

ВАКУУМНО-ДУГОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ Ti-Si-N ПОКРЫТИЙ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ПЛАЗМЫ

В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.А. Столбовой, Г.А. Прибытков*,
А.В. Гурских*, Е.Н. Коростелева*, В.В. Коржова*

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Украина*

**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (Томск)
Россия*

Поступила в редакцию 23.06.2008

Представлены результаты экспериментов по синтезу Ti-Si-N покрытий при их осаждении из многокомпонентной плазмы вакуумно-дугового разряда на подложки из нержавеющей стали и медной фольги. Полученные наноструктурные Ti-Si-N покрытия являются метастабильными пересыщенными твердыми растворами кремния в кубической фазе нитрида титана. Вакуумно-дуговому испарению подвергались спеченные порошковые TiSi катоды. Материал двухфазного катода состоял из твердого раствора замещения кремния в титане α -Ti(Si) и силицида титана Ti_3Si_3 . Обнаружено, что концентрация кремния в синтезируемых Ti-Si-N покрытиях и эмитируемых макрочастицах значительно ниже содержания кремния в TiSi катодах. Этот эффект связан с неоднородной эрозией катодным пятном вакуумной дуги материала катода. Интенсивная генерация плазменных струй и эмиссия макрочастиц происходят преимущественно на зернах α -Ti(Si) фазы.

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к наноструктурным нитридным покрытиям сложного элементного и фазового состава, получаемым осаждением из плазмы, возник около 10 лет назад [1]. В таких покрытиях за счет соответствующего подбора концентрации компонентов, входящих в состав покрытия, удалось значительно улучшить целый ряд функциональных параметров по отношению к традиционным высококачественным вакуумно-дуговым покрытиям нитрида титана, которые нашли широкое применение в промышленности [2]. Характерные особенности наноструктурных многокомпонентных покрытий, названных сверхтвердыми, – сверхмалые размеры кристаллитов (не больше нескольких десятков нанометров) и в ряде случаев – многофазность (смесь, по меньшей мере, двух нанофаз) [3].

Одним из видов износостойких покрытий, представляющих большой интерес для машиностроения, являются наноструктурные покрытия на основе нитридов титана и кремния (Ti-Si-N) из-за их высокой твердости и термостойкости. При нагревании на поверхности Ti-Si-N покрытий выделяется нанослойная

пленка SiO_2 , которая служит барьером для дальнейшего проникновения кислорода в покрытие. Таким образом, допускается повышение температуры нагрева покрытий на воздухе до значений 800 °C [4]. Кроме того, на металлорежущих инструментах при температурах более 700 °C, которые обычно возникают в процессе резания, эта пленка препятствует адгезионному взаимодействию покрытия с обрабатываемым материалом, обеспечивая снижение износа, усилий резания и температуры в контактной зоне. Уменьшению износа также способствует сверхвысокая твердость и увеличенное сопротивление пластической деформации материала покрытий [5]. Основным методом получения наноструктурных многокомпонентных Ti-Si-N покрытий для исследовательских целей на сегодняшний день – метод магнетронного распыления [6].

Альтернативой ему может быть метод вакуумно-дугового осаждения, который обеспечивает хорошую адгезию и самую высокую скорость осаждения покрытий, благодаря высокой степени ионизации плазмы и высокой плотности тока по сравнению с магнетронным распылением [2]. Однако основной труд-

ностью для технологии вакуумно-дугового осаждения покрытий из многокомпонентной плазмы является выбор материала катода. Изготовление легированных катодов, содержащих необходимое количество кремния, который равномерно распределен по объему титановой матрицы, является достаточно сложной проблемой для традиционных металлургических методов. Сильная ликвация при выплавке и высокая хрупкость полученных TiSi сплавов практически исключает получение двухкомпонентного материала с однородной структурой и пластичностью, достаточной для его механической обработки.

Одним из новых направлений катодного материаловедения стало получение многокомпонентных катодов методами традиционной порошковой металлургии путем спекания спрессованных порошковых смесей. Например, таким образом впервые получены катоды на основе титана, содержащего кремний (5–15 ат %) [7]. TiSi катоды, полученные именно по этой технологии, использованы в экспериментах, описываемых в данной работе.

При вакуумно-дуговом испарении такого катода в присутствии азота формируется многокомпонентная плазма. По данным исследований эмиссионных оптических спектров характеристики многокомпонентной плазмы определяются излучением ее элементов, включая спектральные линии ионов и возбужденных атомов Ti (Ti^* , Ti^+ , Ti^{++}), Si (Si^* , Si^+) и N (N^* , N^+). При этом концентрация компонентов плазмы вакуумно-дугового разряда меняется в зависимости от количества азота и величины общего давления в камере при испарении катодов с фиксированным соотношением титана и кремния, что в конечном итоге влияет на состав материала покрытия [8]. Поэтому в данной работе Ti-Si-N покрытия были получены при одном парциальном давлении азота.

