

А. Т. Волочко, Г. В. Марков, Н. Ю. Мельник

Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ЛИТЫЕ КАТОДЫ И МИШЕНИ СИСТЕМЫ Al–Cr–Nb–Si ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Аннотация. Описан метод определения эвтектических составов трех- и четырехкомпонентных систем для получения катодов и мишеней методом литья. Проведен расчет эвтектических составов сплавов в тройных системах Al–Nb–Si, Cr–Nb–Si и четверной системы Al–Cr–Nb–Si. Методом литья в вакуумной индукционной печи получен катод состава, близкого к эвтектическому, а именно (68Al8Cr4Nb20Si) ат.%. Исследована микроструктура, элементный и фазовый состав материала катода. Температура плавления сплава была определена методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) и составила 570 °С. Представлены результаты исследования упрочняющих нитридных покрытий Al–Cr–Nb–Si–N, полученных методом вакуумного катодно-дугового осаждения в атмосфере азота. В качестве катода использовался разработанный сплав. Установлена зависимость микротвердости покрытий от давления азота. С увеличением давления азота микротвердость покрытий увеличивалась от 15 ГПа при $P_{\text{азота}} = 1 \cdot 10^{-2}$ Па до 30 ГПа при $P_{\text{азота}} = 7 \cdot 10^{-2}$ Па, а затем снижалась до 20 ГПа. Исследован фазовый состав покрытий. Во всех образцах присутствуют фазы AlN, NbN, Si₃N₄. Коэффициент трения покрытий, полученных при давлении азота $(1–50) \cdot 10^{-2}$ Па, стабилизировался на уровне 0,75–0,8. Литой катод (68Al8Cr4Nb20Si) ат.% может быть альтернативой для замены используемых в настоящее время порошковых и составных катодов.

Ключевые слова: катод, мишень, эвтектические составы сплавов, упрочняющее покрытие, микротвердость

Для цитирования: Волочко, А. Т. Литые катоды и мишени системы Al–Cr–Nb–Si для нанесения упрочняющих нитридных покрытий / А. Т. Волочко, Г. В. Марков, Н. Ю. Мельник // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2019. – Т. 64, № 4. – С. 406–412. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-4-406-412>

A. T. Volochko, G. V. Markov, N. Yu. Melnik

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

CAST CATHODES AND TARGETS OF Al–Cr–Nb–Si SYSTEM FOR DEPOSITION OF HARDENING NITRIDE COATINGS

Abstract. The article describes a method for determining eutectic compositions of 3- and 4-component systems for obtaining cathodes and targets by casting. The eutectic compositions of the alloys in the ternary systems Al–Nb–Si, Cr–Nb–Si and the 4-component system Al–Cr–Nb–Si are calculated. The cathode of the eutectic composition (68Al8Cr4Nb20Si) at.% was obtained by casting in a vacuum-induction furnace. The microstructure of the cathode material is investigated. Phase and elemental analysis are performed. The melting point of the alloy is determined by DSC (differential scanning calorimetry) and is 570 °C. The results of the research of hardening nitride coatings obtained by vacuum arc deposition in a nitrogen atmosphere are presented. The developed alloy of the Al–Cr–Nb–Si system of eutectic composition, namely (68Al8Cr4Nb20Si) at.% is used as a cathode. The dependence of the microhardness of the coatings on the pressure of nitrogen is determined. The microhardness of the coatings obtained at nitrogen pressure of $7 \cdot 10^{-2}$ Pa reached 30 GPa. The phase composition of the coatings is investigated. All samples contain AlN, NbN, Si₃N₄ phases. The coefficient of friction of these coatings is 0.75–0.8. Cast cathode (68Al8Cr4Nb20Si) at.% can be an alternative to replace the currently used powder and composite cathodes.

