

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ СОСТАВА $\text{Mo}_2\text{N}$ , ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНО–ДУГОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ МОЛИБДЕНА В ПРИСУТСТВИИ АЗОТА

*В.М. Шулаев<sup>1</sup>, О.В. Соболев<sup>2</sup>, А.А. Андреев<sup>1</sup>, И.М. Неклюдов<sup>1</sup>, В.А. Столбовой<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: v.shulayev@kpt.kharkov.ua, aandreev@kpt.kharkov.ua;*

<sup>2</sup>*Национальный технический университет*

*«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина*

*E-mail: sool@kpi.kharkov.ua*

Исследован фазовый состав нанокристаллических нитридных покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением молибдена в присутствии азота. Обнаружено, что вакуумно-дуговое осаждение высокочистого молибдена в присутствии азота при давлении в диапазоне 0,14...0,18 Па приводит к образованию покрытий нитрида молибдена состава  $\text{Mo}_2\text{N}$  двух модификаций, идентичных продуктам взаимодействия молибдена с азотом согласно равновесной фазовой диаграмме состояния. Наряду с высокотемпературной  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  фазой с кубической решеткой выявляется низкотемпературная фаза  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ —с тетрагональной решеткой, содержание которой растет с увеличением скорости осаждения. Постоянный и импульсный потенциал смещения, приложенный к подложке, скорость осаждения в процессе синтеза также влияют на количественное соотношение этих фаз. После отжига при температуре 800 °С в течение двух часов покрытия оставались двухфазными. Использование относительно низкой скорости осаждения 3,5 мкм/ч приводит к формированию двухфазных конденсатов, состоящих из  $\gamma$ - и  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ —фаз, не имеющих или имеющих слабо выраженную преимущественную ориентацию кристаллитов. В покрытиях, формируемых при большей скорости осаждения 7,0 мкм/ч, происходит образование аксиальной текстуры кристаллитов, тип которой определяется условиями синтеза (рабочим давлением, типом и величиной потенциала, подаваемого на подложку при осаждении).

### 1. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы опубликован целый ряд работ, посвященных исследованию различных свойств нанокристаллических покрытий нитрида молибдена: износостойкости, каталитической активности, сверхпроводимости, а также исследованию диффузионно-барьерных свойств. Обзор этих исследований дан в работе [1]. Однако одно уникальное свойство этих покрытий выделяет их в материал особого класса. Нанокристаллические покрытия нитрида молибдена могут иметь высокую и сверхвысокую твердость. Эти покрытия имеют низкую растворимость в нитридной фазе цветных металлов, таких как медь. Это обстоятельство выдвигает нанокристаллический нитрид молибдена как превосходного кандидата для нанесения упрочняющих покрытий на формующий инструмент, применяемый для обработки цветных металлов и сплавов [2]. Высокая растворимость молибдена в сталях [3] обеспечивает высокую адгезию нанокристаллического нитрида молибдена как функционального покрытия к поверхности формующего инструмента. Таким образом, высокие механические характеристики и хорошая адгезия к формующему инструменту, а также химическая инертность по отношению к цветным металлам делают нанокристаллические покрытия из нитрида молибдена особо привлекательными для

промышленных предприятий по обработке цветных металлов.

Наиболее приемлемым технологическим методом из всех ныне существующих способов синтеза нанокристаллических покрытий из нитрида молибдена является вакуумно-дуговое осаждение [4]. В электродуговом разряде молибден, являющийся материалом катода преобразуется в потоки компонент высокоионизированной низкотемпературной плазмы. Образование покрытия происходит в процессе осаждения на подложку (поверхность обрабатываемого инструмента) нейтральных, возбужденных и заряженных частиц молибдена. Это обеспечивает высокую химическую активность осаждаемого молибдена в присутствии газообразного азота, который находится в активированном состоянии [5]. Как следствие, нанокристаллические покрытия из нитрида молибдена имеют высокую адгезию к железосодержащим материалам.

