

ФОРМИРОВАНИЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА, СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ

А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов, Т.В. Кострица, А.А. Романов*

Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”

**Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина*

Украина

Поступила в редакцию 16.07.2003

Исследованы покрытия, которые получены путем вакуумно-дугового испарения молибдена в смеси газов N_2 и H_2S . Покрытия имеют твердость 30–36 ГПа, содержание серы в них достигает нескольких процентов. Сероводород в смеси с азотом активизирует процесс синтеза Mo_2N .

ВВЕДЕНИЕ

Вакуумно-дуговые покрытия из нитрида молибдена обладают высокими значениями микротвердости и износостойкости. Износ контртела при этом в несколько раз меньше по сравнению с другими видами упрочняющих покрытий [1]. Коэффициент трения нитрида молибдена по нержавеющей стали составляет 0,4 (для сравнения TiN 0,6–1,0) [2,3]. Минимальным коэффициентом трения обладает дисульфид молибдена, но низкая микротвердость (0,4 ГПа) и увеличение коэффициента трения на 2 порядка в условиях влажного воздуха значительно ограничивают его применение. Наиболее высокими свойствами (твердость 10–20 ГПа, коэффициент трения на уровне 0,05) обладают композиционные покрытия, состоящие из MoS_2 и Ti [2], причем содержание титана в них не превышает 20 %. Покрытия получают путем одновременного осаждения в одной установке на вращающуюся подложку MoS_2 и Ti магнетронным способом. Тонкие слои титана растворяются в MoS_2 и покрытие получается практически однородным. Титан защищает дисульфид молибдена от влаги, повышает твердость и износостойкость покрытия, при этом он может изнашивать контртело больше, чем молибден, из-за его большей химической активности. Дисульфид молибдена равномерно поступает в зону трения по мере износа покрытия.

Представляется перспективным использовать в одном покрытии равномерно распределенные по объему нитрид и дисульфид молибдена, полученные широко распространенным вакуумно-дуговым способом. Дисульфид молибдена будет защищен от влажного воздуха нитридом, который обладает высокой твердостью, износостойкостью и мало изнашивает контртело. Целью работы являлось исследование возможности получения таких покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

МАТЕРИАЛЫ

Нанесение покрытий производили с использованием серийной вакуумно-дуговой установки

“Булат-3”. Испаряемые материалы: молибден чистый вакуумной плавки марки МЧВП и молибденовый сплав ВМ-2А (0,13Ti; 0,66Zr; 0,06W). В качестве подложки использовались пластины из нержавеющей стали Х18Н9Т и ковара. Температура подложки 420°С контролировалась хромель-алюмелевой микротермопарой с погрешностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Температура образцов, охлаждаемых проточной водой, контролировалась путем измерения температуры отходящей воды ртутным термометром. Осаждение покрытий производили в газовой атмосфере азота, сероводорода и их сочетании в диапазоне давлений $1 \cdot 10^{-3} \div 1$ Па. Состав газа контролировали масс-спектрометром ИПДО-2. Перед конденсацией поверхность подложки подвергалась очистке бомбардировкой ионами молибдена при напряжении 1,1 кВ, токе дуги 130 А и давлении в камере $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 3 мин. Осаждение покрытий производили со скоростью 50 нм/с при напряжении на подложке $U_n = -25$ В и токе дуги $I_o = 180$ А.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследованы покрытия, осажденные из плазмы МЧВП в атмосфере азота, сероводорода и их смесей. При давлении азота ниже $6 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре подложки 420°С покрытие состоит из α -Мо с четкими линиями на рентгенограммах, параметром решетки $a = 0,3152$ нм, крупнокристаллической столбчатой структурой и микротвердостью $3,5 \div 4$ ГПа (рис. 1). Покрытия, осажденные при температуре 18°С, имеют микротвердость значительно более высокую, чем при 420°С, также состоят из α -Мо, но их дифракционные линии сильно уширены (размыты), что говорит о больших искажениях кристаллической решетки и высокой дисперсности.