В данной работе проведено комплексное исследование материала катода и материала покрытия. Основная цель состояла в исследовании микроструктуры и фазового состава спеченных порошковых катодов, выяснении особенностей поведения материала катода в

процессе горения вакуумной дуги на спеченных порошковых TiSi катодах, установлении воспроизводимости концентрации кремния материала катода в материале покрытия. Поэтому у покрытий, полученных из прямого плазменного потока, исследованы элементный и фазовый состав, а также определены характеристики наноструктурного состояния. Кроме того, проверялась воспроизводимость состава макрочастиц, попадающих в материал покрытия, по отношению к составу материала катода также по кремнию. Это связано с тем, что испарение титан-кремниевых катодов обусловлено присутствием в плазменном потоке макрочастиц. Если макрочастицы при испарении титана исследовались достаточно обстоятельно, то, как влияет введение кремния в титан на параметры макрочастиц, эмитируемых из материала катода, неизвестно.

Таким образом, в результате проведения комплексного исследования можно будет высказать первые суждения о практической пригодности спеченных порошковых TiSi катодов в технологии вакуумно-дугового осаждения Ti-Si-N покрытий.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для генерации многокомпонентной плазмы вакуумно-дугового разряда были использованы титан-кремниевые катоды (TiSi). Для изготовления катодов использовали смеси из элементарных порошков титана (<160 мкм) и кремния (<50 мкм) с содержанием кремния 6, 10 и 15 ат% (3,6 вес% Si; 6,1 вес % Si и 9,4 вес% Si, соответственно). Заготовки катодов получали методом холодного прессования. Спрессованные заготовки катодов спекали при температуре 1250 °С в вакуумной печи. Катоды диаметром 70 мм и высотой около 30 мм припаивались к титановому основанию толщиной 5 мм, с обратной стороны которого была резьба, обеспечивающая вакуумное уплотнение катода по охлаждающей воде. Для аттестации материала катода были исследованы микроструктура с помощью металлографического микроскопа МИМ-9 и фазовый состав на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 (излучение – $Co-K\pm$) спеченных порошковых катодов.

Покрyтия Ti-Si-N были получены из прямого плазменного потока с использованием серийной вакуумно-дуговой установки “Булат-6”. Ток дуги составлял 90 А, давление азота в камере – 0,665 Па, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм. Подложки изготавливались из полированной нержавеющей стали 12Х18Н10Т, а также медной фольги. Температура подложки составляла около 350 °С и измерялась контактным способом хромель-алюмелевой термопарой. Толщина покрyтий составляла 7 мкм и определялась на растровом электронном микроскопе по фрактограммам изломов.

Рентгеноструктурные исследования покрyтий проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{Cu-K}\alpha$ излучении. Элементный состав участков покрyтия, не содержащих макрочастиц, а также макрочастиц, “прилипших” к поверхности покрyтия, был определен микрорентгеноспектральным методом на электронно-зондовом микроанализаторе

“САМЕВАХ-microbeam”. Концентрация компонентов определялась как среднее значение из 8 – 10 локальных измерений на различных участках покрyтия и макрочастиц для каждого образца.

Морфология поверхности покрyтий и характер распределения частиц капельной фазы на поверхности покрyтия исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

АТТЕСТАЦИЯ СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКОВЫХ ТИТАН-КРЕМНИЕВЫХ КАТОДОВ

На рис. 1 приведена микроструктура спеченных материалов титан-кремний с различным содержанием кремния, а также, для сравнения – микроструктура спеченного титана. Микроструктура спеченного порошкового титана (рис. 1а) представлена вытянутыми зернами размером от 50 мкм, которые чередуются с равноосными зернами различной вели-