Однако синтез нанокристаллических покрытий нитрида молибдена, обладающего высокой твердостью, связан с рядом проблем. Отметим основные.

Во-первых, в системе молибден-азот образуется несколько нитридных фаз [6], которые различаются между собой по физико-механическим свойствам. Кроме того, хорошо известно, что процесс синтеза продуктов реакции молибдена с азотом в пленках и покрытиях может приводить к фазообразованию,

несовпадающему с ожидаемым по равновесным фазовым диаграммам и наблюдаемым в массивных образцах [7]. Устойчивость образующихся нитридных фаз определяется малейшими примесями посторонних элементов, особенно элементов внедрения (углерод, кислород, водород) [8]. Важным фактором является то обстоятельство, что процесс синтеза при вакуумно-дуговом осаждении протекает в условиях, крайне далеких от термодинамического равновесия [9]. Хотя уже исследовались интервалы давлений азота [10, 11], обеспечивающие синтез монофазных покрытий, но однозначно установленные режимы синтеза не определены. Главным образом это относится к установлению области существования нитридной фазы  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  в покрытиях, получаемых из вакуумно-дугового разряда. При этом не выяснено на сегодняшний день влияние чистоты материала катода на синтез продуктов взаимодействия молибдена с азотом в условиях вакуумно-дугового осаждения.

Во-вторых, фазообразование в нанокристаллических покрытиях системы молибден-азот является многофакторным процессом и в значительной степени определяется параметрами процесса осаждения плазменного потока (давлением реакционного газа, скоростью осаждения покрытий, фоновым давлением остаточных газов, потенциалом смещения подложки и др.) [12].

Цель данной работы – исследование фазового состава нанокристаллических покрытий нитрида молибдена состава  $\text{Mo}_2\text{N}$ , полученных из вакуумно-дугового разряда с постоянным и импульсным потенциалом смещения, приложенного к подложке, в зависимости от давления азота и скорости осаждения.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения образцов использовалась серийная вакуумно-дуговая установка «Булат-6» [13]. Испаряемый материал – молибден высокой чистоты марки МЧВП. Параметры осаждения: ток дуги ( $I_d$ ) 105 и 160 А, потенциал подложки ( $U_{\text{пл}}$ ) -40 и -200 В, давление азота в процессе осаждения ( $P_N$ ) 0,14...0,18 Па, скорость осаждения ( $V$ ) составляла 3,5 и 7 мкм/ч. Полированные подложки из нержавеющей стали 12Х18Н9Т с размерами 20х20х3 мм и медной фольги толщиной 0,2 мм предварительно промывали щелочным раствором в ультразвуковой ванне и затем нефрасом С2-80/120. После откачки вакуумной камеры до давления  $10^{-3}$  Па на подложки подавали отрицательный потенциал смещения 1000 В и при токе дуги 100 А, в результате чего производилась очистка и активация их поверхности бомбардировкой ионами молибдена в течение 3...4 мин. В ряде случаев на подложку в процессе осаждения наряду с постоянным потенциалом смещения подавались импульсы отрицательного потенциала амплитудой 2 кВ, длительностью 10 мкс и частотой следования 7 кГц. Условия осаждения покрытий состава  $\text{Mo}_2\text{N}$  представлены в таблице.

Образец, номер	$I_d$ , А	$U_{\text{пл}}$ , В	$V$ , мкм/ч	$P_N$ , Па	Толщина, мкм
1	105	40	3,5	0,18	3,5
2	105	40	3,5	0,14	7
3	160	40	7	0,14	7
4	160	200	7	0,18	7
5	160	200	7	0,18	7

Фрактограммы покрытий, подвергнутых разрушению изгибом с высокой скоростью при комнатной температуре, получали в растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

