующих ионов и облучаемого материала, плотностью ионного потока

В работах [5,7,8] отмечены эффекты, связанные с распылением в процессе осаждения покрытий, полученных при  $P_N > 0,1$  Па и  $U_{II} > -100$  В и состоящих из Cr, CrN и Cr<sub>2</sub>N. Проявляются они в снижении скорости осаждения, уменьшении размеров кристаллитов, в изменении характера и степени совершенства текстуры, а так же, как следствие, в изменении механических характеристик [3].

В настоящей работе увеличение энергии ионов в пределах 130...180 эВ приводит к интенсификации процессов плазмохимического взаимодействия компонентов осаждаемого потока вследствие радиационно-стимулированного увеличения поверхностной диффузионной подвижности адатомов. Однако, в отличие от термической активации (повышения  $T_{II}$ ), приводящей к снижению неравновесности в условиях зарождения и роста формирующихся фаз, повышение  $E_i$  при относительно низких  $T_{II} \leq 400$  °С приводит к увеличению плотности дефектов, искажениям кристаллической структуры вплоть до квазиаморфного состояния. Об этом свидетельствует характер дифрактограмм. Следствием увеличения количества образующихся соединений, высокого уровня микроискажений являются повышение микротвёрдости покрытий и нестабильность их свойств во времени.

С повышением энергии ионов ( $U_{II} > -40...-50$  В) становится существенным влияние преимущественного распыления азота ионами хрома, приводящего к уменьшению отношения N/Cr в формирующихся структурах конденсатов, уменьшению количества связей N – Cr [3]. Это проявляется в уменьшении параметра  $c_0$  решётки  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, изменениях характера текстуры, относительном уменьшении содержания нитридов в покрытиях, о чём свидетельствует снижение интегральной интенсивности дифракционных максимумов фаз и снижение микротвёрдости покрытий. С повышением давления азота при конденсации возрастает количество и степень совершенства нитридных фаз, в которых соответственно с повышением N/Cr возрастает энергия связи между атомами N и Cr в кристаллических решётках  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>x</sub> и CrN<sub>x</sub>, а следовательно, уменьшаются значения коэффициентов распыления. В связи с этим влияние  $E_i$  на изменение микротвёрдости снижается (сравните рис. 3, кр. 1,2).

По данным работы [7], изменение потенциала подложки от -15 до -200 В практически не сказывается на микротвёрдости покрытий, осаждаемых при  $P_N = 2...5,32$  Па, обуславливая изменения текстуры основной фазы покрытий CrN, уровня и характера макронапряжений.

### 3.3. ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА

#### 3.3.1. ОТЖИГ В ВАКУУМЕ

Отжиг в вакууме от 400 до 1100 °С покрытий, полученных при  $P_N = 0,0013; 0,013$  и  $0,13$  Па;  $U_{II} = -30$  В;  $I_d = 120$  А и  $T_{II} = 350...400$  °С позволяет проследить за характером изменений структурно-фазо-

вых состояний и соответствующих им значений микротвёрдости.

Отжиг до 600 °С приводит к монотонному снижению микротвёрдости, полуширины дифракционного максимума (220) CrN. На I этапе отжига при  $T = 600$  °С в течение 1,5...2 ч наблюдается резкое уменьшение этих характеристик (рис. 5; кр. 3,4), свидетельствующих о высокой скорости отжига дефектов.

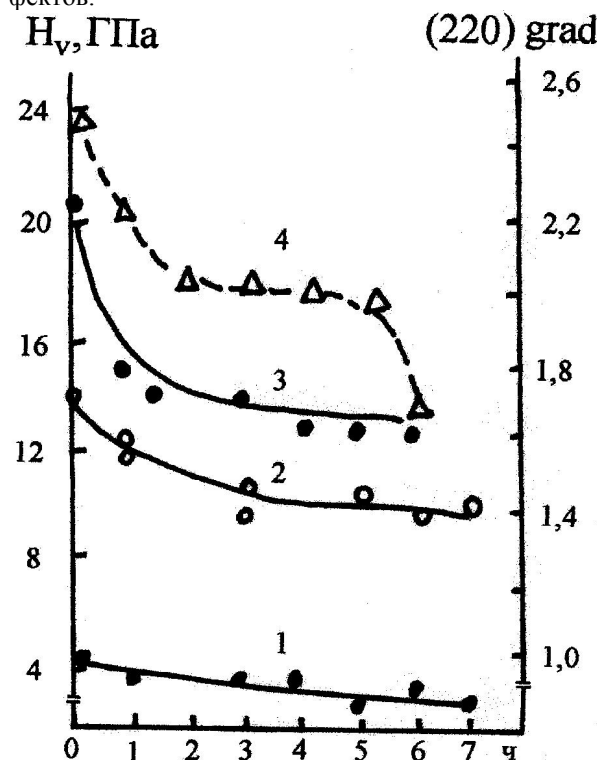


Рис. 5. Зависимости микротвёрдости и полуширины дифракционного максимума (220) CrN от времени отжига в вакууме при 600 °С для покрытий на основе VX1-17, полученных при различных давлениях азота: 1 – 0,0013; 2 – 0,013; 3,4 – 0,13 Па