Keywords: cathode, target, eutectic compositions of alloys, hardening coating, microhardness

For citation: Volochko A. T., Markov G. V., Melnik N. Yu. Cast cathodes and targets of Al–Cr–Nb–Si system for deposition of hardening nitride coatings. *Vestsi Natsyyanal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2019, vol. 64, no. 4, pp. 406–412 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-4-406-412>

Введение. Наиболее эффективным способом повышения рабочего ресурса металлообрабатывающего инструмента является нанесение упрочняющих покрытий на рабочие поверхности. Основными требованиями к данным покрытиям являются: высокая твердость не ниже 30–

40 ГПа, теплостойкость, низкий коэффициент трения и высокая износостойкость. В настоящее время наиболее перспективными являются покрытия систем Ti–Al–Si–N, Cr–Al–Si–N, Zr–Al–Si–N. Введение кремния в состав покрытия приводит к формированию нового типа тонкопленочных материалов – композиционных нанокристаллических и аморфных покрытий. В них кристаллиты размерами 5–10 нм находятся в матрице аморфного нитрида кремния, которая является тонкой межзеренной прослойкой, разделяющей кристаллиты [1]. Ее наличие существенно изменяет механические свойства покрытий.

Катоды и мишени данных систем получают в основном прессованием из порошков либо изготовлением составных катодов и мишеней. Литые катоды имеют ряд преимуществ, среди которых отсутствие примесей, однородное распределение компонентов, высокая плотность, равномерный расход материала при осаждении. Однако катодные материалы данных систем хрупкие и имеют плохие литейные свойства. Данная проблема может быть решена введением в систему дополнительных элементов, таких как ниобий, ванадий, вольфрам и др., и путем расчета составов близких к эвтектическим, которые характеризуются самыми низкими температурами плавления в системе и одновременной кристаллизацией входящих в эвтектику фаз.

Во многих работах отмечено, что ведение тугоплавких металлов в состав улучшает стабильность свойств покрытия. Так, в [2] установлено, что введение Nb до 10 ат.% в состав покрытия системы Cr–N способствует получению более плотной структуры, а также повышению коррозионной стойкости.

Таким образом, покрытия Al–Cr–Nb–Si–N являются перспективными для исследования, а следовательно, существует необходимость в разработке сплавов системы Al–Cr–Nb–Si для литых катодов и мишеней. Основная задача заключалась в разработке составов системы Al–Cr–Nb–Si, которые можно получить методами литья и которые в покрытии обеспечивают твердость 30–40 ГПа и более.

Методы получения и исследования. Образцы катодов для вакуумно-дуговой установки были получены методом литья. Плавка шихты проводилась в вакуумной индукционной печи в атмосфере инертного газа (аргона) в графито-шамотном тигле. Заливку расплава осуществляли в форму из холоднотвердеющей смеси (ХТС) в вакуумной камере в среде аргона. Далее отливка подвергалась механической обработке до необходимых размеров катода.

Для нанесения покрытия применяли метод вакуумного катодно-дугового осаждения в атмосфере азота на установке ВУ-1Б. В качестве подложки были использованы полированные пластины из нержавеющей стали 12Х18Н10Т размером 40×20 мм и толщиной 4 мм. Вначале пластины подвергались очистке последовательно в ацетоне, в воде с моющим средством в течение 5 мин, затем протирались тканью. Для удаления поверхностного слоя, который содержит загрязнения, проводили ионную очистку при напряжении 800 В в течение 1–2 мин. Покрытия толщиной 2,5–3,0 мкм осаждались на пластины при следующих режимах: давление реакционного газа (N₂) изменяли в пределах (1–50)·10⁻² Па; ток дуги 80 А; напряжение на подложке 80–100 В; расстояние от катода до подложки 200 мм, подложка не вращалась.

Элементный состав материала катода и полученных покрытий контролировался с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3LMH, анализатора Oxford Instruments. Рентгенофазовый анализ материала катода и покрытий осуществляли на диффрактометре ДРОН-4 с излучением CuK_α.

Твердость покрытий Al–Cr–Nb–Si–N измерялась на автоматическом микротвердомере AFFRI DM8 Auto с использованием индентора Виккерса при нагрузке 0,25 Н на индентор.

Коэффициент трения покрытий исследовали на трибологическом стенде, работающем по схеме «палец–диск». В качестве контртела использовали шарик диаметром 5,5 мм из стали ШХ15. Нагрузка на контртело составляла 1 Н, частота вращения – 80 об/мин, радиус дорожки трения – 7 мм. Трибологические испытания проводили в течение 40 мин.

