

УДК 538.911

Н.М. Чекан<sup>1</sup>, И.П. Акула<sup>1</sup>, И.Б. Василевич<sup>1</sup>, С.Р. Онысько<sup>2</sup>  
 (<sup>1</sup>НИИЦ «Плазмотег» ФТИ НАН Беларуси, <sup>2</sup>Брестский технический университет)

### ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Zr-C-N

Исследовано влияние условий осаждения на фазовый состав и структуру покрытий Zr-C-N. Показано, что при взаимодействии испаренного посредством катодной дуги циркония с азотом и углеродной плазмой образуется монофазный материал в виде  $\delta\text{-Zr}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_{1-y}$  с формированием аксиальной текстуры (111) в пленках, осажденных на основу из алюминия.

**Введение.** В современном машиностроении одним из приоритетов является создание ресурсо- и энергосберегающих технологий, поиск материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. В этой связи важная роль отводится разработке упрочняющих покрытий нового поколения, в частности покрытий из нитридов, карбидов и оксидов тугоплавких металлов, осаждаемых вакуумно-дуговым методом. Наибольшее распространение благодаря простоте и дешевизне нанесения получили покрытия нитрида титана, которые наносятся главным образом на металлорежущий инструмент, работающий в условиях умеренных температур и нагрузок [1]. Однако для инструмента, работающего в условиях периодических ударных нагрузок, требуются более совершенные покрытия, сочетающие свойства высокой твердости и повышенной ударной вязкости. К покрытиям для вырубных пуансонов также предъявляются требования высокой термостойкости и низкого коэффициента трения. Для этой цели предлагается использовать покрытия карбонитрида циркония, обладающие улучшенными механическими и триботехническими свойствами.

В настоящем исследовании описывается процесс получения покрытий системы Zr-C-N и приводятся данные по их фазовому составу и типам химических связей.

**Получение и исследование покрытий.** В качестве основы для нанесения покрытий использовались образцы из алюминия А8, поверхность которых предварительно очищалась бензином «Нефрас» для удаления следов органических загрязнений. Для осаждения покрытий Zr-C-N использовалась вакуумная установка УВНИПА-1-001. Образцы размещались на уровне катода под углом  $45^\circ$  к его оси. Откачка производилась до остаточного давления  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Па. Непосредственно перед осаждением покрытий проводилась ионная очистка подложек путем бомбардировки их поверхности ионами аргона с энергией до 1 кэВ в течение 30 минут. Для нанесения покрытия использовались стационарный дуговой источник плазмы с катодом из Zr (99,99%), работающий при токе дуги  $\sim 90$  А и давлении азота порядка  $1 \times 10^{-2}$  Па, а также импульсный источник углеродной плазмы, генерирующий плазму в сильноточном разряде при напряжении 300 В. Толщина сформированных покрытий составляла около 1 мкм. Варьируемым параметром выступала частота импульсов источника углеродной плазмы, задающая количество осажденного углерода при синтезе покрытий. Параметры осаждения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры процесса осаждения покрытий Zr-C-N

№ процесса	Давление азота, Па	Частота импульсов источника углеродной плазмы, Гц	Кол-во импульсов источника углеродной плазмы
1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	1	4500
2		3	11000
3		5	20000

Для исследования фазового состава покрытий использовался метод рентгеновской дифракции (дифрактометр Дрон-3, длина волны рентгеновского излучения  $\lambda = 0,15405$  нм –  $\text{K}\alpha_1$  излучение меди). Эти исследования дополнялись методом электронографии (электронный микроскоп ЭМ-1000, работающий в режиме электронографа). Для получения электронограмм использовалась основа в виде монокристаллов NaCl, которая затем растворялась в дистиллированной и деионизированной воде. Элементный состав и типы химических связей композиционных покрытий Zr-C-N определялись с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр ЭС-2401 с длиной волны рентгеновского излучения  $0,995$  нм –  $\text{MgK}\alpha$ ,  $1253,6$  эВ).

Результаты исследований и их обсуждение. Рентгенограмма для образца покрытия Zr-C-N, полученного при минимальной частоте работы источника углеродной плазмы, приведена на рисунке 1. Для остальных образцов на рентгенограммах также присутствуют характерные пики, как и на приведенной рентгенограмме.

