

УДК 538.911

*Н. М. ЧЕКАН, И. П. АКУЛА***СТРУКТУРА ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ КАРБОНИТРИДА ЦИРКОНИЯ***Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: pec@bas-net.by*

Исследована кристаллическая структура покрытий карбонитрида циркония, полученных катодно-дуговым осаждением в реакционной среде смеси газов азота и ацетилена. Методами рентгенографии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что структура покрытия образована ультрадисперсной δ -фазой карбонитрида циркония и аморфного алмазоподобного углерода с большим содержанием sp^3 -связанных атомов. Покрытия сильно текстурированы с осью текстуры $\langle 111 \rangle$. Показано, что на степень текстурирования значительно влияет материал основы, в качестве которой использовалась инструментальная сталь X12M и твердый сплав BK6.

Ключевые слова: карбонитрид циркония, нанокпозиционное покрытие, текстура

*N. M. CHEKAN, I. P. AKULA***STRUCTURE OF WEAR-RESISTANT ZIRCONIUM CARBONITRIDE COATINGS***Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: pec@bas-net.by*

A structure of zirconium carbonitride coatings obtained by an arc cathodic deposition in the medium of reactant mixture of nitrogen and acetylene was investigated. Using X -ray diffraction and X -ray photoelectron spectroscopy it was shown that the coatings consist of both ultra dispersive δ phase zirconium carbonitride and amorphous carbon containing considerable amount of sp^3 bonds. The coatings were textured greatly with texture axis $\langle 111 \rangle$. The texture degree influenced a substrate material like tool steel X12M and cemented carbide BK6.

Keywords: zirconium carbide, nanocomposite coating, texture

Введение. Износостойкие покрытия – неотъемлемый атрибут современных металло- и деревообрабатывающих инструментов. Если до недавнего времени основным типом универсального покрытия для различных инструментов и условий обработки был нитрид титана, то в настоящее время предпочтение отдается более специализированным покрытиям. Примером может служить известная японская корпорация Mitsubishi, которая для большой гаммы выпускаемого инструмента разработала около 30 видов покрытий, применяемых в зависимости от типа инструмента и обрабатываемого материала, а также условий обработки [1]. Наиболее простое решение для комбинирования необходимых свойств покрытий при современной обработке материалов – нанесение на инструмент многослойных покрытий, каждый слой которых дополняет или усиливает свойства других слоев. Пример такой системы – трехслойное покрытие $TiN/Al_2O_3/TiCN$ шведской компании Sandvik, в котором слой TiN/Al_2O_3 состоит из нескольких субслоев наноразмерной толщины [2]. Однако нанесение многослойных покрытий нитридной и оксидной керамики с непременным требованием отсутствия размытых границ очень усложняет производственный процесс и часто требует использования в одном технологическом цикле совершенно различных систем их осаждения.

Разработанные в настоящее время нанокпозиционные покрытия, состоящие из перемежающихся с аморфным материалом ультрадисперсных кристаллитов, обладают высокой и сверхвысокой твердостью. Они способны эффективно противостоять трещинообразованию и выдерживать высокие температуры, возникающие в зоне резания. Нанокпозиционные покрытия во

многим превосходят другие типы покрытий и демонстрируют высокую эффективность в конкретных применениях [3].

Авторами настоящей работы разработан новый тип композиционных покрытий на основе нанокристаллического карбонитрида циркония и аморфного алмазоподобного углерода $ZrCN:DLC$ для использования главным образом на инструментах, работающих в условиях ударных нагрузок, таких как накатные ролики, вырубные пуансоны и др. [4]. В данной статье приводятся результаты исследований, структура и типы химических связей композиционных покрытий системы $ZrCN:DLC$.

Объекты и методы исследования. Осаждение покрытий осуществлялось в вакуумной установке УВНИПА-1-001, оснащенной катодно-дуговым источником плазмы. В качестве катода использовался цирконий чистотой 98% с диаметром рабочего торца 40 мм. Образцы размещались на уровне катода под углом 45 град к его оси. Откачка проводилась до остаточного давления примерно 3×10^{-3} Па. Покрытия осаждались при токе дуги 90 А и давлении смеси реакционных газов $1,5 \times 10^{-2}$ Па, в качестве которых в равных пропорциях использовались азот и ацетилен. Покрытия наносились на полированные пластины из инструментальной стали Х12М и твердого сплава ВК6. Непосредственно перед осаждением покрытий проводилась их очистка пучками ионов аргона с энергией до 1 кэВ в течение 30 мин.