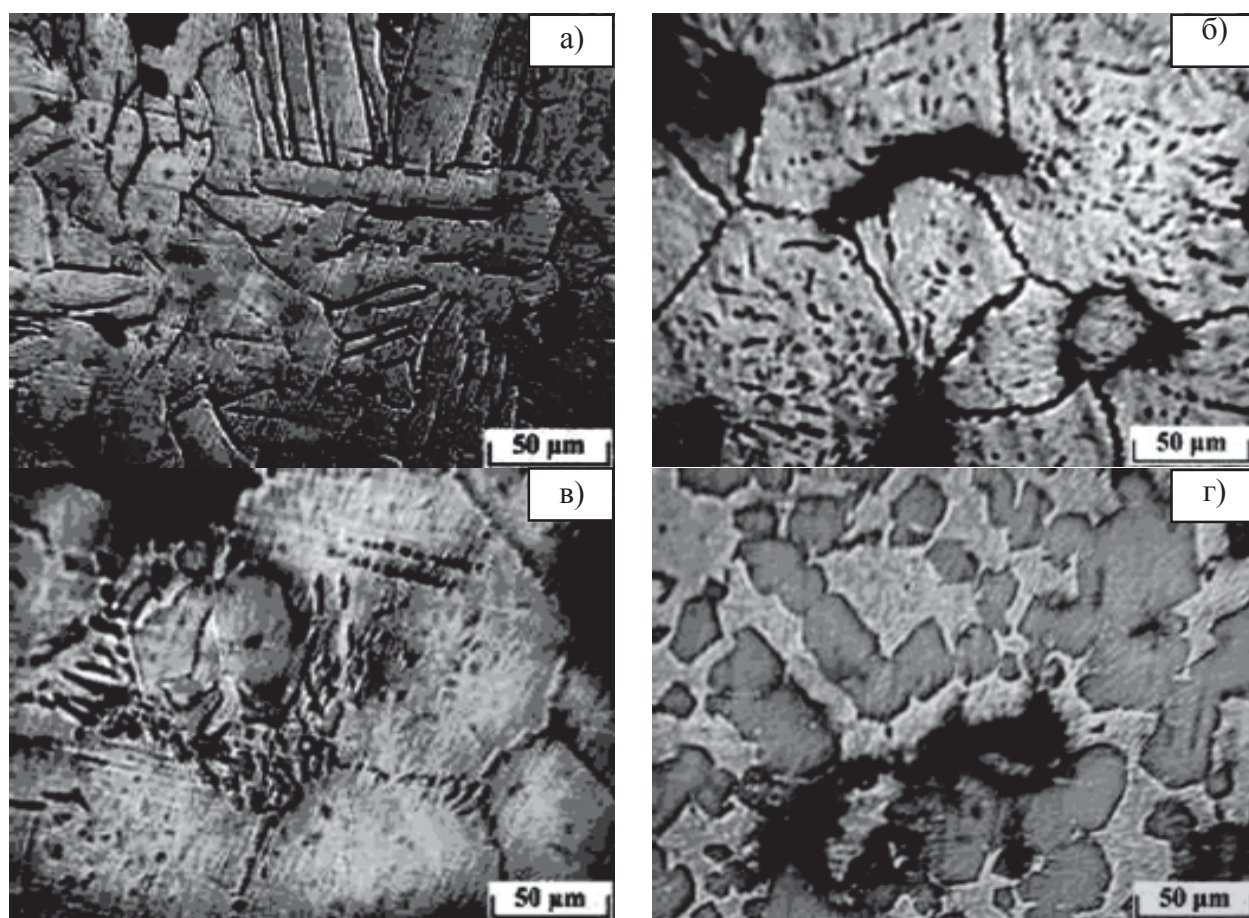


Рис. 1. Микроструктура спеченного титана – а) и спеченных порошковых смесей титан – кремний – б), в), г). Содержание кремния (ат%): б) – 6%; в) – 10%; г) – 15%.

чины и с редкими порами. В структуре спеченного титана с добавкой 6 ат.% кремния (рис. 1б) внутри зерен и по границам появляется вторая фаза в виде вытянутых включений различной длины. Увеличение содержания кремния до 10 ат.% приводит к увеличению объемной доли второй фазы, которая окаймляет в виде сетки зерна твердого раствора и частично локализуется в пластинчатых и глобулярных включениях внутри зерен (рис. 1в). При 15 ат.% кремния вторая фаза полностью обособляется в виде глобулярных зерен и их агломератов внутри матрицы из твердого раствора (рис. 1г). Такая структура характерна для сплавов по составу близкому к эвтектическому.

Рентгенофазовый анализ показал, что вторая фаза в вышеописанной структуре спеченных материалов титан-кремний является силицидом Ti_5Si_3 (рис. 2), в то время как основная матричная фаза – твердый раствор замещения кремния в титане – $\alpha-Ti(Si)$. Первые слабые пики силицида появляются при 6 ат.% кремния. При дальнейшем увеличении содержания кремния в спеченном материале число и интенсивность пиков силицида увеличивается в соответствии с возрастанием объемной доли силицида (рис. 1).