Результаты исследования. Существуют различные методы определения эвтектических составов многокомпонентных сплавов, однако в [3] предложен наиболее подходящий метод расчета температур и концентраций элементов в различных двух- и многокомпонентных системах. Исходными данными предложенной методики расчета являются температуры плавления входящих в эвтектику компонентов (T_1 и T_2), которыми могут быть чистые элементы, химические

соединения или твердые растворы предельной растворимости. Эвтектическую температуру каждой пары определяют по формуле

$$T_{\text{эвт}} = K_{\text{эт}} (T_1 + T_2),$$

где $K_{\text{эт}}$ – коэффициент эвтектической температуры.

Расчет эвтектической температуры между эвтектиками или с включением в расчет оставшихся непарных компонентов проводят с уточненными значениями коэффициента $K_{\text{эт}}$.

Для расчета коэффициента эвтектической температуры для сочетания переходных металлов с неметаллами или с промежуточными элементами предлагают формулу

$$K_{\text{эт}} = 0,497 \exp(-0,2657X).$$

Расчет масштабного температурного параметра X , используемого при определении коэффициента эвтектической температуры $K_{\text{эт}}$, проводят согласно выражению

$$X = (T_1 - T_2)/(T_1 + T_2)^{0,74}.$$

Расчет эвтектической концентрации осуществлялся по известным температурам плавления компонентов (T_1 и T_2) и вычисленным значениям эвтектической температуры (в мас.%) по формулам:

$$C_{T1\text{эвт}} = [(T_2 - T_{\text{эвт}})/(T_1 + T_2 - 2T_{\text{эвт}})] \times 100 \%,$$

$$C_{T2\text{эвт}} = [(T_1 - T_{\text{эвт}})/(T_1 + T_2 - 2T_{\text{эвт}})] \times 100 \%.$$

Используя данный метод, нами были рассчитаны эвтектические составы в тройных системах Al–Nb–Si, Cr–Nb–Si и эвтектический состав четверной системы Al–Cr–Nb–Si.

Четверную систему Al–Cr–Nb–Si можно представить в виде тетраэдра, в углах которого находятся чистые компоненты. По данному методу расчета четверная эвтектика лежит на линии внутри тетраэдра, которая соединяет точки тройных эвтектик. Так, найдя по формулам состав четверной эвтектики, можно частично смещаться по этой линии в сторону большего содержания определенного компонента. Таким образом, допустимо получить близкий к эвтектическому состав, обеспечивающий в покрытии необходимое соотношение основных элементов и, соответственно, необходимые свойства. Результаты расчетов представлены в таблице, схема расположения двойных и тройных эвтектических точек – на рис. 1.

Результаты расчета эвтектических составов системы Al–Cr–Nb–Si
The calculation results of the eutectic compositions of the Al–Cr–Nb–Si system

Эвтектика		Содержание элементов, ат.%			
		Al	Cr	Nb	Si
E_2	$(Cr_3Si + Cr_3Si_3)_{\text{эвт}} - ((Cr) + Cr_2Nb)_{\text{эвт}}$	–	79,2	7,4	13,4
E_4	$(AlNb_2 + Al_3Nb)_{\text{эвт}} - ((Al) + (Si))_{\text{эвт}} - (NbSi_2 + (Si))_{\text{эвт}}$	75,3	–	3,3	21,4
E_{IV}	$E_2 - E_4$	68	8	4	20

Расчетное значение состава тройной эвтектической точки E_2 системы Cr–Nb–Si подтверждается экспериментальными данными, которые описаны в [4].

Для подтверждения, что сплав (68Al8Cr4Nb20Si) ат.% является эвтектическим, был проведен его термический анализ и исследована микроструктура.

Микроструктура материала катода представлена на рис. 2, *a*. Она отличается высокой дисперсностью, что характерно для эвтектических составов. Одновременное образование нескольких кристаллических фаз в ходе кристаллизации эвтектики обуславливает их совместный рост, то есть образуются разветвленные взаимно вложенные дендриты эвтектических фаз, которые в сечении выглядят как мелкодисперсная смесь. На основании рентгенофазового анализа в материале катода были выявлены фазы Al, Si, Al_3Nb , Cr_3Si . На рис. 2, *b* приведены кривые нагрева и охлаждения, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). По характеру аномалий на кривых ДСК можно судить о наличии фазовых переходов первого рода, связанных с выде-