Толщина полученных покрытий измерялась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по

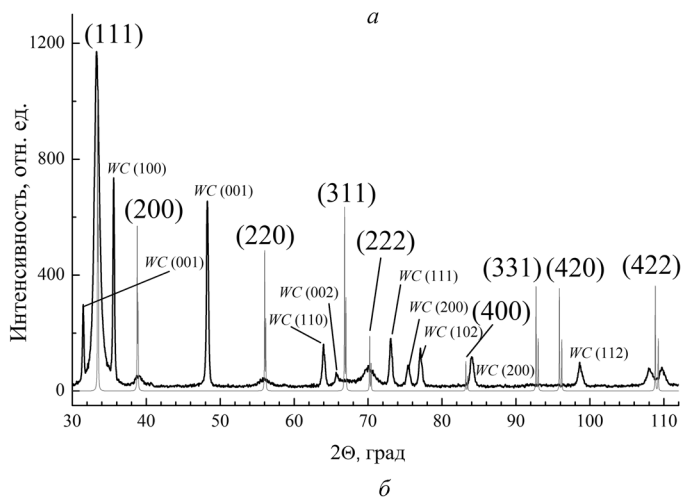
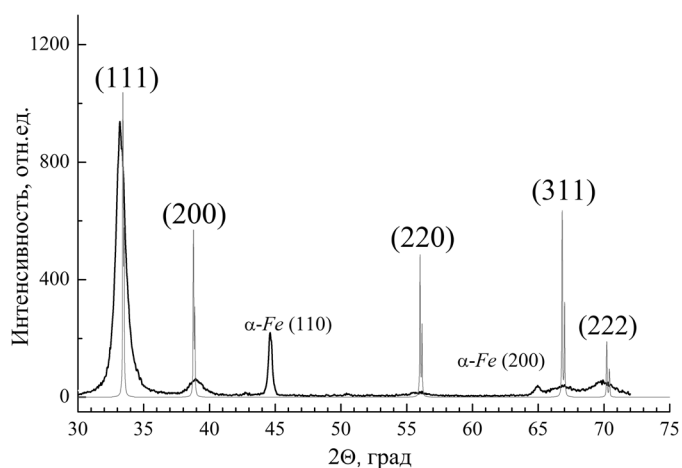


Рис. 1 Рентгенограммы покрытий карбонитрида циркония, нанесенных на основы из инструментальной стали (а) и твердого сплава (б). Рефлексы от основ указаны более мелким шрифтом. Рентгенограммы сравнения для нетекстурированного поликристаллического карбонитрида циркония стехиометрического состава $ZrC_{0,5}N_{0,5}$ [7] изображены тонкими светлыми линиями

смещению интерференционных полос на специально создаваемой границе пленка–основа. Для всех образцов она составляла 1,5 мкм. Фазовый состав и остаточные напряжения исследовались методами рентгенографии с помощью дифрактометра ДРОН-3 на длине волны рентгеновского излучения 0,154178 нм ($K\alpha$ меди). Рентгенограммы получали по методу Брегга–Бретано. Состав покрытия и типы химических связей анализировались на основе электронных спектров, полученных методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), с использованием спектрометра ЭС-2401, работающего на длине волны рентгеновского излучения 0,995 нм ($K\alpha$ магния).

Результаты и их обсуждение. Как свидетельствуют имеющиеся экспериментальные данные [5, 6], кристаллизация карбонитрида циркония независимо от способа его получения осуществляется по типу твердого раствора замещения углеродом азота в решетке нитрида циркония. На рис. 1 приведены дифрактограммы покрытий на стали и твердом сплаве, снятые при таком положении основы с покрытием, что нормаль к его поверхности лежит в плоскости дифракции и является биссектрисой угла между падающим и дифрагирующим лучами. Также в качестве рентгенограмм сравнения приводятся рентгенограммы для поликристаллического соединения Zr_2CN стехиометрического состава [7].

