

РАЗДЕЛ ПЯТЫЙ КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.039.73: 621.979.62

ОБ ЭФФЕКТЕ ПРИРОСТА ТВЕРДОСТИ В ПОКРЫТИЯХ НИТРИДА МОЛИБДЕНА

В.М. Шулаев, А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов

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

Основываясь на оригинальных экспериментальных результатах авторов и литературных данных, проанализированы причины эффекта прироста твердости в керамических покрытиях из нитрида молибдена, получаемых конденсацией из вакуумно-дугового разряда. Интерпретация эффекта прироста твердости связана с формированием нанополикристаллической структуры в покрытиях нитрида молибдена.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] был обнаружен эффект прироста микротвердости (ΔH_μ) в двухкомпонентном керамическом покрытии нитрида молибдена в сравнении с его микротвердостью в массивном состоянии.

В покрытии микротвердость фазы $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ достигала 36 ГПа, в то время как в массивном состоянии она не превышала 6,3 ГПа [2]. В момент открытия в начале 70-х годов прошлого века этот эффект выглядел непонятной аномалией поведения твердости. Микротвердость нитридных керамик в массивном состоянии к тому времени была уже достаточно подробно исследована [3]. Их высокая твердость объяснялась, исходя из особенностей их электронного строения, которое обеспечивало сильное межатомное сцепление. Гигантский скачок микротвердости, обнаруженный в покрытиях, входил в противоречие с формировавшимися тогда представлениями о природе высокой твердости тугоплавких соединений в массивном состоянии [4]. Однако, как ни странно это сейчас выглядит, ряд исследователей, занимавшихся в то время синтезом керамических покрытий, пытались трактовать новый результат в рамках представлений, относившихся к природе массивных материалов [5]. Этот подход стал для ряда исследователей традиционным и перекочевал в наше время [6,7]. Основу этого теоретического воззрения составляет конфигурационная модель вещества [4,8]. В рамках этой модели высокая твердость массивных керамических материалов объяснялась увеличением статистического веса (доли) стабильных локальных электронных конфигураций (локализованных электронов), осуществляющих обменное взаимодействие между атомами тугоплавкого соединения. Предполагалось, чем больше статистический вес таких стабильных локальных электронных конфигураций, тем выше твердость материала. Справедливости ради следует отметить, что другие подходы и концепции, связанные с электронным строением этого класса материалов в массивном состоянии, сводились к схожим трактовкам [9]. Одна-

ко альтернативные модели электронного строения нитридов в массивном состоянии для объяснения эффекта прироста твердости керамических покрытий не учитывались. Отметим также то, что всем этим моделям был присущ один общий недостаток: ими не принималось во внимание реальное строение керамических нитридных покрытий, получаемых конденсацией из вакуумно-дугового разряда [10].

Цель данной работы – обсуждение эффекта прироста твердости двухкомпонентных покрытий на основе нитрида молибдена. Предмет обсуждения – оригинальные экспериментальные данные авторов и литературные сведения, отражающие современный уровень представлений о природе высокой твердости керамических покрытий, обобщенный в работе [11].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вакуумные конденсаты нитридов молибдена осаждали на вакуумно-дуговой установке «Булат-3Т» [12]. Плазменный поток создавался вакуумно-дуговым разрядом при токе дуги $I_d = 180$ А. В качестве катодного материала источника плазмы использовался молибден марки МЧВП. Технологический процесс нанесения нитридного покрытия включал две основные операции: очистку поверхности подложки и конденсацию. Очистка достигалась бомбардировкой поверхности подложки в течение 1...2 мин ионами молибдена, ускоренными отрицательным потенциалом $U_n = 1,1$ кВ, подаваемым на подложку, при давлении остаточных газов $P \approx 10^{-3}$ Па. Конденсация покрытия проводилась непосредственно после очистки поверхности в интервале значений отрицательного потенциала на подложке от $U_n = 20...25$ В. При этом устанавливалось необходимое по условиям эксперимента давление азота в реакционной камере, которое варьировалось в диапазоне от 10^{-3} до 1 Па. Скорость конденсации покрытий 20 мкм/ч. Температура подложки составляла 400...500°C. В качестве подложек использовали полированные образцы нержавеющей стали

марки 12X18H10T. Температуру образцов в процессе конденсации контролировали хромель-алюмелевой термопарой или с помощью пирометра. Расстояние от испарителя до подложки составляло 270 мм. Толщина покрытия не менее 10 мкм. Микротвердость определяли при нагрузке 1 Н. Структура и фазовый состав нитридных покрытий исследовались рентгенографически.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В процессе синтеза покрытий при конденсации потока газометаллической плазмы вакуумно-дугового разряда при температуре подложки 400...500°C в зависимости от давления азота в реакционной камере происходило образование и стабилизация фаз, не наблюдаемых в массивных образцах в соответствии с диаграммой состояния Mo - N (рис.1) [13] в исследованном температурном интервале.