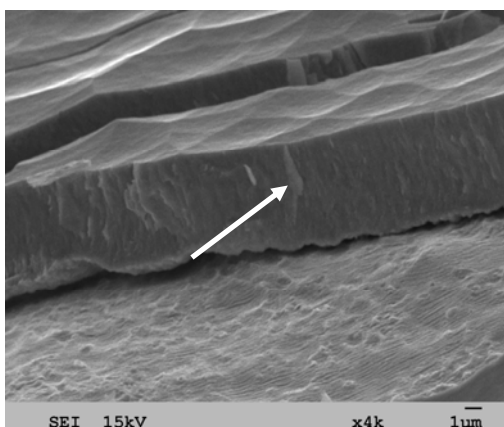
Рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении при поточечном режиме съемки с шагом 0,1...0,05 град при съемке в геометрии  $\theta$ -2 $\theta$ . Обработка полученных данных осуществлялась при использовании стандартных методик рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов [14]. Этим же методом велся контроль наноструктурных характеристик покрытий. Все исследованные покрытия имели нанокристаллическую структуру со степенью дисперсности областей когерентного рассеивания в диапазоне от 9 до 15 нм.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

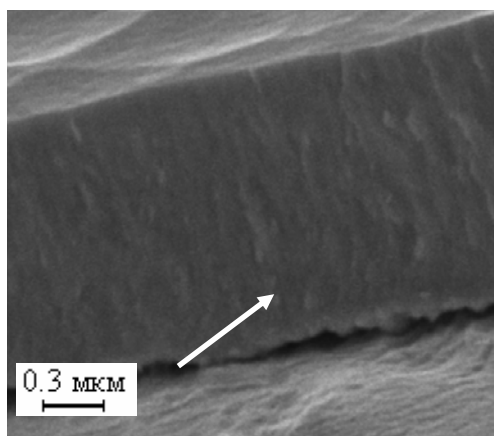
Изучение фрактограмм хрупких изломов покрытий, осажденных на медные полочки показало, что при всех исследованных в работе интервалах давления азота, скоростей осаждения и потенциалов смещения формируются беспористые плотные покрытия с волокнистой структурой. При этом наблюдалось подавление захвата «макрочастиц» молибдена растущим нитридным покрытием. Их содержание в покрытиях не выявлялось ни при исследовании морфологии поверхности, ни на рентгенодифракционных спектрах. Типичный микрорельеф хрупкого излома покрытий приведен на рис. 1,а и более детализированное изображение - на рис. 1,б (этот же образец с большим увеличением). Поверхность излома покрытия указана стрелкой.

Анализ результатов рентгенодифракционных исследований свидетельствует о том, что в исследуемых образцах изменение положения, формы и ширины дифракционных кривых связано только с фазовыми превращениями в системе  $\text{Mo-N}$ .

Положение первого пика кривой при съемке в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении находится в интервале углов дифракции  $2\theta = 36,8...37,0$  град. Дифракционный пик имеет достаточно большую ширину, составляющую для разных образцов 0,7...1,0 град, что превышает ширину второй линии. Такой эффект можно объяснить только составным профилем пика, как результирующим при наложении двух пиков от разных фаз. В случае образца №1 (рис. 2) дифракционные пики от плоскостей решетки двух фаз разделяются явно для пиков, расположенных на больших углах дифракции 42...43 и 74...74,5 град.



а



б

Рис. 1. Фрактограмма излома при различных увеличениях от покрытия состава  $\text{Mo}_2\text{N}$ , осажденного на медную подложку. Поверхность излома указана стрелкой. Покрытие получено испарением молибденового катода в среде азота.  
 $I_0 = 160 \text{ A}$ ,  $U_{\text{mm}} = -200 \text{ B}$ ,  $P_N = 0,18 \text{ Па}$

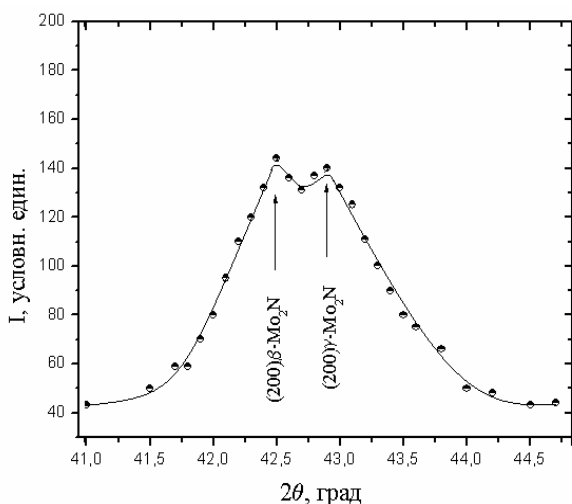


Рис. 2. Участок дифракционного спектра с наложением пиков от двух фаз в образце №1

