

СВЕРХТВЕРДЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ В ННЦ ХФТИ

В.М. Шулаев, А.А. Андреев

Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”

Украина

Поступила в редакцию 09.06.2008

ННЦ ХФТИ сохраняет традиции лидерства в разработке вакуумно-дуговых технологий и оборудования. Разработаны и успешно используются планарные испарители, обеспечивающие высокую производительность и равномерность покрытий на больших поверхностях, создан двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд, на базе которого разработаны технологии азотирования стальных изделий и последующего нанесения покрытий в едином технологическом процессе. В последние годы успешно разрабатываются сверхтвёрдые наноструктурные покрытия на основе нитридов переходных металлов, в том числе TiN, TiN-CrN, TiSiN, осаждаемые в диапазоне температуры подложки от 100 до 500 °С с твердостью 40 ÷ 68 ГПа.

ВВЕДЕНИЕ

В 1964 году в ХФТИ АН УССР был освоен вакуумный дуговой разряд с холодным катодом, в течение трех лет разработаны испарители, а в 1970 году вакуумно-дуговым способом впервые были получены покрытия нитрида молибдена с микротвердостью 32 ÷ 36 ГПа и алмазоподобного углерода [1]. Это были первые наноструктурные покрытия, хотя тогда такого понятия еще не существовало.

В 1974 году на двух харьковских заводах начали работать установки “Булат-2” – первые прототипы промышленных вакуумно-дуговых установок.

Применение покрытий из нитрида молибдена, а затем и нитрида титана увеличили стойкость режущих инструментов из быстрорежущей стали в 5 ÷ 6 раз, что позволило сократить их объемы почти в два раза, увеличить производительность станочного оборудования на 30%.

В 1977 году была разработана вакуумно-дуговая установка “Булат-3” и передана в серийное производство заводам отрасли (Министерство среднего машиностроения). Рабочая конструкторская документация на эту установку была передана во Всесоюзный научно-исследовательский институт электро-термического оборудования (ВНИИЭТО, г. Москва) и переработана в другие типоисполнения для серийного производства на заводах Министерства электротехнической

промышленности с обозначением ИЭТ-8. Затем, в 1985 г. в ННЦ ХФТИ создана новая установка “Булат-6”, документация на которую также была передана во ВНИИЭТО и на ее базе разработаны установки ННВ 6.6-И1 и ННВ 6.6-И4 [1]. Эти установки серийно производились на Киевском заводе станков-автоматов и заводе “Двигатель” (г. Таллинн) (“Булат-3”, “Булат-6”), а также на Саратовском и Новосибирском заводах электро-термического оборудования (ИЭТ-8, ННВ 6.6 И-1, ННВ 6.6-И4).

Произведена большая серия упомянутых установок, которыми были оснащены многие как специализированные инструментальные заводы, так и инструментальные участки предприятий машиностроения. Самый большой успех выпал на долю инструментальной промышленности. По сути, промышленность получила упрочняющие наноструктурные покрытия нитрида титана с красивым золотистым оттенком, а сам процесс вакуумно-дугового осаждения стал одной из первых в мире индустриальных нанотехнологий. Высокие физико-механические свойства и адгезия новых покрытий, высокая производительность процесса привлекли внимание промышленности.

Таким образом, рабочая конструкторская документация на вакуумно-дуговые установки “Булат-3” и “Булат-6” стала основой для поставки на серийное промышленное производство вакуумно-дуговых установок, состав-

вивших основу парка этого оборудования к сегодняшнему дню на заводах государств бывшего СССР.

Поэтому блок-схемы вакуумно-дуговых установок аналогичны и стали уже классическими. Любые их дальнейшие модификации не изменили качественных характеристик процесса вакуумно-дугового осаждения покрытий.

СЕРИЙНАЯ ВАКУУМНО-ДУГОВАЯ УСТАНОВКА “БУЛАТ-6”

В качестве примера кратко опишем блок-схему и конструктивные особенности наиболее распространенной в настоящее время установки “Булат-6”.

Блок-схема установки “Булат-6” приведена на рис. 1. Установка состоит из вакуумной камеры, стойки управления, высоковольтного выпрямителя и трех источников питания дуговых испарителей.

Вакуумная камера представляет собой цилиндрический сосуд с внутренним диаметром 500 мм и длиной 500 мм. Ось камеры расположена горизонтально. На обоих торцах камеры имеются крышки с фланцами в центре, на которых закреплены вакуумно-дуговые испарители. На верхней части камеры имеется патрубок, на котором также установлен испаритель. В нижней части камеры расположен аналогичный патрубок с фланцем, где закреплено поворотное устройство, на котором располагается подложкодержатель. Поворотное устройство электрически изолировано от вакуумной камеры и выдерживает напряжение более 3 кВ. Его механизм обеспечивает скорость вращения 8 об/мин. Камера снабжена откачным агрегатом с паромасляным и механическим вакуумными насосами.

Вакуумно-дуговой испаритель (источник плазмы) состоит из двух основных частей.

