

Оптимизация режимов предварительной электронно-ионно-плазменной обработки поверхностного слоя силумина до нанесения нитридных покрытий

Н.А. Прокопенко^{1,}, А.Д. Тересов, О.В. Крысина, Е.А. Петрикова, М.Е. Рыгина*

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

**nick08_phantom@mail.ru*

Аннотация: В данной работе показано, что для увеличения адгезии системы «нитридное покрытие/подложка» и ее износостойкости, где в роли покрытия выступают бинарные системы TiN, ZrN, CrN, MoN, рационально использовать предварительные этапы электронно-ионно-плазменной обработки, такие как ионно-плазменное травление в газовой плазме дугового разряда с накаливаемым и полым катодами, нанесение металлического подслоя (≈ 100 нм) и воздействие импульсным электронным пучковым субмиллисекундной длительности. При выборе режимов предварительной электронно-пучковой обработки с целью улучшения адгезионных, механических и трибологических свойств системы «нитридное покрытие/силуминовая подложка» рационально выбирать количество импульсов воздействия 15 и выше, длительность воздействия ≈ 150 мкс, плотность энергии электронного пучка в диапазоне 25–30 Дж/см². Показано, что многоцикловая (не менее 2 циклов) электронно-пучковая обработка приводит к значительному увеличению твердости и износостойкости системы «нитридное покрытие/силуминовая подложка».

Ключевые слова: предварительная обработка, вакуумно-дуговое осаждение, электронно-пучковая обработка, ионно-плазменное травление, подслоя, нитридное покрытие, силумин.

1. Введение

В настоящее время комбинированные методы модификации поверхности материалов расширяют свой круг применений за счет уникальной возможности получения широкого спектра свойств, состава и структуры поверхностного слоя материала. Например, сочетаются в разной последовательности нанесение покрытия, электронно-пучковая обработка, ионно-плазменное травление и другие.

Цель работы – выявление влияния дополнительного этапа электронно-ионно-плазменной обработки поверхности (электронно-пучковое воздействие, ионно-плазменное травление, осаждение подслоя) на адгезионную прочность, износостойкость и физико-технические свойства системы «нитридное покрытие/силуминовая подложка».

2. Материалы и детали эксперимента

Осаждение нитридных покрытий на основе элементов переходных металлов (Ti, Zr, Mo, Cr) велось из плазмы дуговых разрядов низкого давления вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на вакуумной ионно-плазменной установке «КВИНТА» [1]. В качестве материала испаряемого катода использовались технический титан ВТ1-0, циркониевый сплав Э125, молибден марки МЧ, хромовый сплав 4N (99.99%Cr), соответственно. В качестве материала подложки был выбран эвтектический силумин марки АК12 с содержанием кремния 12%. Образцы перед ионно-плазменной обработкой подвергались механическому шлифованию на абразивной бумаге для сглаживания поверхности.

Основные параметры осаждения TiN-покрытия: ток разряда электродугового испарителя $I_d = 80$ А, напряжение смещения $U_b = -150$ В, давление газовой смеси $p = 0.3$ Па, максимальная температура образца во время нанесения покрытия $T = 310$ °С. Основные параметры осаждения ZrN-покрытия: $I_d = 100$ А, $U_b = -150$ В, $p = 0.3$ Па, $T = 250$ °С. Основные параметры осаждения MoN-покрытия: $I_d = 90$ А, $U_b = -150$ В, $p = 0.3$ Па, $T = 320$ °С. Основные параметры осаждения CrN-покрытия: $I_d = 100$ А, $U_b = -150$ В, $p = 0.3$ Па, $T = 280$ °С.