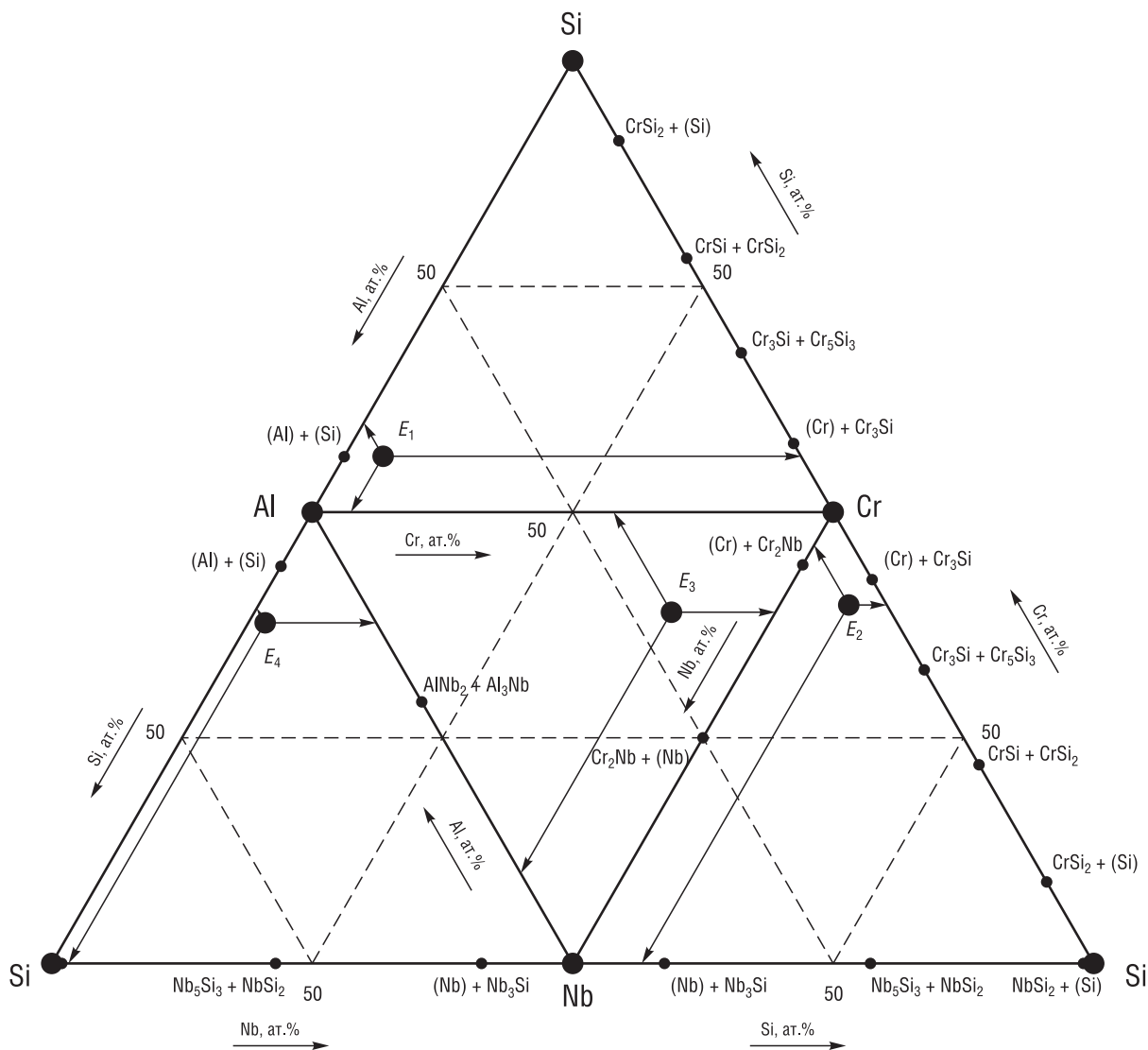


Рис. 1. Расположение тройных эвтектических точек в системе Al–Cr–Nb–Si
 Fig. 1. The location of ternary eutectic points in the Al–Cr–Nb–Si system

лением или поглощением теплоты, а также о температуре фазового перехода. В данном случае при нагреве наблюдается одна эндотермическая аномалия, которая соответствует плавлению сплава. Температура плавления сплава (68Al18Cr4Nb20Si) ат.% составляет 570 °С.