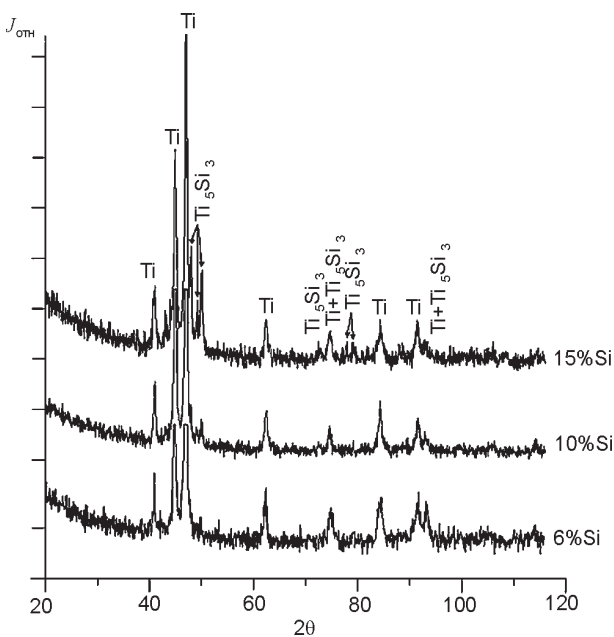


Рис. 2. Участки рентгенограмм спеченных Ti-Si порошковых смесей различного состава (излучение-Co-K α).

Давая сравнительную оценку микроструктурам спеченных материалов титан-кремний с различным содержанием кремния (рис. 1б, в, г), следует отметить, что наиболее однородное по объему распределение силицидных включений в матричных зернах α -титана наблюдается в спеченных материалах с содержанием кремния 6 и 15 ат.%. При этом средний размер силицидных включений максимален для состава с 15 ат.% кремния (около 50 мкм). Для состава с 6 ат.% Si размер силицидных включений внутри зерен α -титана на порядок меньше.

Из анализа микроструктуры и фазового состава спеченного порошкового TiSi катода вытекает несколько результатов, важных для технологии вакуумно-дугового осаждения покрытий. Во-первых, материал катода является двухфазным ($\alpha-Ti(Si)$ и Ti_5Si_3). Обе фазы отличаются по электропроводности. Во-вторых, материал катода не является эмиссионно-однородным телом. Обе фазы имеют неодинаковую работу выхода электронов при авто- и термоэлектронной эмиссии, т.е. материал катода является “пятнистым” эмиттером. В-третьих, обе фазы сильно отличаются по температурам плавления. В-четвертых, средний размер зерен твердого раствора замещения кремния в титане $\alpha-Ti(Si)$ (50 мкм и крупнее) намного больше средних размеров ячеек катодного пятна (около 1 мкм). В-пятых, при введении азота в плазму вакуумно-дугового разряда протекает процесс неоднородного азотирования двухфазной поверхности материала катода. Азотирование поверхности материала катода существенно влияет на “дугостойкость” (коэффициент эрозии) каждой из фаз [2, 9 – 11].

Таким образом, двухкомпонентный TiSi катод после спекания становится двухфазным с неоднородным распределением структурных составляющих, которые обладают разными физико-химическими свойствами.

ОСОБЕННОСТИ ИСПАРЕНИЯ МАТЕРИАЛА КАТОДА

Первое же пробное включение TiSi катодов с различным содержанием кремния показало, что дуга поджигается и стабильно горит в течение всего процесса осаждения покрытия

без особых проблем. Однако визуальный контроль над состоянием катодов через смотровое окно выявил их сильный неконтролируемый нагрев. В процессе горения вакуумной дуги цвет эродируемой поверхности катодов постепенно становился темно-красным. Этот факт указывает на то, что спеченные порошковые TiSi катоды обладают намного меньшей теплопроводностью, чем катоды из чистого титана. Режимы охлаждения катодов в установке “Булат-6” в обоих случаях одинаковы. Особо это относится к катоду с содержанием кремния 15 ат.%, имеющему эвтектическую структуру, состоящую из обособленных глобулярных зерен и их агломератов в матрице из α -твердого раствора титана.