Для тестирования образцов с покрытиями использовалось следующее диагностическое оборудование и методики. Толщина покрытий контролировалась на приборе Calotest CAT-S-0000 (CSEM, Швейцария). Поперечные сколы и поверхность покрытий были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе

Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV (Нидерланды). Твердость (HV) системы «покрытие/подложка» измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке $P_n = 200$ мН. Для каждого образца было сделано не менее 10 измерений для получения статистических результатов. Трибологические исследования проводились с использованием трибометра Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) в геометрии «шарик-диск», где в качестве контр-тела применялся шарик из твердого сплава ВК-8 диаметром 6 мм. Тест проводился в условиях сухого трения при следующих параметрах: нормальная нагрузка 3 Н, дистанция до 30 м, радиус трека износа 4 мм, скорость скольжения шарика 25 мм/с при комнатной температуре испытаний. Скорость износа (V) была рассчитана, исходя из нагрузки (F), пройденной дистанции (L), площади поперечного сечения трека износа (A) и радиуса трека износа (R).

Профили треков износа и шероховатость поверхности были изучены с помощью контактного профилометра (TRIBOtechnic, Франция). Для получения статистических данных тест на износ проводился на 3 аналогичных образцах. Адгезионная прочность была исследована на приборе Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000 при максимальных нагрузках 5 и 10 Н на отрезке 10 мм. Измерение повторялось три раза для получения усредненного значения критической нагрузки, при которой происходит отрыв покрытия от подложки или его разрушение.

Кристаллическая структура, фазовый состав, величина деформации кристаллической решетки покрытий были идентифицированы методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония) с CuK_α излучением ($\lambda = 1.540598$ Å) в стандартном режиме Брэгга-Брентано. Фазовый состав анализировался с помощью баз данных PDF 4+ и полнопрофильной программы анализа POWDER CELL 2.4.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Осаждение нитридных покрытий на силумин без предварительной ионно-плазменной обработки

Толщина покрытий для всех режимов и составов покрытий была равна 1 ± 0.1 мкм. На поверхности наблюдаются характерные для вакуумно-дугового метода осаждения макрочастицы с размером до ~ 1 мкм. Формируемые покрытия повторяют рельеф исходной отшлифованной силуминовой подложки и обладают относительно высокой шероховатостью ($R_a = 0.5$ мкм и $R_z = 3.6$ мкм).

Таблица 1. Результаты механических, трибологических и адгезионных исследований образцов эвтектического силумина с ионно-плазменными нитридными покрытиями разного состава

Покрытие	Коэффициент трения μ	Параметр износа, $V \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$	Микротвердость $\text{HV}_{0.2}$, ГПа	Критическая нагрузка L , Н
силумин без покрытия	0.56	7.70	1.10	-
TiN	0.54	0.38	1.27	2.1
CrN	0.35	0.25	1.52	2.3
MoN	0.55	18.88	2.23	1.9
ZrN	0.53	1.14	1.37	2.0

Все синтезированные нитридные покрытия имеют близкие значения критической нагрузки и соответственно одинаковую адгезию к исходной силуминовой подложке.

Микротвердость системы «покрытие/подложка» в случае составов покрытий TiN, CrN и ZrN имеет близкие значения в диапазоне 1.3–1.5 ГПа, что в 1.1–1.4 раза превышает значение микротвердости для исходного силумина (табл. 1). Коэффициент трения для силумина с покрытиями находится в диапазоне 0.35–0.55.

Минимальное значение принадлежит покрытию CrN. Для данного вида покрытия характерно минимальное значение параметра износа ($2.5 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$), также высокой износостойкостью обладает TiN-покрытие (параметр износа $3.8 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$). Система «MoN-покрытие/силумин» обладает самой низкой износостойкостью из-за того, что в процессе износа частицы твердого покрытия MoN (до 4.5 ГПа; среднее значение 2.2 ГПа) способствуют интенсивному износу покрытия, являясь дополнительным абразивом. Стоит отметить, что износостойкость покрытий TiN и ZrN в ≈ 20 и ≈ 7 раз превышает износостойкость исходного силумина, соответственно (Таблица 1).