В сравнении с данными для порошковых нетекстурированных фаз [JCPDS 25-1368, JCPDS 25-1366, JCPDS 25-1367] пики на углах  $74...74,5$  град имеют сильно увеличенную интенсивность, т.е. являются отражениями от плоскости преимущественного роста (текстуры).

Отметим, что текстура, образующаяся в процессе синтеза покрытий, сохраняется и после отжига в вакууме при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Дифракционными пиками, соответствующими угловому диапазону  $42...43$  град, являются отражения от плоскости (200)  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ -фазы с тетрагональной решеткой (низкотемпературная фаза) и (200)  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  с кубической (типа NaCl) решеткой (высокотемпературная фаза), а диапазону  $74...74,5$  град соответствует (312)  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  и (311)  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ . В интервале  $36,8...37,0$  град могут накладываться отражения от плоскостей (112)  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  и (111)  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ .

Обобщая полученные результаты по форме дифракционных линий и их ширине, можно сделать вывод о присутствии во всех образцах конденсатов как тетрагональной, так и кубической модификаций  $\text{Mo}_2\text{N}$ , однако в разном процентном соотношении и с разной плоскостью преимущественной ориентации кристаллитов. Так в случае режимов получения образца № 1 соотношение  $\text{Mo}_2\text{N}$  с тетрагональной и кубической решетками близко к 1:1. В случае подачи высоковольтных импульсов (образец № 2, рис. 3) содержание кубической фазы уменьшается и не превышает 10 об. %.

Из характерных для поликристаллической  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ -фазы в угловом диапазоне дифракции  $2\theta = 30...100$  град 10 дифракционных пиков для образца № 3 мы имеем только два дифракционных пика и три пика для покрытий образцов № 4 и 5, что свидетельствует о сильной текстуре. Отметим, что, если бы первое отражение из фиксируемых принадлежало плоскости текстуры (111) кубической решетки, то должен был бы выявляться и второй порядок отражения на угле, близком к  $79$  град, который не определяется. Поэтому можно выявленные дифракционные пики сопоставить с отражениями от плоскостей тетрагональной решетки  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ -фазы, а наиболее сильный пик в образце № 3 – с формированием текстуры с плоскостью (112)  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ , а в образцах № 4 и 5 – текстуры с плоскостью (200)  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ , параллельной поверхности роста низкотемпературной фазы.

Таким образом, все исследованные нанокристаллические покрытия состава  $\text{Mo}_2\text{N}$  в процессе их вакуумно-дугового синтеза при вышеуказанных условиях оказались двухфазными. Они состоят из высокотемпературной  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  и низкотемпературной  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ -фаз, а в процессе синтеза варьировалось только их количественное соотношение, в связи с изменениями режимов осаждения. Повышение постоянного потенциала смещения, приложенного к подложке во всем диапазоне давлений, приводит к увеличению количества  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ -фазы. Однако приложение к подложке дополнительного импульсного потенциала одновременно с постоянным отрицательным потенциалом стимулирует образование низкотемпературной фазы.

Из сопоставления полученных данных с равновесной диаграммой состояния системы молибден-азот (рис. 4), следует, что процесс синтеза в случае использования высокочистого молибдена

приводит к формированию двухфазных покрытий, соответствующих двум равновесным фазам состава

$\text{Mo}_2\text{N}$  в области, которая указана на диаграмме состояния черной стрелкой.