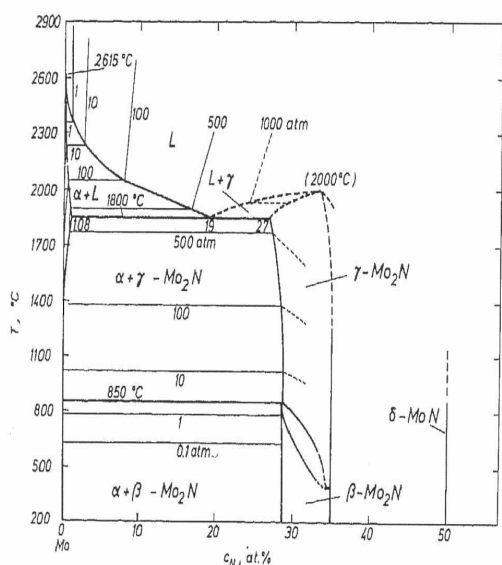
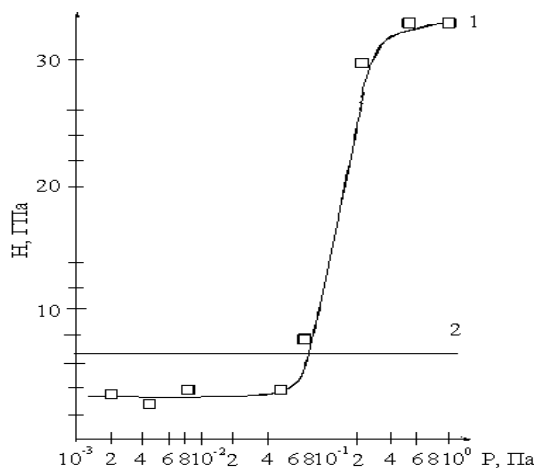


Рис. 1 Диаграмма состояния Mo - N [13]

При малых давлениях азота (при слабом легировании) вначале синтезировались неравновесные металлургические конденсаты α' -Mo. С повышением давления азота образуется смесь фаз α' -Mo- γ -Mo₂N. С дальнейшим ростом давления азота доля фазы γ -Mo₂N непрерывно увеличивается и при давлении выше 0,4 Па образуется монофазный нитрид молибдена γ -Mo₂N. Следует отметить, что при вакуумно-дуговом осаждении покрытий существенно расширяется область существования высокотемператур-

ной модификации γ -Mo₂N и подавляется синтез низкотемпературной модификации β -Mo₂N.

В исследуемом диапазоне температур подложек полученные конденсаты имели поликристаллическую структуру. Степень дисперсности зерен поликристаллических вакуумных конденсатов γ -Mo₂N оценивалась по уширению дифракционных линий на рентгенограммах. Для покрытий γ -Mo₂N характерно сильное уширение дифракционных линий как под малыми, так и под большими углами отраже-



ний. Величину микроискажений и размеры зерен нитридной фазы рассчитывали по угловой зависимости ширины дифракционных линий с использованием стандартной методики [14], которая ранее была отработана при исследовании нитридных покрытий [10]. Оказалось, что покрытия из γ -Mo₂N обладают высокой степенью дисперсности кристаллических зерен. Их средний размер (диаметр) в фазе γ -Mo₂N не превышал 30 нм. Это свидетельствовало о том, что при синтезе нитрида молибдена формировались нанополикристаллические покрытия.

Рис. 2. Зависимость микротвердости покрытий от давления азота при температуре подложки 420 °C (1). Прямой сплошной линией (2) приведено значение микротвердости массивной фазы γ -Mo₂N [2]

С ростом концентрации азота микротвердость конденсатов скачкообразно увеличивалась, достигая максимального значения 30...34 ГПа (рис. 2) в монофазном нитриде молибдена γ -Mo₂N.

На рис.2 прямой сплошной линией (2) указана микротвердость массивной поликристаллической керамики γ -Mo₂N, полученной консолидацией порошкового молибдена реакционным спеканием в среде азота [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из сопоставления микротвердости нитридных фаз γ -Mo₂N следует, что наблюдается эффект скачкообразного прироста твердости при переходе из массивного состояния материала в состояние покрытия. Такой переход сопровождается существенным изменением только одного параметра – степени дисперсности кристаллической зеренной структуры. Средний размер кристаллических зерен (\bar{d}_3) в мас-

сивной керамике колеблется в широком диапазоне (10...100 мкм) и на несколько порядков превышает средний размер кристаллических зерен в наноструктурном покрытии из нитрида молибдена ($\bar{d}_3 \approx 30$ нм). Поэтому эффект прироста твердости в покрытиях нитрида молибдена $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ в сравнении с массивным состоянием однозначно можно связывать с формированием в нем наноразмерной зеренной структуры. Этот факт отмечался уже ранее [10]. Данный вывод соответствует современным представлениям о важной роли масштабного структурного фактора в материалах, а именно, формирования в них наноструктурного состояния с определяющей ролью межзеренных границ [15].