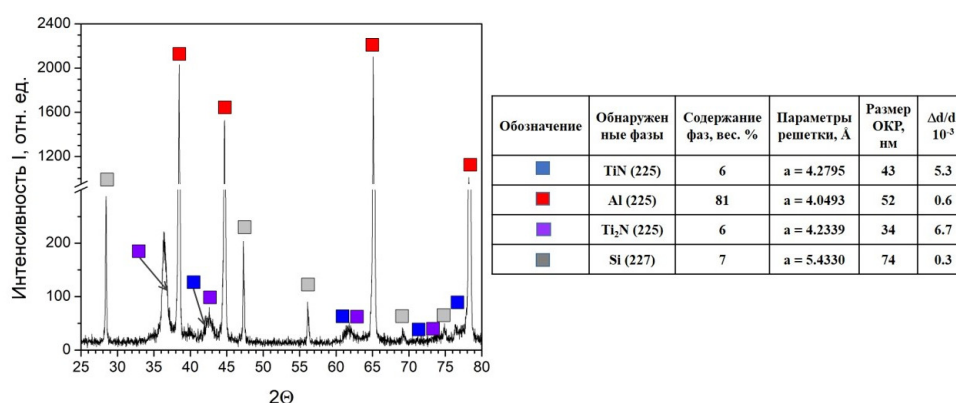


Рис.1. Участок рентгенограммы TiN-покрытия на исходной силуминовой подложке, фазовый состав и структурные параметры системы «покрытие/подложка».

Фазовый состав поверхностного слоя (не менее 5 мкм) системы «TiN-покрытие/силуминовая подложка» исследовали с помощью метода рентгеноструктурного анализа (Рис.1). Его результаты показали, что покрытие состоит из зерен нитрида титана состава: TiN и Ti₂N, имеющих размер 30–50 нм.

Таким образом, показано, что нитридные покрытия состава TiN, CrN, ZrN могут использоваться для нанесения на силумин для увеличения износостойкости его поверхностного слоя и увеличения твердости. Покрытия MoN могут осаждаться на силумин для увеличения твердости поверхностного слоя, но рациональность их использования, как износостойких, может быть обоснована только после дополнительных этапов электронно-ионно-плазменной обработки.

С целью выявления влияния дополнительной электронно-ионно-плазменной обработки силуминового образца перед нанесением нитридных покрытий на их характеристики и характеристики системы «покрытие/подложка» были выбраны следующие варианты обработки: ионно-плазменное травление силуминовой подложки в газовой плазме, осаждение металлического подслоя, электронно-пучковое воздействие на силуминовую подложку.

3.2. Осаждение нитридных покрытий на силумин после ионно-плазменного травления

Один из этапов нанесения ионно-плазменного покрытия включает ионно-плазменное травление силумина в газовой плазме дугового разряда, генерируемой плазменным источником с накалимым и полым катодами [1, 2] в среде инертного газа. Вне зависимости от вида предварительной обработки силумина (механическая обработка, электронно-пучковое воздействие, др.) этот этап проводится с целью очистки поверхности от возможных

загрязнений, удаления окисленного поверхностного слоя, нагрева образца и активации поверхности для лучшего сцепления формируемого покрытия с подложкой. Ионно-плазменное травление поверхности проводилось со скоростью 0.3–0.6 мкм/ч в зависимости от тока разряда источника газовой плазмы (I_p до 50 А) и требуемой температуры (не более 350 °С) образца для последующего нанесения покрытия.

3.3. Осаждение нитридных покрытий на силумин после формирования металлического подслоя

Одним из традиционных методов увеличения адгезии бинарного нитридного покрытия к подложке является нанесение тонкого (100–200 нм) подслоя металла (основного элемента нитридного покрытия) в инертной среде (обычно Ar). В нашем случае материалом подслоя выступали Ti, Cr, Mo, Zr, соответственно. В Таблице 1 приведены значения характеристик покрытия, осажденных на металлический подслей. Проведен ряд дополнительных экспериментов для системы TiN, где подслоем не осаждался. Было показано, что микротвердость системы «покрытие/подложка» увеличилась в 1.8 раз по сравнению со случаем осаждения металлического подслоя, однако адгезия уменьшилась в 1.2 раза, а параметр износа и коэффициент трения остались на прежнем уровне. Данные результаты подтверждают рациональность нанесения металлического подслоя в случае осаждения нитридных покрытий толщиной ~1 мкм на силуминовую подложку для улучшения сцепления покрытия с подложкой и более плавного перехода от мягкой подложки к относительно твердому нитриднему покрытию. В дальнейшем во всех случаях режим осаждения покрытий включал этап нанесения металлического подслоя толщиной ~100 нм.