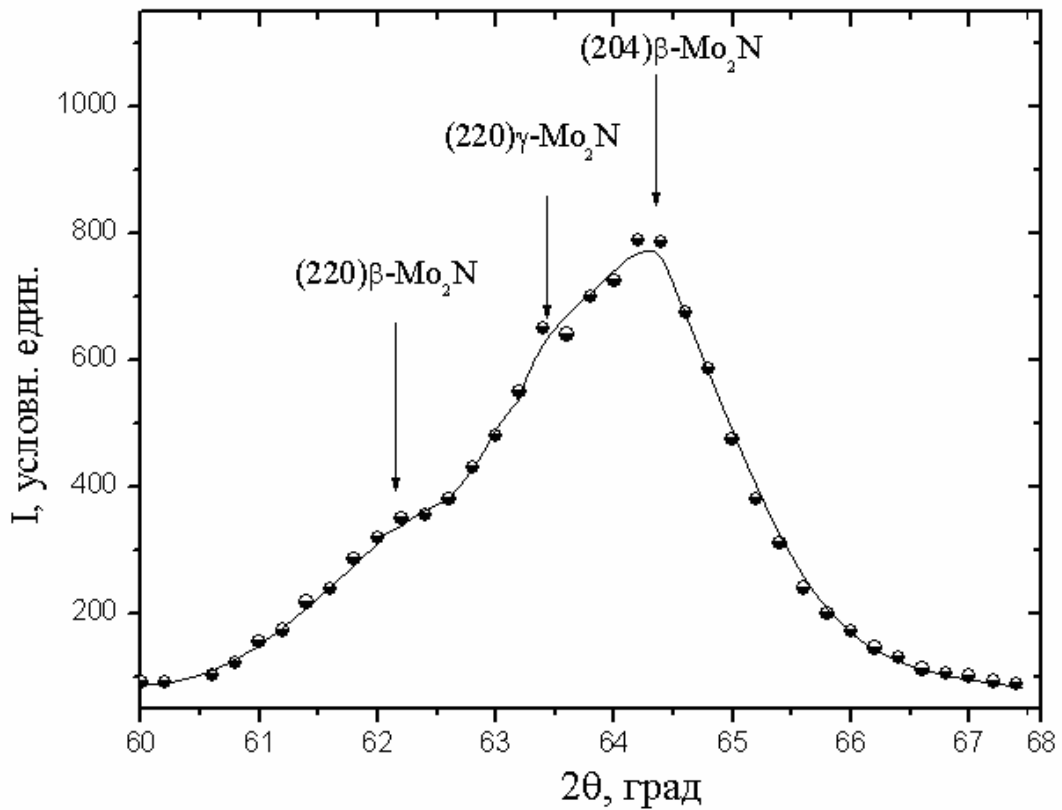


Рис.3. Участок дифракционного спектра с наложением линий от двух фаз в образце №2