На рис. 3 приведены фотографии эродированной поверхности катодов после проведения экспериментов. Если в случаях с концентрацией 6 ат.% и 10 ат.% Si топография эро-

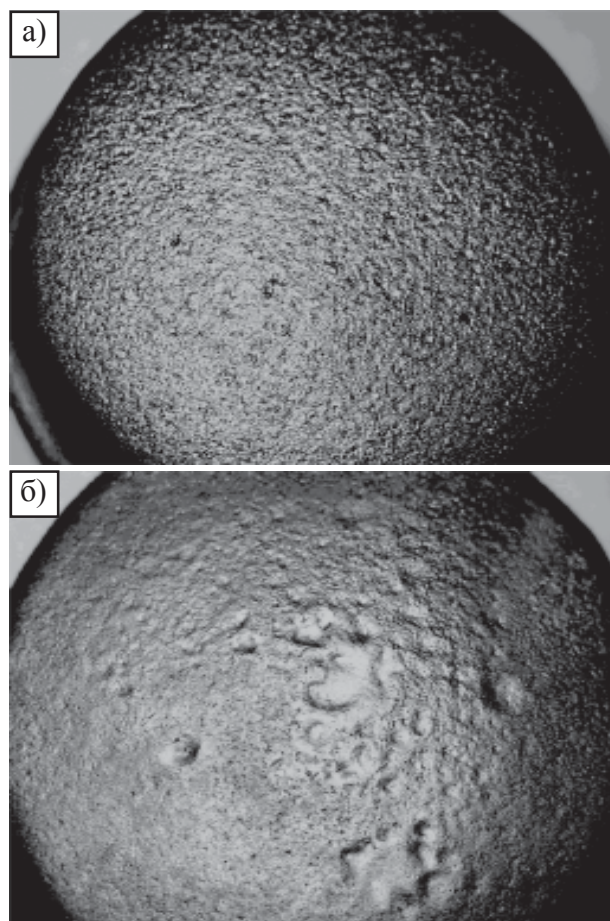


Рис. 3. Фотографии (без увеличения) эродированной поверхности спеченных порошковых TiSi катодов с различным содержанием кремния после проведения экспериментов по осаждению вакуумно-дуговых покрытий: а) – 10 ат.% Si; б) – 15 ат.% Si.

дируемой поверхности имеет высокую степень шероховатости, характерную для испарения порошковых катодов, то во втором случае для катода, содержащего 15 ат.% Si, эрозия поверхности катода сопровождается его локальным оплавлением отдельных участков поверхности. Площадь проплавленного участка намного больше среднего размера элементов зеренной структуры материала катода. Этот факт свидетельствует о том, что его поверхность в процессе испарения нагревалась выше температуры плавления эвтектики (1330 °С).

МАКРОЧАСТИЦЫ НА ПОКРЫТИЯХ

На рис. 4. показана морфология поверхности Ti-Si-N покрытия, полученного при испарении катода, содержащего 15 ат.% Si. Растровый электронно-микроскопический снимок является плоской проекцией изображения поверхности покрытия по нормали к ней.

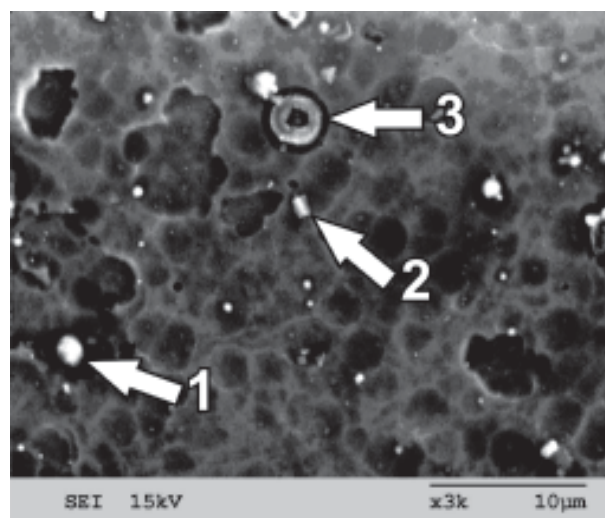


Рис. 4. Макрочастицы на поверхности Ti-Si-N покрытия (потенциал смещения – 230 В, давление азота – 0,66 Па, катод с содержанием кремния 15 ат.%).

На снимке видны только те макрочастицы, которые прилипли к растущей поверхности на завершающей стадии синтеза покрытия. Анализ изображений по форме и контрасту макрочастиц указывает на различия между ними. Можно выделить три основных типа макрочастиц: первый – светлые (сфероподобные), второй – темные (ограниченные), а также третий – темные (более крупные и сфероподобные). Они указаны стрелками на рис. 4. На поверхности покрытия преобладающим

является присутствие макрочастиц первого типа (см. рис. 4, стрелка 1). Они имеют размеры в диапазоне от десятых долей мкм до 1 мкм.

В Ti-Si-N-покрытиях, полученных при испарении катодов с содержанием 6 и 10 ат. % Si, на поверхности покрытия преимущественно обнаруживаются макрочастицы первого типа (см. рис. 4, стрелка 1).

АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА И НАНОСТРУКТУРЫ В ПОКРЫТИЯХ

Отметим, что все три типа образцов покрытий, которые подвергались исследованию, визуально обнаруживают золотистую окраску, характерную для стехиометрического нитрида титана. Из данных по рентгенофазовому анализу следует, что все образцы являются однофазными и поликристаллическими. Дифракционные линии идентифицируются кубической гранецентрированной структурой, принадлежащей к группе Fm3m (с правилом погасания $h + k = 2n; k + l = 2n; h + l = 2n$) [12]. Распределение интенсивностей основных дифракционных линий (111, 200, 220) свидетельствует о том, что они соответствуют структурному типу B1 (как для нитрида титана). Период кристаллической решетки образцов изменялся в пределах от $a = 0,424$ нм до $a = 0,426$ нм, что близко к табличному значению для массивного стехиометрического нитрида титана ($a = 0,4243$ нм). Несмотря на то, что растровая электронная микроскопия выявляет на поверхности покрытия присутствие макрочастиц, дифракционных линий от них на рентгенограммах не выявляется, что, по-видимому, связано с их малым объемным содержанием по отношению к материалу покрытия.

Средний размер областей когерентного рассеивания (ОКР) в покрытиях, определяемых из уширения дифракционных линий, составил 10 – 25 нм. ОКР тем меньше, чем больше кремния содержалось в материале катода.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ

В табл. 1 представлены результаты определения содержания кремния на участках покры-

тия, не содержащего макрочастиц, и в самих макрочастицах.

Таблица 1

| Содержание Si в материале катода, ат.% | Содержание кремния (ат.%) в покрытиях без учета азота (Si/Si + Ti) (в скобках указана процентная доля кремния в покрытиях по сравнению с его содержанием в катодах) | |
|--|--|---------------------|
| | Участки покрытия не содержащие макрочастицы | Макрочастицы |
| 6 | 0,19 ± 0,04 (3,2%) | 5,64 ± 1,96 (94,0%) |
| 10 | 0,66 ± 0,29 (5,1%) | 4,62 ± 1,75 (46,2%) |
| 15 | 4,32 ± 0,11 (28,8%) | 7,67 ± 5,29 (51,1%) |

Из данных таблицы следует, что содержание кремния в покрытиях, определенное методом микрорентгеноспектрального анализа, значительно меньше, чем его содержание в материале испаряемых катодов. На участках покрытия, не содержащего макрочастицы, доля сохранившегося кремния по сравнению с его содержанием в материале катода увеличивается от 3,2% до 28,8%, а в каплях наоборот уменьшается от 94,0% до 51,1% при переходе от катода с 6 ат. % кремния к катоду с 15 ат.% кремния. Отметим, что содержание кремния было определено только в макрочастицах первого типа (см. рис. 4, стрелка 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез нитридных покрытий при указанных режимах вакуумно-дугового осаждения с применением титан-кремниевых катодов происходит с образованием фазы, близкой по параметрам к наноструктурному нитриду титана, легированному кремнием. Поэтому все полученные Ti-Si-N покрытия являются метастабильными пересыщенными твердыми растворами кремния в кубической гранецентрированной фазе нитрида титана. Увеличение содержания кремния в покрытиях способствует дополнительному диспергированию зеренной структуры по сравнению с нелегированными наноструктурными покрытиями нитрида титана. Эти результаты уже описаны в литературе [13].

Процесс синтеза таких покрытий имеет одну особенность. Обращает на себя внимание, во-первых, низкое содержание кремния

в покрытиях и макрочастицах в сравнении с его концентрацией в материале катода (см. табл. 1), т.е. имеет место эффект невоспроизводимости состава материала катода в материале покрытия и макрочастицах. Во-вторых, следует обратить внимание на то, что содержание кремния в макрочастицах больше, чем в покрытиях.

Обнаруженный нами эффект невоспроизводимости состава макрочастиц по отношению к составу материала катода (см. табл. 1) в литературе не описывался и не обсуждался. Невоспроизводимость состава в покрытиях по отношению к материалу катода (см. табл. 1) была обнаружена ранее [8], но в литературе также не обсуждалась.

По нашему мнению, в отношении покрытий такой эффект может быть обусловлен тремя факторами. Первый из них может быть связан с заметным рассеянием частиц кремнийсодержащей плазмы при введении в нее азота. Второй фактор – распыление атомов относительно легкого кремния с поверхности растущего покрытия более тяжелыми ускоренными ионами титана в результате бомбардировки. Третий фактор может быть связан с неоднородной эрозией катодным пятном вакуумной дуги двухфазного материала катода. Так как все эксперименты проведены при одинаковом давлении азота, по-видимому, основная причина этого явления в покрытиях связана с природой материала катода и эффектами распыления на растущей поверхности покрытия.