3.4. Осаждение нитридных покрытий на силумин после электронно-пучковой обработки

Силумин является легким в обработке материалом, но пористым, неоднородным по элементному составу и легко поддающимся износу. Поэтому его предварительная электронно-пучковая обработка имеет основание и может привести к таким положительным эффектам, как сглаживание поверхности, залечивание пор, уменьшение шероховатости, увеличение однородности элементного состава протяженного поверхностного слоя (локальный переплав Al и Si), наноструктуризация элементов поверхностного слоя, улучшение механических, адгезионных и триботехнических свойств модифицированного слоя.

Предварительная электронно-пучковая обработка силуминовых образцов проводилась на автоматизированной установке «СОЛО» [3] электронным пучком субмиллисекундной длительности на основе плазменного катода и сеточной стабилизацией границы плазмы. В таблице 2 приведены основные параметры режимов электронно-пучковой обработки, используемых для выявления влияния обработки на характеристики системы «нитридное покрытие/силуминовая подложка». Видно, что при подборе режимов варьирование велось по трем основным параметрам: длительность импульса, плотность энергии и количество импульсов. В случае режима №7 обработка состояла из 2 циклов с одинаковой длительностью импульса и количеством импульсов, но с разной плотностью энергии электронного пучка.

Таблица 2. Режимы электронно-пучковой обработки

№	Длительность импульса τ , мкс	Плотность энергии E_s , Дж/см ²	Кол-во импульсов N , имп.
1	150	30	5
2	150	30	10
3	150	30	15
4	50	20	5
5	150	20	5
6	150	25	5
7	150+150	20+30	5+5

Видно, что TiN-покрытие повторяет рельеф, сформировавшийся после электронно-пучкового воздействия, и для разных режимов электронно-пучковой обработки наблюдаются свои характерные особенности. Стоит отметить, что наиболее сглаженную поверхность по результатам анализа методом оптической микроскопии имеют образцы №5 и №6.

Фазовый состав поверхностного слоя системы «TiN-покрытие/силуминовая подложка» после электронно-пучкового воздействия исследовался с помощью метода рентгеноструктурного анализа (Рис.2). Установлено, что покрытие, как и в случае отсутствия электронно-пучковой обработки (рис.1), состоит из зерен нитрида титана состава: TiN и Ti₂N, имеющих размер 30–35 нм. На рентгенограммах также присутствуют интенсивные рефлексы от основных элементов подложки: Al и Si.

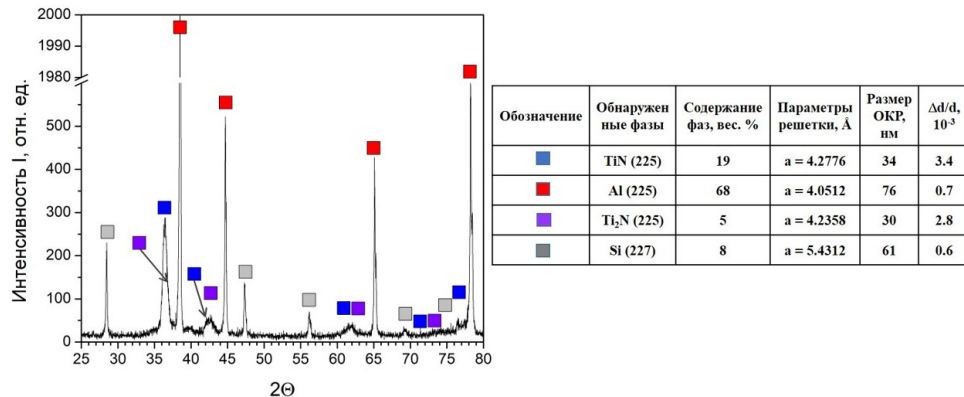


Рис.2. Участок рентгенограммы TiN-покрытия на силуминовой подложке, подвергнутой предварительно электронно-пучковому воздействию, фазовый состав и структурные параметры системы «покрытие/подложка».