Следует отметить, что полученный сплав отличается хорошими литейными свойствами, обладает хорошей обрабатываемостью при доведении отливки до необходимых размеров катода.

В ходе дальнейшей работы были получены шесть образцов покрытий методом катодно-дугового осаждения в атмосфере азота при использовании разработанного катода системы Al–Cr–Nb–Si. Проведены исследования зависимости микротвердости покрытия от давления азота, результаты которых представлены на рис. 3.

Из полученной зависимости видно, что с увеличением давления азота микротвердость покрытий возрастала от 15 ГПа при $P_{\text{азота}} = 1 \cdot 10^{-2}$ Па до 30 ГПа при $P_{\text{азота}} = 7 \cdot 10^{-2}$ Па, а затем снижалась до 20 ГПа. Это в свою очередь подтверждает возможность получения сверхтвердых покрытий системы Al–Cr–Nb–Si–N, управляя технологическими факторами в процессе осаждения покрытия. Также следует отметить, что для полученных покрытий характерна хорошая адгезия, порядка 40 Н.

Снижение твердости зачастую связывают с потерей энергии ионов Al, Cr и Nb при множественных столкновениях с молекулами азота, что снижает вероятность образования нитридов и приводит к «замуровыванию» избыточного азота в структуре.

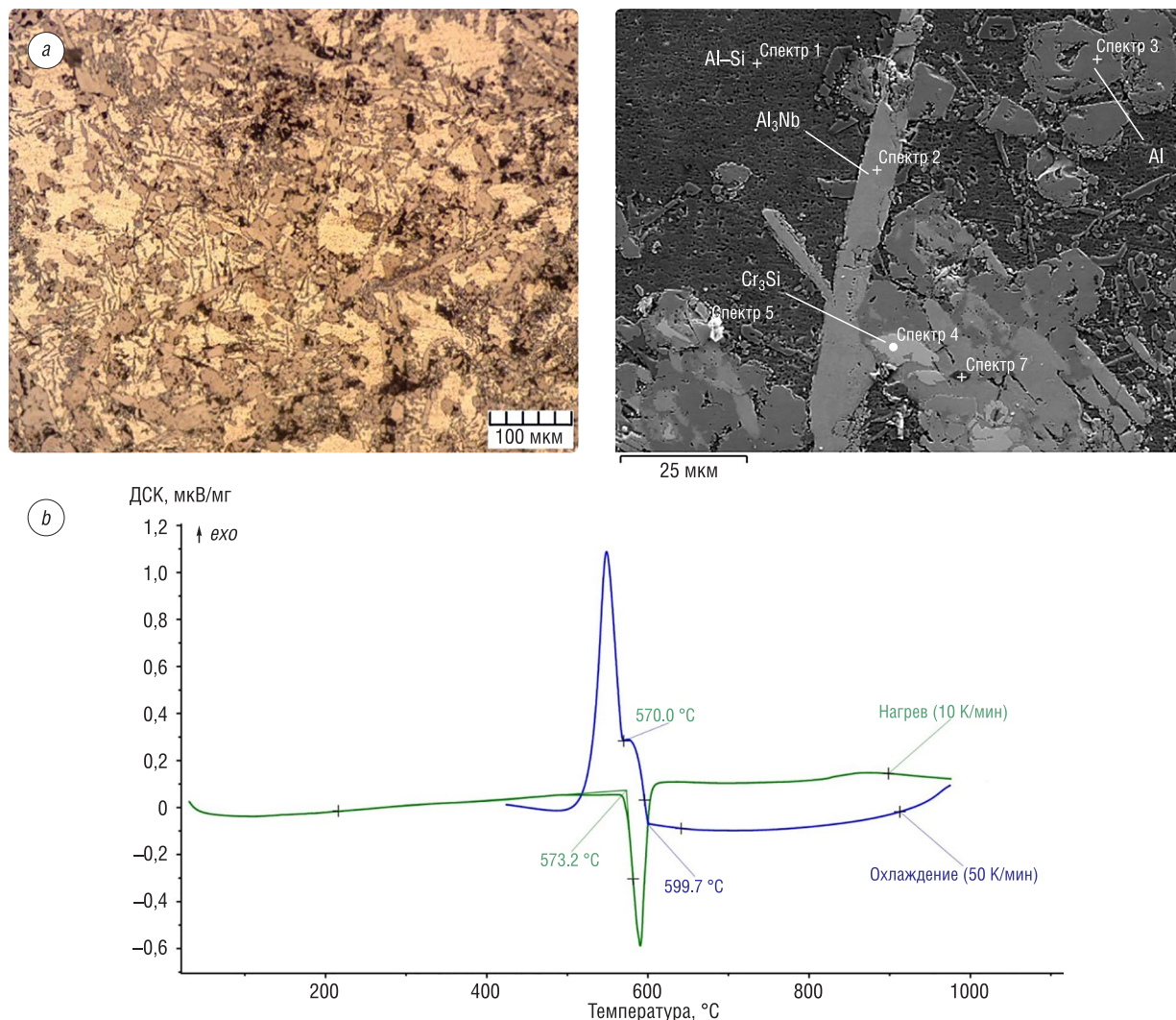