В случае же меньшего содержания кремния в макрочастицах (новое явление), по-видимому, главную роль играет природа материала катода. Низкое содержание кремния в макрочастицах может быть связано с тем, что преимущественная эрозия катодным пятном вакуумной дуги материала катода происходит по зернам твердого раствора кремния в титане α -Ti(Si). Размер зерен α -Ti(Si) фазы намного больше размеров ячеек катодного пятна. Ячейки катодного пятна являются местами интенсивной генерации плазменных струй с одновременной эмиссией большого числа жидких макрочастиц в межэлектродное пространство [2]. Часть потока таких макро-

частиц попадает на растущую поверхность покрытия в процессе осаждения и замуровывается в его объем. Некоторые из этих макрочастиц прилипают к поверхности покрытия и выявляются на растровых электронно-микроскопических снимках как частицы первого типа (см. рис. 4, стрелка 1). Таким образом, состав макрочастиц первого типа отражает концентрацию кремния в зернах α -Ti(Si) фазы приповерхностного слоя материала катода в процессе эмиссии макрочастиц.

Очевидным также является и то, что состав плазменных струй по содержанию кремния будет отражать его концентрацию в твердом растворе кремния в титане α -Ti(Si) именно в этом состоянии. Содержание кремния в плазменной струе также выше, чем в материале покрытия. Снижение его концентрации обусловлено дополнительным распылением кремния, осаждаемого на растущую поверхность покрытия. Этот фактор, по-видимому, ответственен за более низкое содержание кремния в покрытиях в сравнении с его содержанием в макрочастицах.

Другим важным параметром, влияющим на содержание кремния в покрытиях и макрочастицах, является предельная концентрация кремния α -Ti(Si) фазе, достигнутая к моменту генерации плазменных струй и эмиссии макрочастиц. Эта предельная концентрация зависит от температуры поверхности катода. Низкая теплопроводность материала катода приводит к проявлению других новых эффектов. Во-первых, к локальному перегреву поверхностного слоя материала катода вплоть до температуры плавления эвтектики (1330°C) и выше. Во-вторых, нагрев поверхности катода приводит к дополнительному насыщению кремнием зерен α -Ti(Si) фазы (максимум растворимости кремния в титане, который может быть достигнут при эвтектической концентрации, составляет 13,7 ат.%). Это происходит, в первую очередь, в результате растворения мелких частиц фазы силицида кремния Ti_5Si_3 , который присутствует в зернах α -Ti(Si) фазы. На рис. 1б и 1в фаза силицида кремния обнаруживается в виде локальных пластинчатых и глобулярных включений, а также в виде сетки, окаймляющей

зерна твердого раствора α -Ti(Si) фазы в катодах, содержащих 6 и 10 ат.% Si. При испарении катодов с содержанием 6 и 10 ат.% Si концентрация кремния в макрочастицах должна быть близка к его концентрации в α -Ti(Si) фазе, которая подвергается нагреву при контакте с силицидной фазой в соответствии с диаграммой состояния [14].

В случае катода, содержащего 15 ат.% Si, в процессе нагрева имеет место более заметный рост концентрации кремния в покрытии. Из-за локального оплавления поверхности материала катода зерна α -Ti(Si) фазы насыщаются кремнием до более высокой концентрации. Поэтому и в макрочастицах обнаруживается повышенная концентрация кремния.

В отношении макрочастиц второго и третьего типа (см. рис. 4, стрелки 2 и 3) в настоящий момент трудно высказать какие-либо предположения без проведения дополнительных исследований. Можно лишь предположить, что это – фрагменты силицидной фазы, механизм уноса которых из материала катода на данный момент неясен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном исследовании Ti-Si-N покрытия синтезировали на подложках из нержавеющей стали и медной фольги из прямого плазменного потока методом вакуумно-дугового осаждения с использованием спеченных порошковых титан-кремниевых катодов. Полученные наноструктурные Ti-Si-N покрытия являются метастабильными пересыщенными твердыми растворами кремния в кубической фазе нитрида титана. Вакуумно-дуговому испарению подвергались двухфазные спеченные порошковые TiSi катоды, которые состояли из твердого раствора замещения кремния в титане α -Ti(Si) и силицида титана Ti_5Si_3 . Обнаружено, что концентрация кремния в синтезируемых Ti-Si-N покрытиях и макрочастицах значительно ниже содержания кремния в TiSi катодах. Этот эффект связан с неоднородной эрозией катодным пятном вакуумной дуги материала катода. Интенсивная генерация плазменных струй и эмиссия макрочастиц происходят преимущественно на зернах α -Ti(Si) фазы. Введение кремния в титан при содержании 15 ат.% Si существенно изменяет параметры эмитируемых из катода макрочастиц по элементному составу и морфологии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-08-00349-а и 08-08-99139-р_офи)