С увеличением давления азота микротвердость конденсата растет, достигая значений $30 \div 34$ ГПа. При давлении $\sim 0,1$ Па в составе конденсата появляются следы γ - Mo_2N , содержание

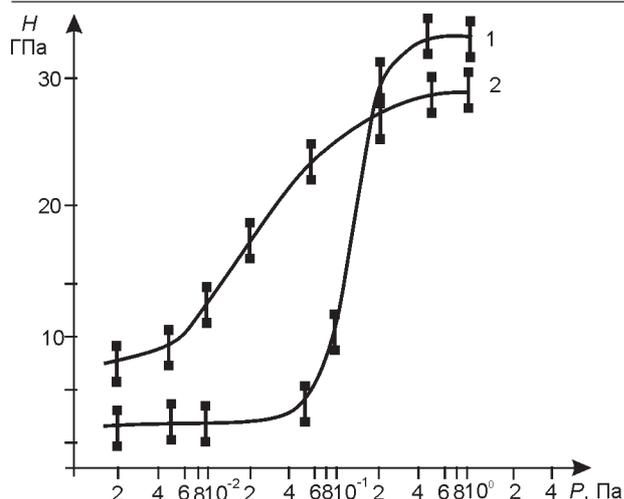


Рис. 1. Зависимость микротвердости конденсата от давления азота в процессе осаждения при температурах подложки 420° С (1) и 18° С (2). Испаряемый материал – молибден МЧВП. $I_0 = 180$ А, $U_n = -25$ В.

которого увеличивается по мере роста давления, достигая 100 % в области давлений > 0,7 Па. Для дифракционной картины нитрида молибдена характерны высокий фон некогерентного рассеяния и сильное уширение (размытие) дифракционных линий дебаеграммы как под малыми, так и под большими углами отражения. Это свидетельствует не только о больших искажениях кристаллической решетки, но и о высокой дисперсности структуры. О большой напряженности нитрида молибдена, в частности, свидетельствует уширение линий под большими углами отражения. Например, под углом 72° в излучении K_{α} -Cu полуширина отражения (511) достигает величины 4,8°, что на порядок больше ширины эталонной линии.

Диапазон изменения микротвердости конденсатов, осажденных при температуре 18° С, меньше, кривая более пологая (рис. 1). Максимальные значения микротвердости конденсатов несколько ниже осажденных при 420° С.

В случае использования газовой смеси азота с сероводородом график зависимости микротвердости от давления в камере смещается в сторону меньших величин последнего (рис. 2). Например, при давлении $6,65 \cdot 10^{-2}$ Па и содержании сероводорода (10 ÷ 50) % конденсаты обладают высокой микротвердостью и повышенным содержанием азота (табл. 1, рис. 3). Покрытие представляет собой однофазный γ - Mo_2N с микротвердостью 30 ÷ 36 ГПа.

Снижение давления в камере в процессе осаждения приводит к появлению, наряду с γ - Mo_2N , фазы α -молибдена. При дальнейшем снижении давления количество α -фазы увеличивается, что

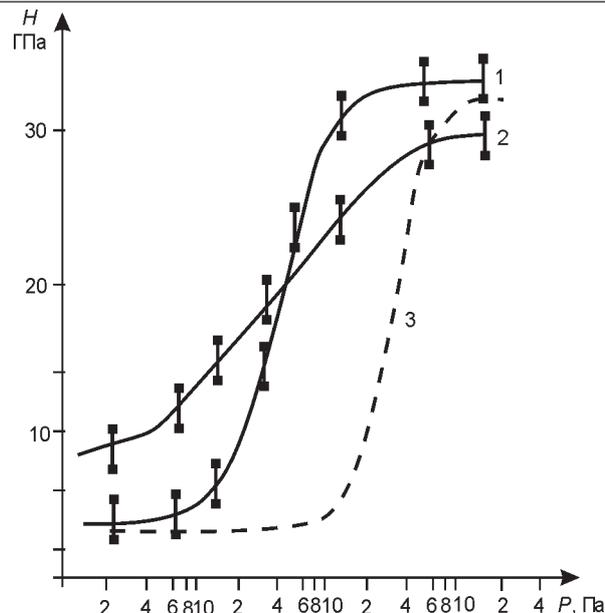


Рис. 2. Зависимость микротвердости конденсатов молибдена от давления газовой смеси 50% H_2S + 50% N_2 при температурах подложки 420° С (1), 18° С (2) и азота при 420° С (для сравнения) (3).

сопровождается снижением микротвердости. При микротвердости $5 \div 10$ ГПа покрытие полностью состоит из α -Мо.