Роль масштабного структурного фактора в материаловедении известна давно. Сам по себе масштабный структурный фактор играет важную роль при формировании структурно-чувствительных механических свойств в рамках модели зернограничного упрочнения. При среднем размере зерна (\bar{d}_3) больше 1 мкм измельчение структуры материала вызывает существенное повышение предела текучести (σ_T) и разрушающего напряжения (σ_P).

В первом случае наличие границ зерен в поликристаллических материалах препятствует пластической деформации. Поэтому прочность поликристаллических материалов всегда выше прочности монокристаллов. Причем, чем мельче зерно, тем выше упрочнение. Классической теорией, объясняющей влияние величины зерна на предел текучести поликристаллического материала, является модель Холла-Петча [16]. Известное уравнение Холла-Петча дает количественную зависимость предела текучести поликристаллического материала (металлы, сплавы, керамики) от среднего диаметра зерна (\bar{d}_3):

$$\sigma_T = \sigma_M + \Delta\sigma_3 = \sigma_M + k_3 \bar{d}_3^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_M – предел текучести матрицы при отсутствии сопротивления межзеренных границ, который может быть принят как предел текучести монокристалла (поскольку, если $\bar{d}_3 = \infty$, то $\sigma_T = \sigma_M$); $\Delta\sigma_3$ – прирост предела текучести за счет зернограничного упрочнения; k_3 – коэффициент зернограничного упрочнения, характеризующий материал и состояние границ. Физический смысл и значение коэффициента k_3 определяется выбранной моделью зернограничного упрочнения [17].

Полученное в рамках дислокационных представлений соотношение (1) достаточно хорошо выполняется в широком диапазоне средних диаметров зерен вплоть до 1 мкм. Качественная корреляция между пределом текучести и твердостью по Викерсу (H_V) при температурах $T/T_M \leq 0,4..0,5$ (где T – температура испытания; T_M – температура плавления материала) соответствует эмпирическому соот-

ношению $\frac{H_V}{\sigma_T} \approx 3$ [18]. Отсюда вытекает размерная зависимость твердости

$$H_V \approx H_0 + k \bar{d}_3^{-1/2}, \quad (2)$$

где H_0 и k – постоянные величины.

Из соотношения (2) следует, что диспергирование зеренной структуры материала ведет к росту его твердости.

Во втором случае рост величины разрушающего напряжения с уменьшением среднего диаметра зерна описывается уравнением Мотта-Стро [19]:

$$\sigma_P = k_p \bar{d}_3^{-1/2}, \quad (3)$$

где k_p – константа уравнения Мотта-Стро для разрушающего напряжения. Из уравнения (3) следует, что диспергирование структуры материала препятствует его разрушению.

Однако применимость теории Холла-Петча и уравнения Мотта-Стро при переходе к наноструктурным материалам сталкивается с одним существенным ограничением. Теории предназначены для материалов с размерами зерен, в которых возможно существование дислокационных источников. В наноструктурном же материале зерна практически бездислокационные. К тому же нитридные покрытия $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ являются хрупкими. Роль масштабного структурного фактора для хрупкой наноструктурной нитридной фазы $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, по-видимому, более корректно вытекает из теории Гриффитса [20]. Можно с достаточным основанием предполагать, что фигурирующий в теории средний размер зародышевой наноскопической трещины \bar{l} должен напрямую коррелировать со средним диаметром нанозерна \bar{d}_3 :

$$\sigma_{kp} = \sqrt{\frac{2E\gamma_{эф}}{\pi \bar{l}}}, \quad (4)$$

где σ_{kp} – критическое напряжение, вызывающее разрастание наноскопической трещины; E – модуль Юнга; $\gamma_{эф}$ – эффективная свободная энергия образования единицы свободной поверхности (удельная поверхностная энергия); \bar{l} – средний размер минимальной наноскопической трещины.

Исходя из уравнения (4), уменьшение среднего диаметра нанозерна, которое ограничивает средний размер разрастания внутриверенной наноскопической трещины, должно также препятствовать разрушению и вести к повышению прочности. Как следствие, имеем рост твердости покрытий.