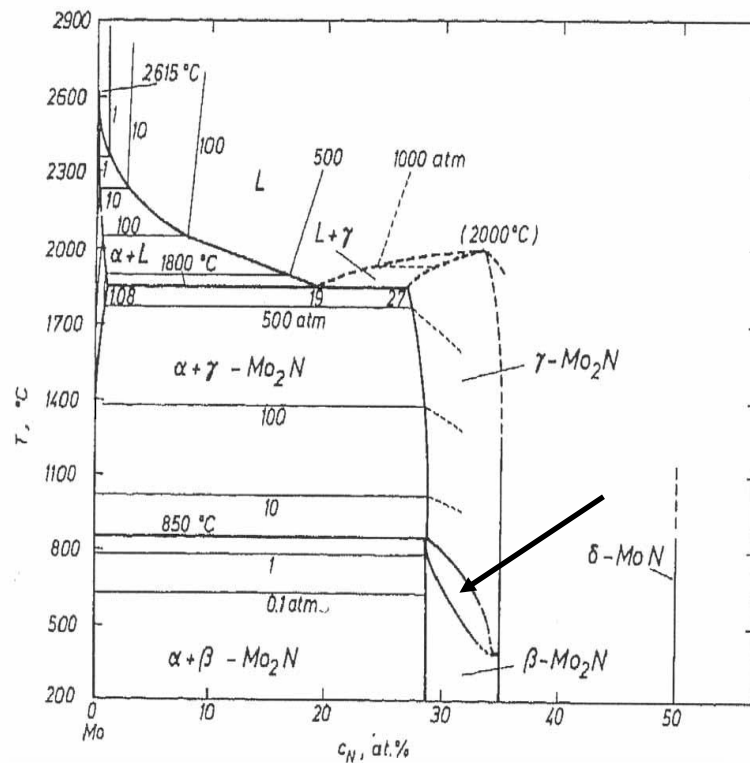


Рис. 4. Диаграмма состояния системы молибден-азот[6]



Низкотемпературный нитрид  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  согласно диаграмме состояния образуется при температурах ниже  $850^\circ\text{C}$ . В процессе вакуумно-дугового синтеза нитридных покрытий характер протекания фазовых превращений, по-видимому, будет определяться избытком или недостатком азота в области гомогенности 20...35 at.% азота. Температурная область 300...800  $^\circ\text{C}$  соответствует сосуществованию этих нитридных фаз широкой области гомогенности. Их количественное соотношение также будет определяться дефицитом или избытком азота, который попадает в покрытия в процессе синтеза. Самый важный результат состоит в том, что при использовании в качестве катодного материала высокочистого молибдена фазовый состав покрытий практически идентичен продуктам взаимодействия молибдена с азотом согласно равновесной фазовой диаграмме состояния. При этом также оказались близки температуры подложек при синтезе двухфазных покрытий и температурная область фазовых равновесий на диаграмме состояния (см. рис. 4, эта область указана стрелкой).

Из данного исследования вытекает следующий вывод. В процессе синтеза существует очень узкий диапазон давлений азота, в котором будут синтезироваться покрытия нитрида молибдена состава  $\text{Mo}_2\text{N}$  двух модификаций. В пределах области гомогенности сосуществуют высокотемпературная  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  и низкотемпературная  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ -фазы, которые обладают разными физическими свойствами, в частности твердостью. Двухфазное состояние в покрытиях не устранялось отжигом при  $800^\circ\text{C}$  в течение двух часов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. *Вакуумно-дуговые устройства и покрытия*. Харьков: ИПЦ «Контраст», 2005.
2. О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. *Медь и медные сплавы*: Справочник. М.: «Машиностроение», 2004.
3. Н.Н. Моргунова, Б.А. Клыпин, В.А. Бояршинов, Л.А. Тараканов, Ю.В. Манегин. *Сплавы молибдена*. М.: «Металлургия», 1975.
4. М.К. Kazmanli, М. Urgen, А.Ф. Cakir. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo-N coatings produced by cathodic arc PVD // *Surface and coatings Technology*. 2003, v. 167, p. 77–82.
5. Н.С. Ломино, В.Д. Овчаренко, Г.Н. Полякова, А.А. Андреев, В.М. Шулаев. Межэлектродная плазма вакуумной дуги в атмосфере азота // *Вакуумные технологии и оборудование*. Харьков, 2002, с. 202–222.
6. Н. Jehn, Р. Ettmayer. The Molybdenum – nitrogen phase diagram // *J. Less – Common Metals*. 1978, v. 58, p. 85-98.
7. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов. Об эффекте прироста твердости в покрытиях нитрида молибдена // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2006, № 1, с. 197-200.
8. А.В. Бякова. Влияние структурного состояния покрытий из нитрида титана на их прочность // *Сверхтвердые материалы*. 1992, №5, с. 30-37.
9. И.И. Аксенов. *Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005.
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. И.И. Аксенов, Ю.П. Антуфьев, В.Г. Брень, В.Г. Падалка, А.И. Попов, В.М. Хороших. Влияние замагниченности электронов плазмы вакуумной дуги на кинетику реакций синтеза нитридосодержащих покрытий // *ЖТФ*. 1981, т. 51, в. 2, с.303-309.
12. И.И. Аксенов, А.А. Андреев, В.Г. Брень, С.И. Вакула, И.В. Гаврилко, Е.Е. Кудрявцева, В.В. Кунченко, В.В. Локошко, Ю.Т. Мирошниченко, В.Г. Падалка, А.А. Романов, Л.И. Сопрыкин, В.Е. Стрельницкий, В.Т. Толок, В.М. Хороших, А.М. Чикрыжов. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (Способ конденсации с ионной бомбардировкой) // *УФЖ*. 1979, т. 24, № 4, с. 515-525.
13. 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.
14. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. М.: МИСИС, 2002.