Таблица 1

Содержание азота и серы в покрытии и значение его микротвердости (H_{100}) при давлении газовой смеси 0,266 Па

Содержание H_2S в смеси (% об.)	Температура подложки					
	420° С			18° С		
	H_{100} , ГПа	хим. состав		H_{100} , ГПа	хим. состав	
	N_2 , % мас.	S, % мас.		N_2 , % мас.	S, % мас.	
3	34,0	5,4	0,05	29	3,2	0,07
25	36,0	6,8	0,07	26,5	4,5	0,1
50	35,0	6,8	0,4	13,7	2,5	0,2
75	15,0	3,1	5,8	9,6	1,2	0,8

Зависимость фазового состава покрытий, осажденных при температуре 18° С, от давления реакционного газа аналогична наблюдаемой для конденсатов, полученных при температуре 420°С, однако дифракционные линии, как правило, более уширены. Покрытия чрезвычайно хрупки, имеют место самопроизвольные срывы, сколы, выкрашивания, происходящие, главным образом, в объеме пленки и не связанные с ее границей с подложкой. Содержание азота и серы в них ниже, чем в покрытиях, осажденных при температуре 420° С (табл. 1).

Как видно из рис. 3 и табл. 1, с увеличением содержания сероводорода сорбция азота сначала возрастает, несмотря на уменьшение его парциа-

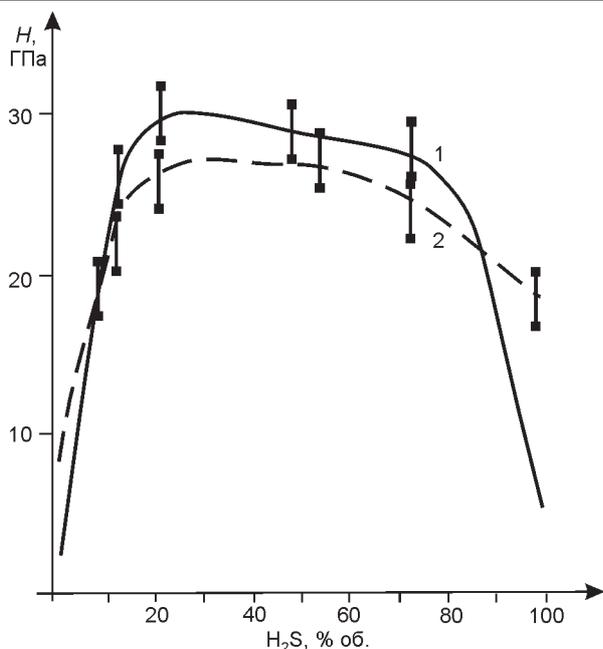


Рис. 3. Зависимость микротвердости конденсатов молибдена от содержания сероводорода в реакционной газовой смеси при температуре подложки 420° С (1) и 18° С (2), $I_d = 180$ А, $p = 6,65 \cdot 10^{-2}$ Па.

льного давления, а затем снижается. Рентгенограммы показывают значительное уширение дифракционных линий для всех высокотвердых конденсатов. Ширина линий уменьшается по мере снижения значений микротвердости.

Микроструктура покрытий, осажденных в чистом сероводороде, представляет собой мелкокристаллическую основу, содержащую выделения второй фазы. Рентгенограммы покрытий, полученных в условиях охлаждаемой подложки, свидетельствуют о том, что материал состоит из мелкодисперсной, сильно напряженной фазы α -Мо и фазы Мо(S, N), вероятнее всего, состава MoS_2 . В конденсатах, полученных при температуре 420° С, содержание этой фазы больше.

Исследование устойчивости полученных слоев с сернистыми соединениями проводили путем вакуумного отжига в течение 2 часов при температурах 400 ÷ 1100° С.

При отжиге до 1000° С сохраняются структура Mo_2N и микротвердость конденсатов на уровне до 23 ГПа. При нагреве до 1100° С наблюдается резкое снижение микротвердости до 7,4 ГПа, а рентгенограммы фиксируют только молибден.

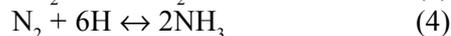
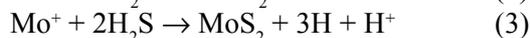
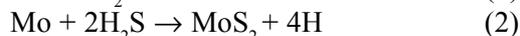
Микротвердость и фазовый состав конденсатов, осажденных путем испарения сплава ВМ-А, как при 420° С, так и при 18° С, ведут себя аналогично МЧВП. После выдержки при комнатной температуре в течение 25 лет эти параметры в пределах точности измерений не

изменились. Также не наблюдается изменений ширины дифракционных линий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конденсаты, полученные с использованием смеси азота с сероводородом (50% N_2) при давлении $6,65 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре 420° С, имеют высокую микротвердость, напряженную мелкокристаллическую структуру и высокое содержание нитридов молибдена, в то время как покрытия, осажденные при тех же условиях в азоте, обладают микротвердостью 3,5 ÷ 4 ГПа и крупнокристаллической структурой α -Мо (рис. 1 и 2).