Микротвердость системы «TiN-покрытия/подложка после электронно-пучковой обработки» при увеличении количества импульсов с 5 до 10 и 15 увеличивается в 1.2 и 1.6 раз, соответственно (Рис.3). Коэффициент трения изменяется в диапазоне 0.3–0.5. Наименьший параметр износа ($0.351 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$), а, следовательно, лучшая износостойкость TiN-покрытия наблюдается при большем количестве импульсов воздействия (15 имп.). Таким образом увеличение количества импульсов электронно-пучкового воздействия приводит к улучшению механических и трибологических свойств системы «покрытие/подложка».

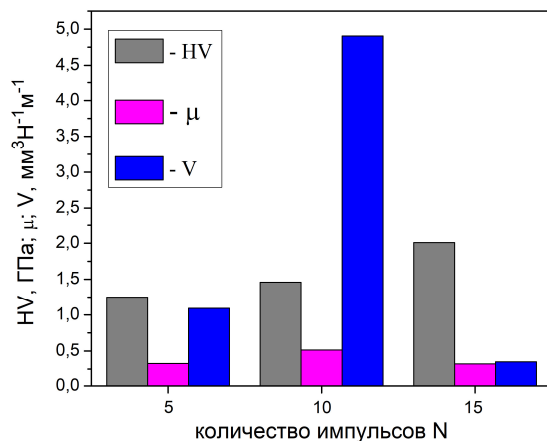


Рис.3. Гистограмма значений микротвердости, коэффициента трения и параметра износа для TiN-покрытий в зависимости от количества импульсов воздействия электронным пучком.

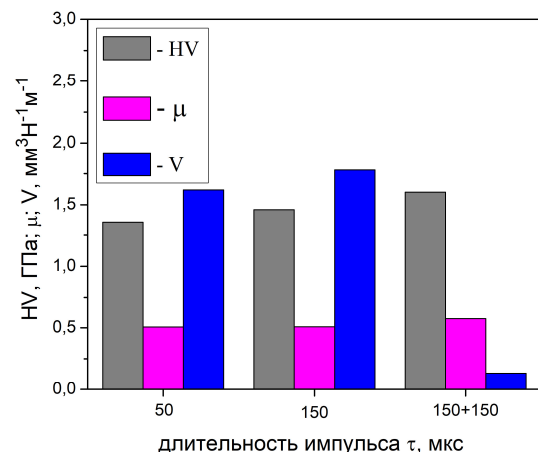


Рис.4. Гистограмма значений микротвердости, коэффициента трения и параметра износа для TiN-покрытий в зависимости от длительности импульса воздействия электронным пучком.

Увеличение длительности импульса воздействия электронного пучка с 50 до 150 мкс не приводит к значительным изменениям исследованных характеристик (Рис.4). Однако двухцикловая обработка (режим №7, Таблица 2) ведет к значительному уменьшению износа, в 12 раз.

Изменение плотности энергии пучка с 20 до 30 приводит к изменению микротвердости в диапазоне 0.93-1.46 ГПа (Рис.5); при переходе от одноцикловой к двухцикловой обработке микротвердость поверхностного слоя увеличивается до 1.6 ГПа. Закономерности в изменении коэффициента трения не проглядывается, он изменяется в диапазоне 0.32–0.57. Наименьший параметр износа наблюдается у образца №7, подвергнутому двухцикловой электронно-пучковой обработке. При обработке с плотностью энергии 25 Дж/см² параметр износа также относительно низкий и составляет $0.7 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$.