Статья поступила в редакцию 04.11.2009 г.

## ФАЗОУТВОРЕННЯ В НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТЯХ СКЛАДУ $\text{Mo}_2\text{N}$ , ОТРИМАНИХ ВАКУУМНО-ДУГОВИМ ОСАДЖЕННЯМ МОЛІБДЕНУ В ПРИСУТНОСТІ АЗОТУ

*В.М. Шулаєв, О.В. Соболев, А.А. Андреев, І.М. Неклюдов, В.А. Столбовий*

Досліджено фазовий склад нанокристалічних нітридних покриттів, отриманих вакуумно-дуговим осадженням молибдену в присутності азоту при тиску в діапазоні 0,14...0,18 Па призводить до утворення покриттів нітриду молибдену складу  $\text{Mo}_2\text{N}$  двох модифікацій, ідентичних продуктам взаємодії молибдену з азотом згідно рівновісній фазовій діаграмі стану. Поряд з високотемпературною  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ -фазою з кубічною решіткою виявляється низькотемпературна фаза  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  з тетрагональною решіткою, склад якої зростає зі збільшенням швидкості осадження. Постійний і імпульсний потенціал зміщення, прикладений до підложки, швидкість осадження під час процесу синтезу також впливають на кількісне співвідношення цих фаз. Після відпалу при температурі 800 °С протягом двох годин покриття залишались двофазними. Використання відносно низької швидкості осадження 3,5 мкм/год приводить до формування двофазних конденсаторів, які складаються з  $\gamma$ - і  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ -фаз, не маючих або маючих слабо виражену переважну орієнтацію кристалітів. В покриттях, формованих при більшій швидкості осадження 7,0 мкм/год, відбувається утворення аксіальної текстури кристалітів, тип якої визначається умовами синтезу (робочим тиском, типом і величиною потенціалу, подаваного на підложку при осадженні).

## PHASE-FORMATION WITHIN NANO-CRYSTAL $\text{Mo}_2\text{N}$ COATINGS OBTAINED BY MEANS OF VACUUM-ARC DEPOSITION OF MOLYBDENUM IN NITROGEN ENVIRONMENT

*V.M. Shulayev, O.V. Sobol, A.A. Andreev, I.M. Neklyudov, V.A. Stolbovoy*

The phase content of nano-crystal nitride coatings obtained by means of vacuum-arc deposition of molybdenum in nitrogen environment has been investigated. It has been found that vacuum-arc deposition of high purity molybdenum under nitrogen pressure range 0,14...0,18 Pa leads to formation of molybdenum nitride coatings having composition  $\text{Mo}_2\text{N}$  of two modifications. These two are identical to products of molybdenum-nitrogen interactions according equilibrium phase diagram. Along with high-temperature  $\gamma$ -characterized by cubic lattice the low-temperature phase  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  with tetragonal one has been revealed. The quantity of the last increases with increase of the deposition rate. Direct and pulse substrate bias also influence the quantitative relation of these phases. Two hours annealing at 800 °C leaves the coatings to be two-phased. Application of relatively low deposition rate (3,5  $\mu\text{m}/\text{hour}$ ) leads to two-phased ( $\gamma$ - and  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ )condensates formation without or weak crystallites orientation. The coatings obtained at higher rates (7.0  $\mu\text{m}/\text{hour}$ ) demonstrate formation of axial crystallite texture. Type of this texture is determined by synthesis conditions (deposition pressure, type and value of substrate bias)