Рис. 2. Микроструктура (а), и кривые ДСК нагрева и охлаждения (б) сплава (68Al8Cr4Nb20Si) ат.%.
Fig. 2. The microstructure (a) and DSC curves of heating and cooling (b) of (68Al8Cr4Nb20Si) at.% alloy

На рис. 4 представлены результаты трибологических испытаний покрытий Al–Cr–Nb–Si–N, полученных при разных значениях давления азота от $7 \cdot 10^{-2}$ Па до $50 \cdot 10^{-2}$ Па. Видно, что после периода приработки контактирующих поверхностей в течение 5–8 мин коэффициент трения покрытий стабилизируется на уровне 0,75–0,8.

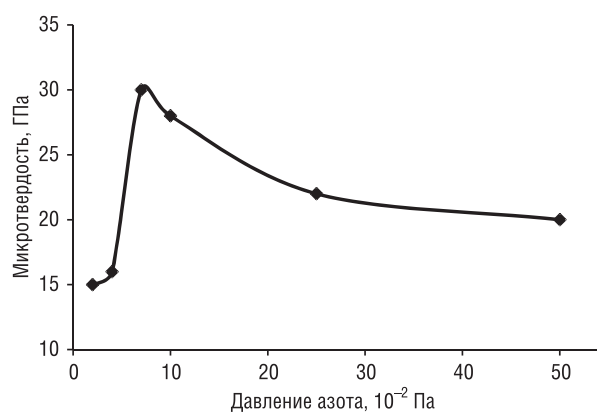


Рис. 3. Зависимость микротвердости покрытия Al–Cr–Nb–Si–N от давления азота
Fig. 3. Dependence of microhardness of the Al–Cr–Nb–Si–N coatings on nitrogen pressure

Также нами был проведен рентгенофазовый анализ образцов покрытий. На рис. 5 представлены дифрактограммы покрытий Al–Cr–Nb–Si–N, полученных при разных значениях давления азота от $7 \cdot 10^{-2}$ Па до $50 \cdot 10^{-2}$ Па.

Во всех образцах присутствуют фазы AlN, NbN, Si₃N₄. На дифрактограммах, соответствующих образцам, которые получены при давлении азота $10 \cdot 10^{-2}$ Па и $25 \cdot 10^{-2}$ Па, наблюдаются низкие и широкие пики, характерные для плохо окристаллизованного и неоднородного по параметрам решетки материала, что могло стать одной из причин изменения микротвердости покрытия.