Влияние сероводорода вытекает из его высокой химической активности. Механизм этого влияния можно представить в виде системы уравнений химических реакций:



Бомбардировка осаждающегося покрытия ионами молибдена (> 100 эВ), а также повышенная температура в зоне конденсации, способствуют диссоциации сероводорода на атомарный водород и серу (реакция 1) и его взаимодействию с молибденом (реакция 2). Водород в момент выделения (реакции 2, 3) находится в активном атомарном состоянии, поэтому становится возможным образование аммиака (реакция 4). Аммиак взаимодействует с молибденом (реакция 5), при этом также выделяется водород. Водород далее взаимодействует с азотом, образуя новые количества аммиака, необходимые для нитридации молибдена [4].

Аммиак, образующийся на подложке, быстро диссоциирует под влиянием нагрева, однако, по видимому, некоторая его часть успевает вступить в реакцию с молибденом, т.к. аммиак образуется на поверхности, а не вводится извне в вакуумную камеру. Покрытия обогащаются серой (реакции 1, 2, 3), которая растворяется в молибдене (растворимость серы в молибдене составляет 0,5 % мас. [5]), а также может содержаться в виде соединения MoS_2 (реакции 2, 3). Температура подложки неоднозначно влияет на обогащение покрытия серой. С одной стороны, повышение температуры, способствуя протеканию реакций (1, 2, 3), увеличивает содержание серы; с другой стороны, в результате реиспарения содержание серы может уменьшаться. Учитывая вышесказанное и результаты экспериментов, в особенности увеличение сорбции азота при

снижении его парциального давления, можно сделать вывод о том, что присутствие сероводорода в азоте, напускаемом в вакуумную камеру при вакуумно-дуговом испарении молибдена, активизирует процесс образования его нитрида в осаждающихся покрытиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены вакуумно-дуговым способом покрытия на основе нитрида молибдена, содержащие серу, и обладающие твердостью 30 – 36 ГПа.
2. При вакуумно-дуговом испарении молибдена присутствие сероводорода в реакционной азотной атмосфере активизирует процесс образования его нитридов в осаждающихся конденсатах.
3. Количество серы в покрытиях зависит от содержания сероводорода в газовой смеси, давления реакционного газа, температуры подложки и может достигать нескольких процентов.

ФОРМУВАННЯ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ МОЛІБДЕНУ, ЯКІ МІСТЯТЬ СІРКУ

А.О. Андреев, Г.М. Картмазов,
Т.В. Кострица, А.А. Романов

Досліджено покриття, що одержані шляхом вакуумно-дугового випаровування молибдену в суміші газів N_2 та H_2S . Покриття мають твердість 30 – 36 ГПа, вміст сірки в них досягає декількох процентів. Сірководень в суміші з азотом активізує процес синтезу Mo_2N .

ЛИТЕРАТУРА

1. Исхаков С.С., Ходакова Т.А., Лаптева В.Г., Андреев А.А., Гаврилко И.В. Новый метод упрочнения трущихся деталей// Тракторы и сельхозмашины. – 1978. – № 6. – С. 37 - 39.
2. Renevier N.M., Hampshire J., Fox V.C., Witts J., Allen T., Teer D.G. Advantages of using selflubricating, hard, wear-resistant MoS_2 -based coatings// Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 142-144. – P. 67 - 77.
3. Coller R., Torri P., Baker M.A., Gilmore R., Gissler W. The deposition of low-friction $TiN-MoS_x$ hard coatings by a combined arc evaporation and magnetron sputter process// Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 120 -121. – P. 453 - 457.
4. Каплина Г.С., Жунковский Г.П. К вопросу о начальной стадии азотирования// Защитные покрытия на металлах. – 1972. – Вып. 6. – С. 73 - 79.
5. Зеликман А.Н. Молибден. М.: “Металлургия”. – 1970. – 440 с.

FORMING VACUUM-ARC NITRIDE SULPHUR-CONTAINING COATINGS ON THE BASIS OF MOLYBDENUM

A.A. Andreev, G.N. Kartmazov,
T.V. Kostritsa, A.A. Romanov

The properties of the coatings deposited through vacuum-arc evaporation of the molybdenum in the $N_2 - H_2S$ mixture of gases were investigated. The coatings have hardness of 30 – 36 GPa with sulphur amount of several per cents. Hydrogen sulphite in the mixture with nitrogen makes the process of Mo_2N synthesis more active.