На рентгенограмме присутствуют характерные для нитридных и карбидных фаз циркония рефлексы от плоскостей (111), (200), (220), (222) и (311), а также ряд рефлексов от основы из алюминия. Для всех исследованных образцов наблюдается наиболее высокая интенсивность рефлексов (111) и значительное уширение дифракционных линий. Это свидетельствует о предпочтительном расположении кристаллитов, при

котором плоскости (111) параллельны поверхности подложки. Ориентирующее влияние подложки объясняется большой величиной межфазной энергии для плотноупакованных плоскостей (111) ГЦК структуры нитридов и карбидов циркония [2]. Рефлексы (200), (220), (222) и (311) имеют значительно меньшую интенсивность. Дополнительную сложность в определении интенсивности данных пиков дают достаточно сильные рефлексы от алюминиевой основы, которые частично совпадают с рефлексами исследуемого материала.

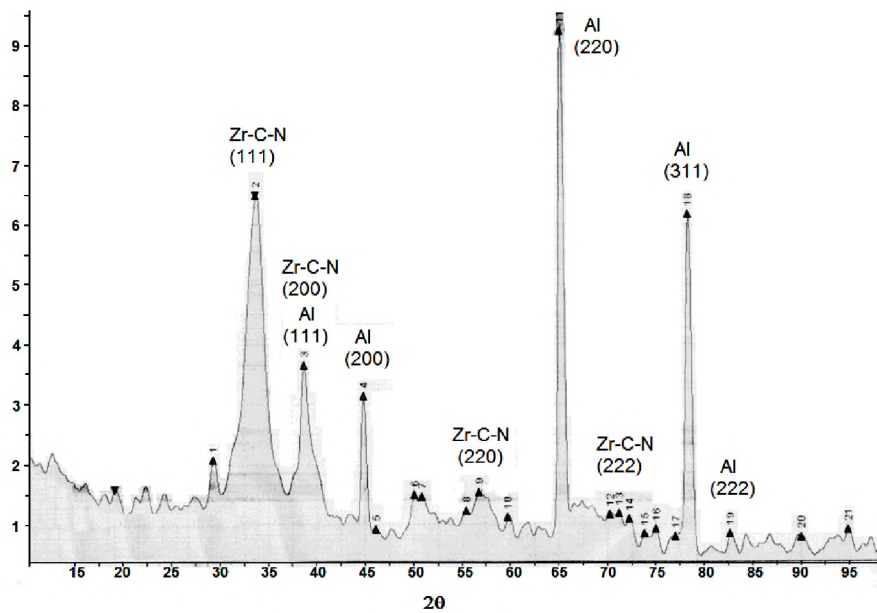


Рис. 1. Рентгенограмма покрытия, полученного при частоте работы источника импульсной углеродной плазмы 1 Гц

По положениям дифракционных максимумов был проведен расчет межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$ , которые сравнивались с параметрами для нитрида и карбида циркония стехиометрического состава, имеющими ГЦК решетку со значениями постоянной решетки  $a = 0,458$  нм [3] и  $a = 0,470$  нм [4] соответственно. Полученные данные сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Значения межплоскостных расстояний в пленках Zr-C-N

Плоскости	ZrN	ZrC	Процесс №1	Процесс №2	Процесс №3
	$d, \text{Å}$ (стехиом.)	$d, \text{Å}$ (стехиом.)	$d, \text{Å}$ (получ.)	$d, \text{Å}$ (получ.)	$d, \text{Å}$ (получ.)
(111)	2,64	2,71	2,66	2,68	2,66
(200)	2,29	2,35	2,33	2,34	2,34
(220)	1,62	1,66	1,66	1,63	1,64
(222)	1,32	1,36	1,34	1,33	1,30
(311)	1,38	1,42	1,43	1,39	1,41

Сравнивая значения межплоскостных расстояний в кристаллах ZrC, ZrN и в полученных покрытиях, можно видеть, что значения  $d_{hkl}$  для покрытий являются промежуточными по отношению к нитридной и карбидной фазе. Исходя из этого можно предположить, что покрытия представляют собой не конгломерат фаз нитридов и карбидов, а являются монофазными. В работе [5] в качестве фазы, реализующейся в тонких пленках системы Zr-C-N, приводится  $\delta$ -фаза карбонитрида циркония  $Zr(C_xN_{1-x})_{1-y}$  с ГЦК структурой, постоянная решетки которой зависит от соотношения компонент N и C, при этом ее величина находится между 0,458 и 0,470 нм.