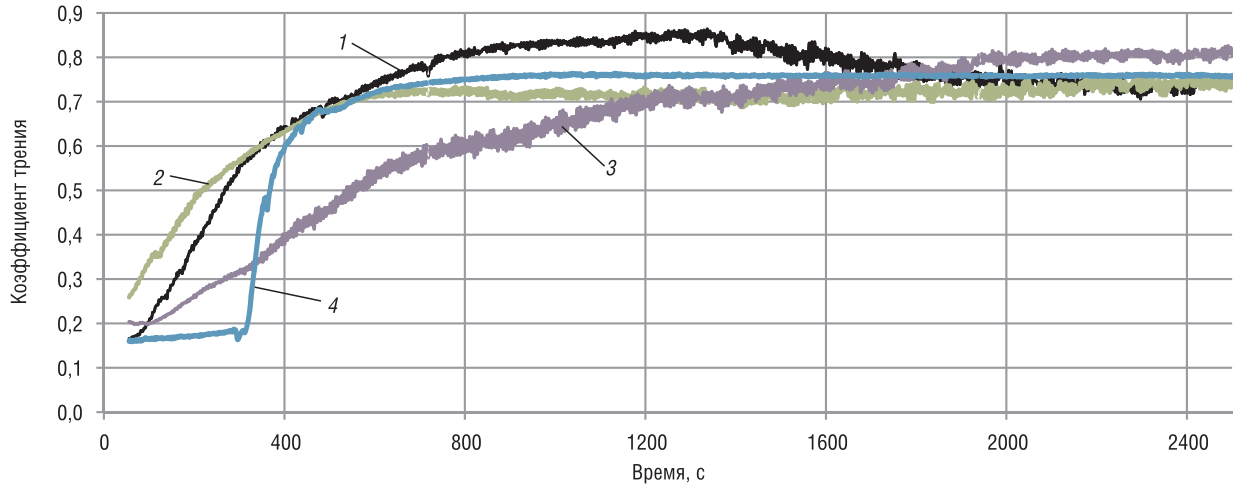


Рис. 4. Коэффициент трения покрытий Al–Cr–Nb–Si–N, полученных при разном давлении азота: 1 – $7 \cdot 10^{-2}$ Па, 2 – $10 \cdot 10^{-2}$ Па, 3 – $25 \cdot 10^{-2}$ Па, 4 – $50 \cdot 10^{-2}$ Па

Fig. 4. The coefficient of friction of the Al–Cr–Nb–Si–N coatings, obtained at different nitrogen pressures: 1 – $7 \cdot 10^{-2}$ Pa, 2 – $10 \cdot 10^{-2}$ Pa, 3 – $25 \cdot 10^{-2}$ Pa, 4 – $50 \cdot 10^{-2}$ Pa

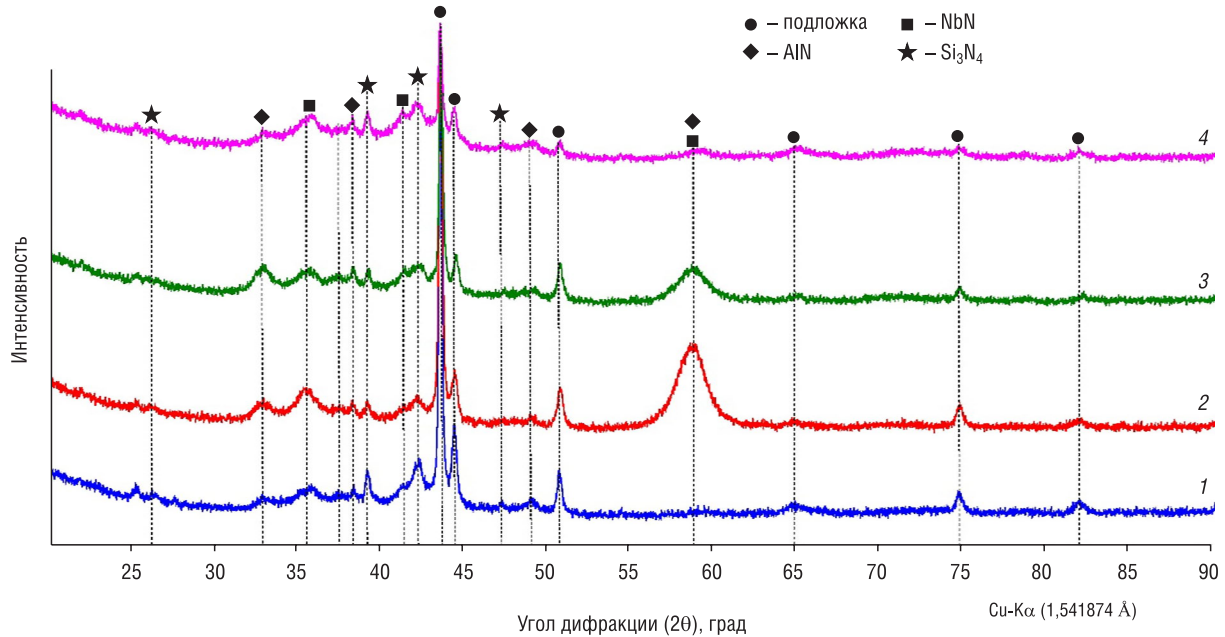


Рис. 5. Дифрактограммы покрытий Al–Cr–Nb–Si–N полученных при разных значениях давления азота: 1 – $7 \cdot 10^{-2}$ Па, 2 – $10 \cdot 10^{-2}$ Па, 3 – $25 \cdot 10^{-2}$ Па, 4 – $50 \cdot 10^{-2}$ Па