Второй этап (от 2 до 5 ч) характеризуется замедленным снижением значений  $H_v$  и (220), увеличением параметра  $c_0$  и уменьшением  $a_0$  кристаллической решётки Cr<sub>2</sub>N-покрытия, полученного при  $P_N = 0,13$  Па, повышением интенсивности дифракционных максимумов Cr<sub>2</sub>N и CrN, появлением дифракционного максимума, соответствующего межплоскостному расстоянию  $a = 0,310$  нм неидентифицированной фазы, исчезновением фазы  $\alpha$ -Cr. Это свидетельствует о существенных изменениях структурно-фазового состояния покрытия, в том числе о возможном превращении CrN → Cr<sub>2</sub>N, замедляющем процесс рекристаллизации. Этот процесс протекает интенсивно на III этапе отжига за время от 5 до 7 ч, что приводит к сужению максимума (220) CrN и снижению микротвёрдости. Монотонные изменения  $H_v$  и (hkl) от температуры отжига наблюдали авторы [9] для покрытий, осаждённых при  $P_N = 8$  Па.

Эти же авторы отмечают, что микроструктурные изменения обусловлены повышением скорости диф-

фузии при температурах отжига выше 400 °С и фазовым превращением. Аналогичный характер зависимости микротвёрдости наблюдается и для покрытий, полученных при меньших давлениях азота (рис. 5, кр. 1,2). Отжиг при 1100 °С в течение 2 ч приводит к полной диссоциации нитридов хрома.

### 3.3.2. ОТЖИГ НА ВОЗДУХЕ

Влияние отжига на воздухе изучено на нитридсодержащих покрытиях на основе VX1-17, полученных при различных давлениях азота,  $U_{II} = -30$  В,  $I_D = 120$  А и  $T_{II} = 320 \dots 350$  °С (рис. 6).

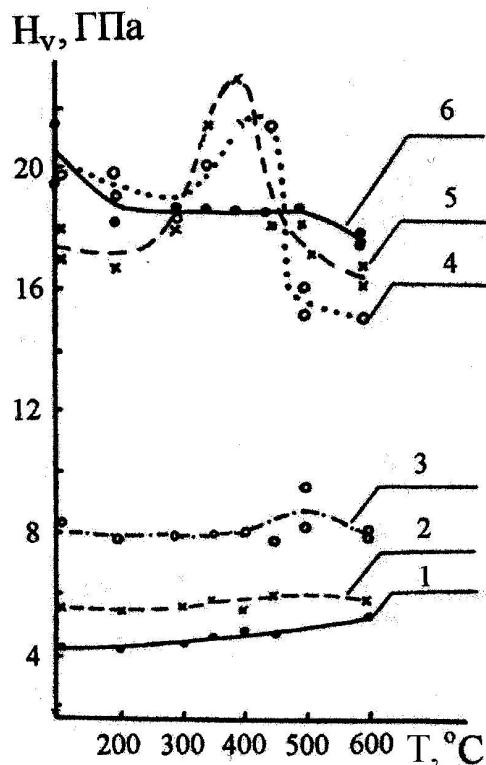


Рис. 6. Изменения микротвёрдости покрытий на основе VX1-17, полученных при различных давлениях азота, в зависимости от температуры отжига на воздухе:

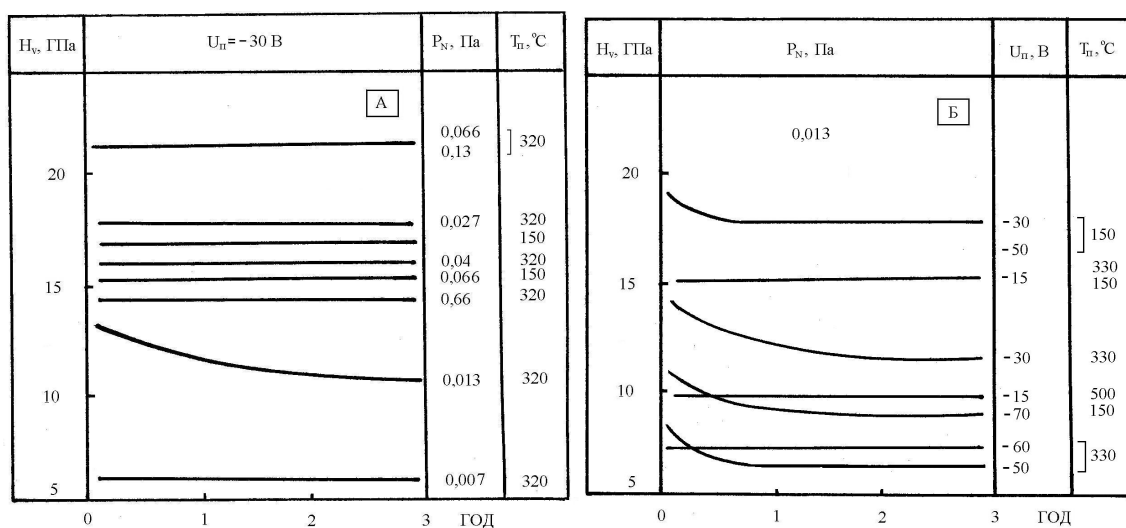
1 – 0,0013; 2 – 0,006; 3 – 0,013;  
4 – 0,065; 5 – 0,04; 6 – 0,13 Па

Сопоставление этих результатов с данными рентгеноструктурного анализа (не приводятся из-за ограниченного объёма статьи) свидетельствуют о следующих особенностях зависимости  $H_V$  от температуры отжига:

- для покрытий, осаждённых при  $P_N = 0,0013 \dots 0,013$  Па, при отжиге, начиная от 400 до 500°С, становятся заметными процессы окисления хрома и незначительная тенденция к повышению микротвёрдости;
- для покрытий, полученных при более высоких давлениях азота, наблюдается два отличающихся интервала на кривых зависимости  $H_V$  от температуры отжига – снижение  $H_V$  в области температур 200...300 °С, обусловленное релаксацией микронапряжений, и повышение  $H_V$  в области температур отжига более 400 °С, что может быть следствием фазовых превращений [9].

### 3.3.3. ЕСТЕСТВЕННОЕ СТАРЕНИЕ

На рис.7 представлены диаграммы изменений микротвёрдости покрытий на основе сплава VX1-17 со временем старения: А,В – покрытия получены при  $U_{II} = -30$  В и различных значениях  $P_N$ ,  $T_{II}$ ; Б, Г – при  $P_N=0,013$  и 0,066 Па, а также различных  $U_{II}$  и  $T_{II}$ .



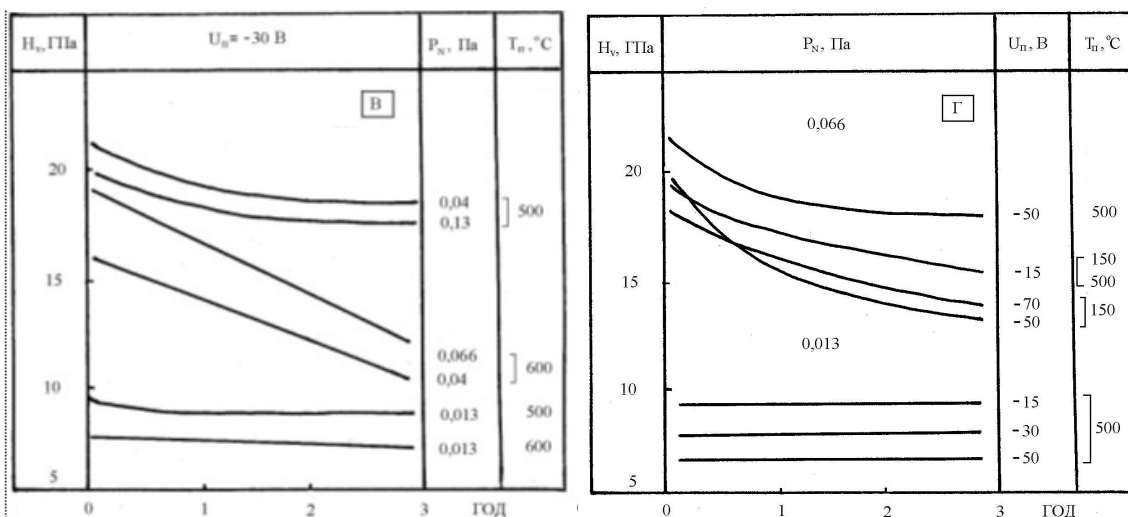


Рис. 7. Изменения микротвердости покрытий на основе VXI-17, полученных при различных параметрах осаждения, от времени выдержки в нормальных условиях