На рентгенограммах наблюдаются хорошо различимые рефлексы от кристаллографических плоскостей (111), (200), (220) и (222), которые не перекрываются рефлексами от основы из стали и твердого сплава. Для покрытий на обоих типах основ кривые отражения рентгеновского излучения в целом совпадают и являются характерными для δ -фазы карбонитрида циркония с ГЦК-решеткой типа каменной соли [8]. Параметр решетки a , рассчитанный исходя из положения наиболее интенсивных пиков (111) для покрытия на стали, составил 0,468 нм. Значение $a=0,465$ нм получено для покрытия, осажденного на твердый сплав. В [9] показано, что параметр решетки карбонитрида циркония зависит от соотношения компонент N и C, его величина находится между 0,458 нм (ZrN) и 0,470 нм (ZrC). В исследуемых покрытиях параметр a находится ближе к верхнему пределу, что указывает на преобладание содержания углерода над содержанием азота. При этом основа из стали, по-видимому, способствует обогащению углеродом δ -фазы карбонитрида циркония.

Особенностью полученных рентгенограмм по отношению к образцу сравнения является то, что для них наблюдается перераспределение интенсивности пиков, приводящее к сильному увеличению отражения от плоскостей с индексами Миллера (111), означающее, что полученные покрытия являются текстурированными с осью текстуры $\langle 111 \rangle$. Степень текстурирования покрытий η можно оценить по отношению интегральной интенсивности пика I_{111} к суммарной интегральной интенсивности всех имеющихся n пиков:

$$\eta = \left(\frac{Nr_{111}I_{111}}{\sum_{hkl} r_{hkl}I_{hkl}} - 1 \right) / (n-1), \quad (1)$$

где r – относительная интенсивность пиков поликристаллического нетекстурированного покрытия. Ее рассчитанные значения (рентгенограмма приведена на рис. 1) следующие: $r_{111} = 1$, $r_{200} = 1,85$, $r_{220} = 2,08$, $r_{311} = 1,61$ и $r_{222} = 5,26$. Как видно, при расчете параметра r_{hkl} за основу принималась интенсивность рефлекса (111), полученного в результате отражения от наиболее плотноупакованных плоскостей ГЦК-решетки, которая делилась на значение интенсивности других рассматриваемых рефлексов. С учетом этих коэффициентов и значений интенсивностей пиков, полученных на экспериментальных образцах покрытий, расчет по формуле (1) дает $\eta = 49\%$ для покрытий на основе из твердого сплава и $\eta = 56\%$ для покрытий на основе из стали. Это означает, что из всех имеющихся кристаллитов в покрытии приблизительно половина их расположена так, что плоскость (111) направлена параллельно поверхности основы. При этом сталь оказывает более сильное ориентирующее действие на покрытие, что может быть обусловлено ее более высокой поверхностной энергией и большей способностью к деформации, необходимой для согласования решеток покрытия и основы при ориентированном росте.

Размер областей, когерентно рассеивающих рентгеновское излучение, которые для ультрадисперсной зеренной структуры практически совпадают с размерами кристаллитов, можно оценить исходя из уширения дифракционных пиков с использованием формулы Шеррера:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, мкм; θ – угол дифракции, град; β – ширина дифракционного отражения на полувысоте интенсивности пика, мкм. Размер кристаллитов, оцененный по уширению пиков от плотноупакованных плоскостей (111), составляет 10 и 11 нм для покрытий на стали и твердом сплаве соответственно. При этом размеры кристаллитов систематически уменьшаются со снижением величины плотности упаковки плоскостей: в случае плоскостей (222) они составляют 5 нм для покрытий на стали и 6 нм для покрытий на твердом сплаве. Это свидетельствует о более предпочтительном росте кристаллитов карбонитрида циркония вдоль плотноупакованных плоскостей при вышеуказанных условиях осаждения покрытий.