Fig. 5. XRD diffraction patterns of Al–Cr–Nb–Si–N coatings obtained at different nitrogen pressures: 1 – $7 \cdot 10^{-2}$ Pa, 2 – $10 \cdot 10^{-2}$ Pa, 3 – $25 \cdot 10^{-2}$ Pa, 4 – $50 \cdot 10^{-2}$ Pa

Заключение. Показана возможность получения литых катодов и мишеней из многокомпонентного сплава Al–Cr–Nb–Si составов, близких к эвтектическим и обеспечивающих в покрытии требуемые физико-механические свойства. Представлены результаты расчета эвтектического состава четверной системы Al–Cr–Nb–Si, на основании которых был изготовлен литой катод (68Al8Cr4Nb20Si) ат.%. Установлена зависимость микротвердости покрытий, полученных при использовании данного катода, от давления азота. С увеличением давления азота твердость покрытий увеличивалась от 15 ГПа при $P_{\text{азота}} = 1 \cdot 10^{-2}$ Па до 30 ГПа при $P_{\text{азота}} = 7 \cdot 10^{-2}$ Па, а затем снижалась до 20 ГПа. Коэффициент трения покрытий стабилизировался на уровне 0,75–0,8.

Таким образом, литой катод (68Al8Cr4Nb20Si) ат.% может быть альтернативой для замены используемых в настоящее время порошковых и составных катодов.

Список использованных источников

1. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 476, iss. 1. – P. 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.053>
2. Effect of Nb content on the microstructure and corrosion resistance of the sputtered Cr–Nb–N coatings / Desheng Wang [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 740. – P. 510–518. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.034>
3. Крукович, М. Г. Расчет эвтектических концентраций и температуры в двух- и многокомпонентных системах / М. Г. Крукович // *Материаловедение и термическая обработка металлов*. – 2005. – № 10. – С. 9–17.
4. Experimental study of the solid-liquid phase equilibria at the Si-rich region of the Cr–Nb–Si system / Y. Graz [et al.] // *CALPHAD*. – 2017. – Vol. 56. – P. 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.10.005>

References

1. Veprek S., Veprek-Heijman M. G. J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 476, iss. 1, pp. 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.053>
2. Desheng Wang, Yanlong Fu, Ming Hu, Dong Jiang, Xiaoming Gao, Qinqin Wang, Jun Yang, Jiayi Sun, Lijun Weng. Effect of Nb content on the microstructure and corrosion resistance of the sputtered Cr–Nb–N coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 740, pp. 510–518. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.034>
3. Krukovich M. G. Calculation of eutectic concentrations and temperatures in two- and multicomponent systems. *Materialovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Materials Science and Heat Treatment of Metals], 2005, no. 10, pp. 9–17 (in Russian).
4. Graz Y., David N., Fiorani J. M., Mathieu S., Mathieu S., Coelho G. C., Vilasi M. Experimental study of the solid-liquid phase equilibria at the Si-rich region of the Cr–Nb–Si system. *CALPHAD*, 2017, vol. 56, pp. 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.10.005>

Информация об авторах

Волочко Александр Тихонович – доктор технических наук, профессор, начальник отдела, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Академика Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: volochkoat@mail.ru

Марков Геннадий Васильевич – кандидат технических наук, главный научный сотрудник, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Академика Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь).

Мельник Наталья Юрьевна – научный сотрудник, Физико-технический институт НАН Беларуси (ул. Академика Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bukato_n@tut.by

Information about the authors

Alexander T. Volochko – D. Sc. (Engineering), Professor, Department Head, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Academician Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volochkoat@mail.ru

Gennady V. Markov – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Academician Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

Natalia Yu. Melnik – Researcher, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Academician Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bukato_n@tut.by