Длительное (до 3-х лет) хранение образцов с покрытиями в нормальных условиях обнаруживает следующие закономерности в изменениях микротвердости (рис. 7, А – Г):

1. Наиболее стабильными являются покрытия, осаждённые при  $P_N$  до 0,013 Па;  $T_{II} = 500...600$  °С;  $I_d = 120$  А;  $U_{II} = -15...-50$  В (см. рис. 7,Б,В,Г). Такие покрытия имеют малые количества нитридных фаз достехиометрического состава в матрице на основе сильноискажённой кристаллической структуры  $\alpha$ -Cr. В течение трёх лет их микротвёрдость остаётся на уровне исходных значений.
2. Конденсация при  $T_{II} = 150...300$  °С,  $U_{II} = -30$  В и  $P_N = 0,027$  Па...0,66 Па также обеспечивает получение стабильных во времени покрытий на основе достехиометрических фаз  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>x</sub>, стехиометрического состава CrN и небольшого количества  $\alpha$ -Cr (вероятно, капли). Их микротвёрдость в зависимости от давления азота составляет от 14 ± 1,0 до 22 ± 1,5 ГПа (см. рис. 7, А).
3. Нестабильными оказываются покрытия, осаждаемые в диапазоне значений параметров:  $U_{II} = -15...-70$  В;  $I_d = 120$  А;  $T_{II} = 150...330$  °С и  $0,01$  Па ≤  $P_N$  ≤ 0,066 Па (см. рис. 7, А – Г). Малые изменения этих параметров как каждого в отдельности, так и в различных сочетаниях, в процессе конденсации оказывают существенное влияние на условия формирования, фазовый состав, структурное состояние конденсатов, их микротвёрдость (см. рис. 1...4).

Выяснение нестабильности значений  $H_V$  покрытий, полученных при  $P_N = 0,04...0,13$  Па;  $T_{II} = 500, 600$  °С и  $U_{II} = -30...-50$  В (см. рис. 7, В,Г), требует дополнительных исследований.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вакуумно-дугового осаждения получены нитридсодержащие покрытия на основе малолегированных сплавов хрома.

Показано, что немонотонный характер зависимостей микротвердости покрытий от давления азота при конденсации в интервале  $P_N = 0...0,6$  Па, потенциала подложки  $U_{II} = -15...-120$  В, определяющего энергию ионов  $\epsilon_i = 130...340$  эВ, температуры  $T_{II} = 150...600$  °С при токе дуги  $I_d = 120$  А и времени конденсации 60 мин, определяется соответствующими изменениями фазового состава и структурного состояния фаз ( $\alpha$ -Cr,  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>x</sub>, CrN).

Показано, что повышение температуры способствует снижению уровня искажений кристаллической структуры и соответствующему уменьшению микротвердости в большей степени в сравнимых условиях для сплава с повышенным содержанием ванадия. Порог снижения микротвердости, зависящий от температуры, смещается в область более высоких давлений.

Изменение энергии ионов конденсируемого потока в интервале 130...170 эВ при температурах  $T_{II} \leq 350...400$  °С обуславливает повышение плотности дефектов кристаллической структуры получаемых покрытий вплоть до ее аморфизации. При более высоких значениях энергии ионов существенными оказываются эффекты преимущественного распыления адатомов азота в процессе конденсации. Это обуславливает снижение отношения N/Cr, соответствующему формированию достехиометрического (с меньшим содержанием азота)  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>x</sub> (параметр  $s_0$  уменьшается) в тем большей степени, чем ниже значение давления азота.

С повышением давления порог снижения микротвердости смещается в область более высоких энергий вследствие увеличения количества нитридов и степени совершенства их структуры, соответствующего уменьшения коэффициента распыления.



Покриття, що отримані в розглянутих умовах конденсації, знаходяться в загальному випадку в нерівноважних станах. Це впливає на нестабільність їх властивостей – зміни фазового складу і структурного стану, мікротвердості в процесі відпалу в вакуумі (до 1100 °С) і на повітрі (до 600 °С).