Сравнение межплоскостных расстояний, рассчитанных по четко выраженным рефлексам (111), для покрытий, полученных при различных режимах работы импульсного генератора углеродной плазмы (см. таблицу 1), показывает, что при малом количестве поступающего на основу углеродного материала параметры кристаллической решетки  $\delta$ -фазы карбонитрида циркония, как и следовало ожидать, ближе к соответствующим параметрам фазы ZrN. При увеличении частоты разрядных импульсов также происходит увеличение  $d_{111}$ , как это видно для покрытий, полученных в процессе 2. Однако эта тенденция не прослеживается при дальнейшем росте количества углерода в покрытии. Характеристики межплоскостных расстояний образцов для режима 3 мало чем отличаются от таковых для образцов серии 1. При избытке поступающего на подложку углерода кроме образования карбонитрида циркония происходит формирования метастабильной фазы алмазоподобного

углерода (АПУ), как это будет видно из анализа спектров РФЭС. Конкурирующий процесс роста межкристаллитных включений АПУ материала становится доминирующим, что вызывает уменьшение содержания углерода в  $\delta$ -фазе карбонитрида циркония и приводит к уменьшению постоянной решетки для этой фазы.

Дополнительная информация о фазовом составе была получена из электронограмм, типичный образец которых для покрытия из серии 1 показан на рисунке 2. Система колец подтверждает то, что кристаллическая решетка карбонитридной фазы циркония является кубической гранцентрированной. Наличие широких размытых колец говорит о присутствии в покрытии мелкодисперсной фазы, оценочный размер зерна которой составляет 10-15 нм. Появление кичуки линий на дифрактограмме на рефлексах от плоскостей является проявлением аксиальной текстуры (100). Из сравнения текстур, выявленных методом рентгеновской дифракции и электронографии, следует, что ориентировочное действие материала основы (поликристаллический алюминий - текстура (111), и монокристалл поваренная соли – текстура (100) является определяющим в формировании и расположении зерен карбонитридной фазы.

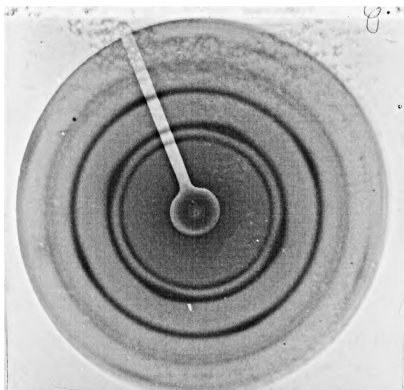


Рис. 2. Электронограмма покрытия системы Zr-C-N

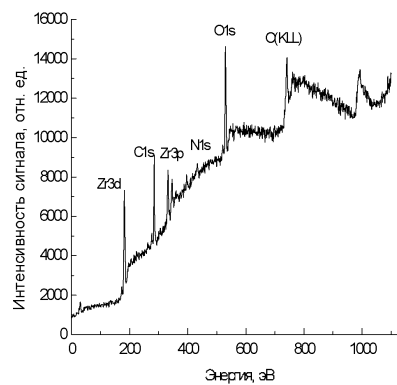


Рис. 3. Обзорный РФЭС спектр Zr-C-N покрытия

На рисунке 3 приведен обзорный спектр покрытия. Обращает на себя внимание присутствие большого количества кислорода и углерода в составе различных соединений, сорбируемых поверхностью, что вероятно связано с малой толщиной слоя покрытий, подвергаемого анализу (0,5–2,5 нм для металлов и 4–10 нм для органических материалов).

На поверхности образцов обнаружено до 50% ат. углерода. В спектрах C1s (рисунок 4) наблюдаются несколько максимумов, наиболее интенсивный из которых приходится на энергию межатомных связей  $284,6 \pm 0,1$  эВ, соответствующую связям C-C в углеводородных поверхностных загрязнениях или графите. Пик в области (281,4–282,7) эВ соответствует связи углерода с металлом (Zr-C, Zr-C-N). Достоверно установить принадлежность этой связи карбиду или карбонитриду циркония невозможно из-за близости энергий связи Zr3d в этих соединениях. Пики в области 286,1-286,9 эВ, соответствуют связи C-N в  $sp^2$  и  $sp^3$  конфигурациях. Пик в области 285,2 эВ свидетельствует о наличии  $sp^3$ -гибридизированных связей и формировании алмазоподобной фазы.