Таким образом, один из основных источников эффекта прироста твердости в покрытиях из нитрида молибдена в сравнении с его массивным состоянием может быть связан с формированием наноструктурного состояния (5):

$$\Delta H_\mu \approx k \bar{d}_3^{-1/2}. \quad (5)$$

Данная интерпретация эффекта прироста твердости в покрытиях является альтернативной точкой зрения о главной роли электронного строения между-

атомной связи нитридной фазы в рамках конфигурационной модели вещества, которая представлена в работах [5,7].

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Романов, А.А.Андреев, А.С.Логинов, А.В.Колядинский, И.Ф.Приходько, В.М.Горелик, А.А.Этингант. Упрочнение режущего инструмента из быстрорежущих сталей методом конденсации с ионной бомбардировкой // *Производственно-технический бюллетень*, 1973, с. 26-28
2. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений*. Справочник. Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: «Металлургия», 1986.
3. Г.В. Самсонов. *Нитриды*. Киев: «Наукова думка», 1969.
4. Г.В.Самсонов, И.Ф.Прядко, Л.Ф.Прядко. *Конфигурационная модель вещества*. Киев: «Наукова думка», 1971.
5. В.М. Мацевитый. *Покрyтия для режyщих инструментов*. Харьков: Вища школа, 1987.
6. В.В.Кунченко, А.А.Аксенов. Формирование TiN покрытий конденсацией плазмы дуги низкого давления с положительным анодным падением потенциала. // *Вопросы атомной науки и техники*. 2000, №4, с. 165-172
7. В.М.Береснев, Д.Л.Перлов, А.И.Федоренко. *Экологически безопасные вакуумно-плазменные оборудование и технологии нанесения покрытий*. Харьков: ХИСП, 2003.
8. Г.В.Самсонов, И.Ф.Прядко, Л.Ф.Прядко. *Электронная локализация в твердом теле*. М.: «Наука», 1976.
9. Г.А.Жураковский. *Электронная структура тугоплавких соединений*. Киев: «Наукова думка», 1976.
10. А.А.Андреев, Л.В.Булатова, А.С.Булатов, Г.Н.Картмазов, Т.В.Кострица, А.А.Романов. Структура высокотвердых покрытий на основе молибдена, полученных при конденсации плазмы вакуумно-дугового разряда. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1981, №5, с. 33-35.
11. А.А.Андреев, Л.П.Саблев, В.М.Шулаев, С.Н.-Григорьев. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия // Харьков: ИПЦ «Контраст», 2005.
12. Л.И.Гетьман, Е.Г.Гольдинер, Г.Н.Гутник. Усовершенствование установок Булат-3Т» и перспективы их модернизации. // *Опыт эксплуатации и повышение эффективности использования установок «Булат»*: Обзор. М.: ЦНИИАтоминформ, 1986.
13. H. Jehn, P. Ettmayer. The Molybdenum – nitrogen phase diagram // *J. Less – Common Metals*, 1978, v. 58, p. 85-98
14. С.С.Горелик, Ю.А.Скаков, Л.Н.Расторгуев. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. М.: МИСИС, 2002.
15. H. Gleiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // *Acta Mater*, 2000, v. 48, p. 1-29
16. М.И.Гольдштейн, К.С.Литвинов, Б.М.Бронфин. *Металлофизика высокопрочных сплавов*. М.: «Металлургия», 1986.
17. В.М.Приходько, Л.Г.Петрова, О.В.Чудина. *Металлофизические основы разработок упрочняющих технологий*. М.: «Машиностроение», 2003.
18. D. Tabor. *The Hardness of Metals*. London: Oxford University Press, 1951.
19. В.М.Сегал, В.И.Резников, В.И.Копылов и др. *Процессы структурообразования при пластической деформации металлов*. Минск: «Наука и техника», 1994.
20. Р.А.Андриевский, И.И.Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе*. Челябинск: «Металлургия», 1989.

ПРО ЕФЕКТ ПРИРОСТУ ТВЕРДОСТІ В ПОКРИТТЯХ НІТРИДУ МОЛІБДЕНУ

В.М. Шулаєв, А.А. Андреев, Г.М. Картмазов

Ґрунтуючись на ориґінальних експериментальних результатах авторів і літературних даних, проаналізовані причини ефекту приросту твердості в керамічних покриттях з нїтриду молибдену, одержуваних конденсацією з вакуумно-дугового розряду. Інтерпретація ефекту приросту твердості пов'язана з формуванням нанополікристалічної структури в покриттях нїтриду молибдену.

CONCERNING EFFECT OF HARDNESS INCREASE IN MOLYBDENUM NITRIDE COATINGS

V.M. Shlayev, A.A. Andreev, G.N. Kartmazov

Basing on original experimental results and literature data the reasons of hardness increase in molybden nitride ceramic coatings, obtained by condensation of vacuum-arc discharge plasma, are analysed. Effect of hardness increase is interpreted in terms of nanocrystallite structure formation within molybdenum nitride coatings.