Однак тривале зберігання (до 3 років) покриттів в нормальних умовах свідчить про те, що при певних комбінаціях параметрів осадження можуть формуватися квазістабільні покриття на основі некомплексних, достехіометричних складових компонентів ( $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>x</sub>, CrN + $\alpha$ -Cr) з мікротвердостями від 3...4 ГПа (відповідних вихідним сплавам хрому) до 20...22 ГПа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Rebolz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering // *Surface and Coating Technology* 1999, v. 115, p. 222 – 229.
2. A. Ehrlich, M. Kuhn, F. Richter, W. Hoyer. Complex characterisation of vacuum arc-deposited chromium nitride thin films // *Surface and Coating Technology*. 1995, v. 76-77, p. 280 – 286.
3. C. Gautier, J. Machet. Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum

ARC evaporation // *Thin Solid Films*. 1997, v. 295, p. 43 – 52.

4. Г. В. Самсонов. *Получение и методы анализа нитридов*. Киев: «Наукова думка», 1978, 320 с.

5. O. Piot, C. Gautier, J. Machet. Comparative study of CrN coatings deposited by ion plating and vacuum arc evaporation. Influence of the nature and energy of the layer – forming species on the structural and mechanical properties // *Surface and Coating Technology*. 1997, v. 94-95, p. 409 – 415.

6. Г. А. Месяц, С. А. Баренгольд. Механизм генерации аномальных ионов вакуумной дуги // *Успехи физ. наук*. 2002, т. 172, № 10, с. 1113 – 1129.

7. W. K. Grant, C. Loomis, J. J. Moore, D. L. Olson, B. Mishra, A. J. Perry. Characterization of chromium nitride coatings deposited by cathodic arc vapor deposition // *Surface and Coating Technology*. 1996, v. 86-87, p. 788 – 796.

8. J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot. Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer // *Surface and Coating Technology*. 1998, v. 107, p. 183 – 190.

9. M. Oden, J. Almer, Q. Hakansson, M. Olsson. Microstructure – property relationships in arc-evaporated Cr – N coatings // *Thin Solid Films*. 2000, v. 377-378, p. 407 – 412.

## CR-N-ПОКРИТТЯ ОТРИМАНІ ВАКУУМНО-ДУГОВИМ МЕТОДОМ НА ОСНОВІ МАЛОЛЕГІРОВАНІХ СПЛАВІВ ХРОМУ

*В. В. Кунченко, А. А. Андреев, Ю. В. Кунченко, Г. Н. Картмасов*

Cr-N-покриття різноманітної стехіометрії здобути методом вакуумно-дугового осадження. Вивчено вплив головних параметрів (тиск азоту  $P_N = 0...0,6$  Па, температура зразків  $T_{II} = 150...600$  °С, потенціал зразків  $U_{II} = -15...-120$  В) на структурні та механічні (мікротвердість) властивості покриттів. Показано, що фазовий склад визначається тиском азоту при конденсації у той час, коли  $U_{II}$  та  $T_{II}$  суттєво впливають на стехіометричність, рівень густини дефектів кристалевих решіток фаз ( $\alpha$ -Cr,  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, CrN), текстуру, мікротвердість та їх зміну у наслідок відпалу у вакуумі та на повітрі. Визначено, що при певних сполученнях умов осадження ( $P_N$ ,  $U_{II}$ ,  $T_{II}$ ) можливо створити покриття, які мають мікротвердість у діапазоні від 4...5 ГПа до 20...22 ГПа та стабільність під час витримання у нормальних умовах на протязі трьох років.

## VACUUM-ARC CrN<sub>x</sub> COATINGS ON THE BASE OF CHROMIUM ALLOYS

*V. V. Kunchenko, A. A. Andreev, Yu. V. Kunchenko, G. N. Kartmasov*

Cr-N coatings of a different stoichiometry were obtained by the method of vacuum-arc deposition. The influence of main parameters (nitrogen pressure  $P_N = 0...0.6$  Pa, substrate temperature  $T_s = 150...600$  °C, substrate potential  $U_p = -15...-120$  V) on the structure and mechanical (microhardness) properties of coatings was studied. It is shown that the phase composition is determined by the nitrogen pressure during condensation, whereas,  $U_s$  and  $T_s$  exert considerable influence on the stoichiometry, level of defect density in crystalline lattice phases ( $\alpha$ -Cr,  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, CrN), texture, microhardness and their changes as a result of annealing in vacuum and air. It has been established, that under specific combinations of deposition conditions ( $P_N$ ,  $U_s$ ,  $T_s$ ) one can obtain coatings with a microhardness from 4 ...5 GPa to 20...22 GPa, being stable during long-term (3 year) storage under normal conditions.