ЛИТЕРАТУРА

1. Veprek Stan. The search for novel, superhard materials//J. Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – Vol. 17, № 5. – P. 2401-2420.
2. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
3. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings//Surface and coatings technology. – 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
4. Choi J.B., Cho K., Lee M.H., Kim K.H.. Effects of Si content and free Si on oxidation behavior of Ti-Si-N coating layers//Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 447-448. – P. 365-370.
5. Rebouta L., Tavares C.J., Aimo R., Wang Z., Pischow K., Alves E., Rojas T.C., Odriozola J.A. Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering//Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 133-134. – P. 234-239.
6. Procházka J., Karvánková P., Veprek-Hejman M.G.J., Veprek S. Conditions required for achieving superhardness of ≥ 45 GPa in nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites//Materials Science and Engineering A. – 2004. – Vol. 384. – P. 102-116.
7. Прибытков Г.А., Коржов В.В., Гурских А.В. и др. Спеченные порошковые катоды для вакуумно-дугового и магнетронного синтеза наноструктурных покрытий//Вакуумные нанотехнологии и оборудование. Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2006. – Т. 1. – С. 239-242.
8. Sheng-Min Yang, Yin-Yu Chang, Da-Yung Wang et al. Mechanical properties of nanostructured Ti-Si-N films synthesized by cathodic arc evaporation//Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 440. – P. 357-379.
9. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 212 с.
10. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. Изд./ Под ред.

- Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
11. Месяц Г.А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга. – М.: Наука, 2000. – 424 с.
 12. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
 13. Flink A., Larsson T., Sjolen J. et al. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti, Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability//Surface and Coatings Technology. 2005. – Vol. 200. – P. 1535-1542.
 14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: т. 3, кн. 2/Под общ. Ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. – 448 с.

**ВАКУУМНО-ДУГОВЕ ОСАДЖЕННЯ
НАНОСТРУКТУРНИХ Ti-Si-N
ПОКРИТТІВ З БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ
ПЛАЗМИ**

**В.М. Шулаєв, А.А. Андрєєв, В.О. Столбовий,
Г.А. Прибитков, А.В. Гурських,
Е.Н. Коростелева, В.В. Коржова**

Представлені результати експериментів із синтезу Ti-Si-N покриттів при їх осадженні з багатокомпонентної плазми вакуумно-дугового розряду на підкладку з нержавіючої сталі й мідної фольги. Отримані наноструктурні Ti-Si-N покриття є метастабільними пересиченими твердими розчинами кремнію в кубічній фазі нітриду титану. Вакуумно-дуговому випаруванню піддавалися спечені порошкові TiSi катоди. Матеріал двох-фазового катода складався із твердого розчину заміщення кремнію в титані α -Ti(Si) і силіциду титану Ti_5Si_3 . Виявлено, що концентрація кремнію в синтезованих Ti-Si-N покриттях і емітованих макрочастинках значно нижче змісту кремнію в TiSi катодах. Цей ефект пов'язаний з неоднорідною ерозією катодної плями вакуумної дуги матеріалу катода. Інтенсивна генерація плазмових струменів і емісія макрочасток відбуваються головним чином на зернах α -Ti(Si) фази.

**VACUUM-ARC DEPOSITION OF
NANOSTRUCTURE Ti-Si-N COATINGS
FROM MULTI-COMPONENT PLASMA**

**V.M. Shulayev, A.A. Andreev, V.A. Stolbovov,
G.A. Pribytkov, A.V. Gurskikh,
E.N. Korostylyova, V.V. Korzhova**

Presented are results of experiments on synthesis Ti-Si-N coatings deposited from multi-component vacuum-arc plasma at substrates of stainless steel and copper foils. Obtained nano-structure Ti-Si-N films are meta-stable oversaturated solution of silicon within cubic phase of titanium nitride. The sintered powder TiSi cathodes were subjected to vacuum-arc evaporation. Two-phase cathode was consisted of Si substitution solution within titanium α -Ti(Si) and titanium silicide Ti_5Si_3 . It has been found that silicon concentration within synthesized Ti-Si-N coatings and emitted macro-particles is significantly less than silicon concentration in TiSi cathodes. This effect is due to non-uniform erosion of cathode material with cathode spot of vacuum arc. The intensive generation of plasma streams and macro-particles emission occurs presumably on the α -Ti(Si) – phase grains.