Особенности формирования химических связей между элементами покрытия исследованы с использованием метода РФЭС. Обзорный спектр энергии связи электронов химических эле-

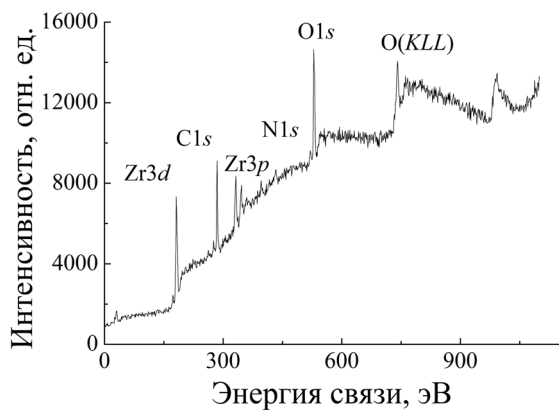


Рис. 2 Обзорный спектр РФЭС покрытия карбонитрида циркония

ментов покрытия на стали (аналогичный спектру покрытия на твердом сплаве) приведен на рис. 2. Обращает на себя внимание присутствие большого количества кислорода на поверхности покрытий. Анализ спектра O1s показал, что основная его доля приходится на адсорбированный кислород, а также на кислород, связанный с цирконием и углеродом. Это обусловлено контактом образцов с воздухом до помещения их в спектрометр, который не оснащен ионной пушкой для очистки поверхности, в дальнейшем анализе кислород во внимание не принимался.

На рис. 3 приведена деконволюция дуплетного спектра 3d-электронов циркония (рис. 3, а) на несколько пиков, соответствующих связям циркония с азотом и углеродом, а также кислородом. Во всех образцах можно выделить основной максимум в области (181,7±0,1) эВ, который соответствует нитриду циркония ZrN_{1+x} (анализ ведется по дуплету Zr3d_{3/2}). Пики в области (179,3±0,1) эВ близки по значению связям Zr–N, Zr–C. Это подтверждается наличием в спектрах N1s основных максимумов в диапазоне 396,4–397,1 эВ и при 395,9 эВ (рис. 3, б).

Большой интерес для анализа состава и структуры полученных покрытий представляет спектр энергии C1s уровня углерода. Его деконволюция на 4 составляющие пика Гаусса–Лоренца хорошо аппроксимирует указанный спектр (рис. 3, в), каждый из которых соответствует определенному состоянию углерода в покрытии. Пик с максимумом 281,8 эВ соответствует связям углерода с цирконием. Кроме образования карбидов циркония углерод реагирует с кислородом остаточной атмосферы вакуумной камеры с образованием в небольшом количестве оксидов, о чем свидетельствует пик 288,1 эВ в высокоэнергетической части спектра. Центральная область спектра C1s (283–286 эВ) характеризует химически несвязанный углерод в покрытии. Отсутствие на рентгенограммах рефлексов от кристаллических фаз графита означает его аморфное или квазиаморфное состояние.

В указанном диапазоне энергий четко фиксируются два состояния углерода с энергией связи 1s 284,3 и 285,1 эВ, каждое из которых означает, что в углеродном материале реализуется смешанное sp²- и sp³-гибридизированное состояние s- и p-орбиталей валентных электронов. Наличие двух типов гибридизации в аморфном углероде означает, что это алмазоподобный материал, обладающий сверхвысокой твердостью и химической инертностью [10]. Можно предположить, что аналогично другим композиционным покрытиям, содержащим нанокристаллическую фазу нитридов металлов и аморфную фазу неметаллических включений, одним из примеров которых может служить тонкопленочный материал nc-TiAlN/a-Si₃N₄ [11], алмазоподобный углерод образует матрицу, в которой находятся наноразмерные кристаллиты карбонитрида циркония. Учитывая аморфное состояние алмазоподобного углерода и значительные внутренние напряжения сжатия, можно ожидать равномерного и плотного заполнения межзеренного пространства покрытия. Такая структура затрудняет зернограницное проскальзывание в ультрадисперсном материале и тем самым обес-

ментам покрытия на стали (аналогичный спектру покрытия на твердом сплаве) приведен на рис. 2. Обращает на себя внимание присутствие большого количества кислорода на поверхности покрытий. Анализ спектра O1s показал, что основная его доля приходится на адсорбированный кислород, а также на кислород, связанный с цирконием и углеродом. Это обусловлено контактом образцов с воздухом до помещения их в спектрометр, который не оснащен ионной пушкой для очистки поверхности, в дальнейшем анализе кислород во внимание не принимался.