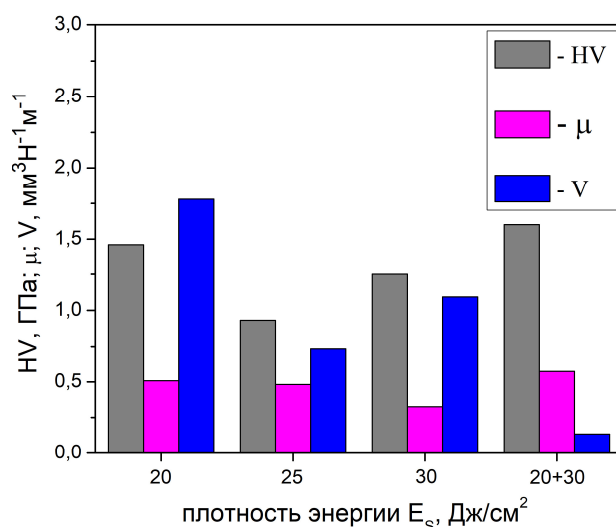


Рис.5. Гистограмма значений микротвердости, коэффициента трения и параметра износа для TiN-покрытий в зависимости от плотности энергии электронного пучка.

На примере двух систем покрытий: ZrN и TiN, было показано, что адгезия покрытия к силуминовой подложке возрастает в 1.2–1.3 раза после электронно-пучковой обработки, проведенной перед осаждением покрытия (Таблица 3) по сравнению с покрытиями, осажденными на шлифованные исходные силуминовые образцы.

Таблица 3. Влияние предварительной обработки на адгезионные характеристики покрытия

Покрытие	Подложка	Критическая нагрузка L, Н
TiN	исходная	2.1
	после электронно-пучковой обработки	2.3
ZrN	исходная	2.0
	после электронно-пучковой обработки	2.5

4. Выводы

1) Для увеличения адгезии системы «нитридное покрытие/подложка» и ее износостойкости, где в роли покрытия выступают бинарные системы TiN, ZrN, CrN, MoN, рационально использовать предварительные этапы электронно-ионно-плазменной обработки, такие как ионно-плазменное травление в газовой плазме дугового разряда с накаливаемым и полым катодами, нанесение металлического подслоя (≈ 100 нм) и импульсное электронно-пучковое воздействие субмиллисекундной длительности.

2) При выборе режимов предварительной электронно-пучковой обработки с целью улучшить адгезионные, механические и трибологические свойства системы «нитридное покрытие/силуминовая подложка» рационально выбирать количество импульсов воздействия от 15 и выше с длительностью воздействия ≈ 150 мкс и плотностью энергии электронного пучка в диапазоне 25–30 Дж/см².

3) Многоцикловая (не менее 2 циклов) электронно-пучковая обработка приводит к значительному увеличению твердости и износостойкости системы «нитридное покрытие/силуминовая подложка».

4) Все исследованные системы нитридных покрытий могут быть использованы для последующего формирования высокоадгезионных износостойких систем «нитридное покрытие/подложка из силумина» после повторного облучения электронным пучком уже сформированной системы «нитридное покрытие/подложка из силумина» с целью увеличения ее адгезионных свойств и других механических и трибологических характеристик, в особенности покрытий TiN и CrN, которые показали самую высокую износостойкость.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер: FWRM-2021-0006). Результаты РЭМ получены в НОЦ «Физика и химия высокоэнергетических систем» Национального исследовательского Томского государственного университета.

5. Список литературы

- [1] Shugurov V.V., Koval N.N., Krysina O.V., Prokopenko N.A., *Journal of Physics: Conference Series*, **1393**, 012131, 2019; doi: 10.1088/1742-6596/1393/1/012131
- [2] Krysina O.V., Koval N.N., Lopatin I.V., Shugurov V.V., Kovalsky S.S., *Journal of Physics: Conference Series*, **669**, 012032, 2016; doi: 10.1088/1742-6596/669/1/012032
- [3] Devyatkov V.N., Koval N.N., Grigoriev S.V., Teresov A.D., *High Temp. Mater. Process.*, **17**, 187, 2013; doi: 10.1615/HighTempMatProc.2015013827