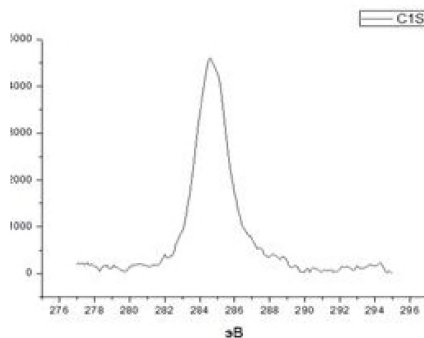


Рис. 4. РФЭС спектр C1s

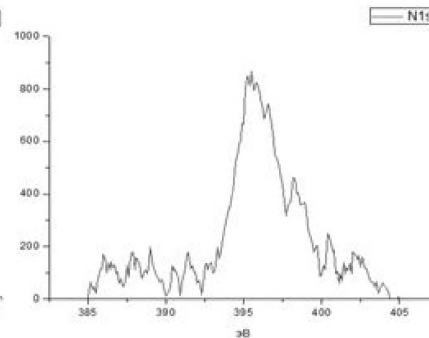


Рис. 5. РФЭС спектр N1s

Лучшая подгонка пика спектра N1s (рисунок 5) получена при использовании четырех отдельных пиков: пик в низкоэнергетической области с энергией связи  $\sim 398,7$  эВ соответствует N-C связи,  $\sim 400$  эВ N=C связи [6],  $400,9$  эВ может быть идентифицирован как N-O связь,  $401,96$  эВ приписывается N=O связи [7].

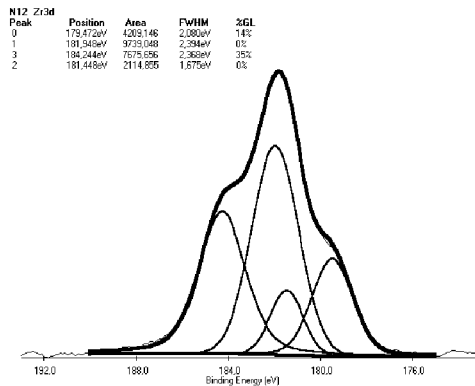


Рис. 6. РФЭС спектр циркония Zr3d

позволяет заключить, что получаемые покрытия являются монофазными и существуют в виде  $\delta$ -фазы карбонитрида циркония  $Zr(C_xN_{1-x})_{1-y}$ . На подложках из алюминия выявлена аксиальная текстура текстура (111). Методами РФЭ спектроскопии показано формирование наряду с карбидами и нитридами циркония алмазоподобного материала при избыточном содержании углерода в покрытии.

#### Список литературы

1. Microstructural design of hard coatings. / P.H. Mayrhofer [et al.] // Progress in Materials Science. – 2006. – Vol. 51. – № 8. – P. 1032-1114.
2. Abadias, G. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings. / G. Abadias // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 2223-2235.
3. Особенности структурного состояния и механических свойств покрытий ZrN и Zr(Ti)-Si-N, полученных ионно-плазменными методами. / А.Д. Погребняк [ и др.]. // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – вып. 19. – С. 103-110.
4. Быстров, П.А. Плазмохимический синтез карбидных соединений в потоке металлической плазмы вакуумно-дугового разряда / П.А. Быстров, Н.З. Ветров, А.А. Лисенков. // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т.34. – вып. 17. – С.20-25.
5. Phase equilibria in the systems Ti-C-N, Zr-C-N and Hf-C-N. / S. Binder [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – Vol. 217. – Issue 1. – P. 128-136.
6. Mechanical and tribological properties of CN<sub>x</sub> films deposited by reactive laser ablation. / A. Zocco [et al.] // Diam. Relat. Mater. – 2002. – Vol. 11. – P. 98-104.
7. Study of C-N binding states in carbon nitride films deposited by reactive XeCl laser ablation./ E. D'Anna [et al.] // Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 347. – P. 72-77.

The influence of deposition conditions on the phase composition and structure of Zr-C-N coatings is showed. The formation of the axial texture is detected. Found that single-phase material is formed as a  $\delta$ -Zr(C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>)<sub>1-y</sub> with a face-centered cubic crystal lattice.

Спектр 3d электронов циркония (рисунок 6) включает в себя несколько дублетов, соответствующих связям циркония с кислородом, азотом и углеродом в различных соединениях. Во всех образцах можно выделить основной максимум в области  $181,8 \pm 0,1$  эВ, который согласно литературным данным может соответствовать оксиду циркония ZrO<sub>2</sub>. Пики в области  $(179,4 \pm 0,1)$  эВ близки по значению связям Zr-N в соединениях типа ZrN<sub>x</sub>. Это подтверждается наличием в спектрах N1s максимумов в области 396-396,6 эВ и 395,4 эВ. Последнее значение несколько ниже, чем полученное для стехиометрического нитрида. Такое значение энергии связи азота приписывают так называемым сверхстехиометрическим ZrN<sub>1+x</sub>.

**Заключение.** Примененный метод осаждения из двух источников плазмы является эффективным для формирования покрытий карбонитрида циркония. Рентгенофазовый анализ