На рис. 3 приведена деконволюция дуплетного спектра 3d-электронов циркония (рис. 3, а) на несколько пиков, соответствующих связям циркония с азотом и углеродом, а также кислородом. Во всех образцах можно выделить основной максимум в области (181,7±0,1) эВ, который соответствует нитриду циркония ZrN_{1+x} (анализ ведется по дуплету Zr3d_{3/2}). Пики в области (179,3±0,1) эВ близки по значению связям Zr–N, Zr–C. Это подтверждается наличием в спектрах N1s основных максимумов в диапазоне 396,4–397,1 эВ и при 395,9 эВ (рис. 3, б).



Рис. 3 Спектры РФЭС компонент покрытия и их деконволюция: Zr3d (а), N1s (б), C1s (в)

печивает высокую твердость покрытий, подавляет развитие трещин, а также предохраняет зерна карбонитрида циркония от окисления при высоких температурах эксплуатации.

Заключение. Использованный метод осаждения является эффективным для формирования композиционных покрытий, состоящих из кристаллитов карбонитрида циркония с размером около 10 нм, находящихся в матрице алмазоподобного аморфного углерода. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что кристаллическая фаза покрытия представляет собой δ -фазу, имеющую ГЦК-решетку типа NaCl. Для покрытия, осажденного на основу из инструментальной стали X12M и твердого сплава ВК6, выявлена аксиальная текстура $\langle 111 \rangle$. При этом более сильное ориентирующее влияние на расположение кристаллитов ZrCN оказывает основа из стали. Углерод, поступающий в покрытие в результате разложения молекул ацетилена, присутствует в покрытии как в виде твердого раствора замещения в решетке нитрида циркония, так и в виде несвязанного аморфного углерода. Наличие в свободном углероде значительного количества sp^3 -химических связанных атомов свидетельствует о его алмазоподобном состоянии. Алмазоподобная углеродная матрица представляется упрочняющим и пассивирующим каркасом для карбонитрида циркония. Полученный тонкопленочный материал является перспективным для использования в качестве износостойких покрытий металлообрабатывающих инструментов, работающих в условиях значительных ударных нагрузок и высоких температур.

Список использованной литературы

1. Токарный инструмент и вращающийся инструмент. Общий каталог / Mitsubishi Materials. Man Lithoman, 2012. – 580 с.
2. Coated carbide. Cutting materials – general information [Electronic resource] – Mode of access: www2.coromant.sandvik.com/coromant/pdf/smallparts/P127-132.pdf – Date of access: 14.12.2015.
3. Wang, Y. X. Toward hard yet tough coatings / Y. X. Wang, S. Zhang // Surface and Coating Technology. – 2014. – Vol. 258. – P. 1–16.
4. Износостойкие нанокристаллические покрытия для штамповой оснастки / [Н. М. Чекан и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы IX Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 сент. 2014 г.: в 3 т. / ФТИ НАН Беларуси; редкол.: С. А. Астапчик [и др.]. – Минск, 2014. – Т. 2. – С. 6–16.
5. Wear behavior of DC unbalanced magnetron sputter deposited ZrCN films / S. H. Yao [et al.] // Materials Letters. – 2005. – Vol. 59. – P. 3230–3233.
6. Structure and properties of Zr/ZrCN coatings deposited by cathodic arc method / M. Braic [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Vol. 126. – P. 818–825.
7. Zirconium nitride and carbonitrides coatings obtained by the chemical vapor deposition (CVD) method / V. V. Kosukhin [et al.] // INOMAF. – 1987. – Vol. 23. – P. 52–56.
8. Structure–property relations in ZrCN coatings for tribological applications / E. Silva [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 205. – P. 2134–2141.
9. Phase equilibria in the systems Ti–C–N, Zr–C–N and Hf–C–N / S. Binder [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 217, issue 1. – P. 128–136.
10. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // Material science and engineering. – 2002. – Vol. R37. – P. 129–281.
11. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek [et al.] // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – P. 1–29.

Поступила в редакцию 15.12.2015