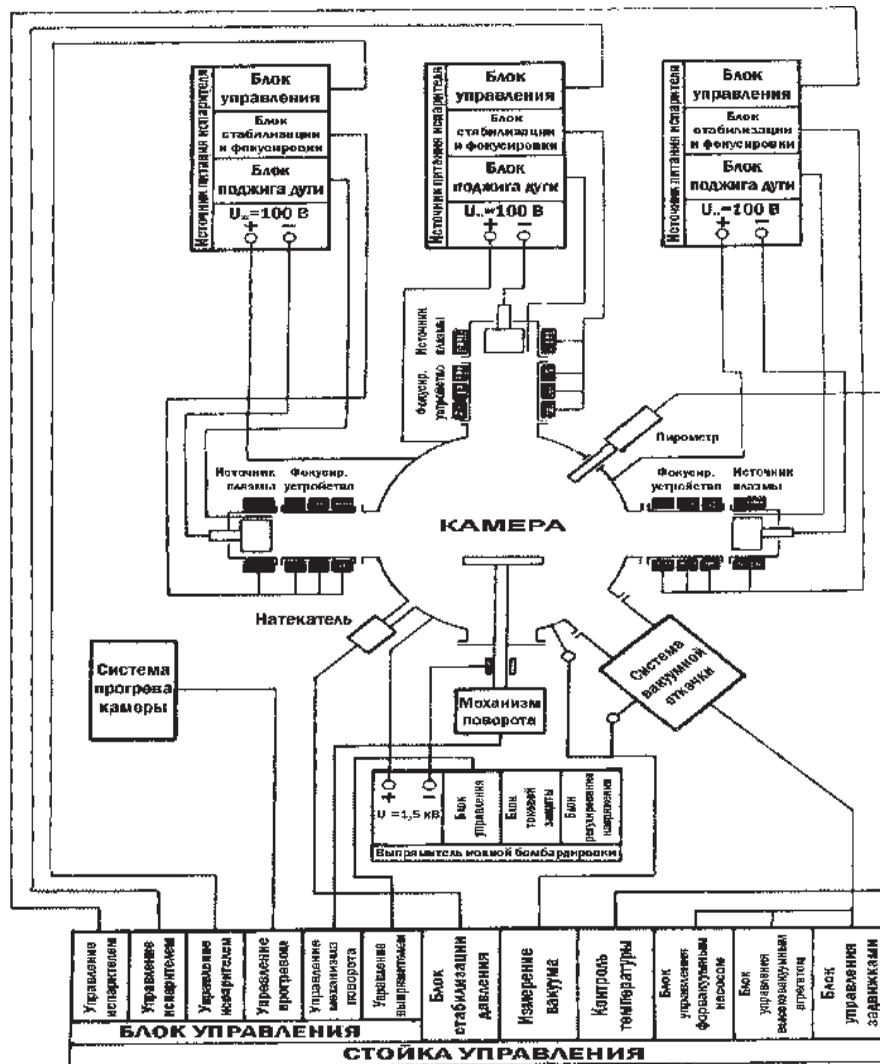


Рис. 1. Блок-схема установки “Булат-6”.

Первая – катодная, которая содержит испаряемый катод с магнитной системой удержания катодного пятна на испаряемой поверхности катода и устройством поджигания дугового разряда. Вторая – анодная, представляющая собой патрубков с магнитными катушками для фокусировки плазменного потока [1 – 3].

Катодная часть может использоваться в качестве самостоятельного испарителя без анодной части, в таком случае анодом служит корпус вакуумной камеры. В таком режиме скорость осаждения покрытий в центре камеры увеличивается примерно в полтора-два раза.

Высоковольтный выпрямитель обеспечивает напряжение от 0,1 до 1,7 кВ со ступенчатой регулировкой по 5 диапазонам и плавной регулировкой внутри каждого диапазона. Максимальный ток выпрямителя 15 А.

Источники питания дуговых испарителей обеспечивают плавную регулировку тока от 90 до 150 А и напряжение холостого хода 100 В.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

АЗОТИРОВАНИЕ В ДУГОВОМ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ

Однако разработанные вакуумно-дуговые технологии обладали определенными недостатками. В частности, из-за относительно высокой температуры синтеза твердых керамических покрытий (около 500 °С) способ их нанесения был пригоден только для изделий из твердых сплавов и быстрорежущих сталей.

Дальнейшим развитием вакуумно-дугового оборудования и технологий было разделение вакуумно-дугового разряда на две части: газо-металлическую и газовую, т.е. создание двухступенчатого вакуумно-дугового разряда [2]. Другими словами, вакуумно-дуговой испаритель был использован в качестве мощного эмиттера электронов для создания сильного газового дугового разряда низкого давления. Плазма такого разряда может быть использована для ионной очистки, нагрева изделий, распыления мишеней с целью получения покрытий.

Это позволило создать новые высокопроизводительные технологии азотирования изделий в газовом дуговом разряде низкого давления.

Предложена новая модель азотирования железа, в соответствии с которой этот процесс зависит только от концентрации атомарного азота и температуры подложки, то есть азотирование имеет место при бомбардировке как ионами, так и электронами. Показано, что скорость азотирования одинакова в обоих случаях. Бомбардировка ионами или электронами является только удобным инструментом для обеспечения необходимой температуры подложки.

Азотированные слои, полученные с помощью двухступенчатого разряда, имеют значительно меньшее содержание нитридов железа, чем полученные ионным азотированием в тлеющем разряде. Метод позволяет получить покрытия, которые не содержат нитриды железа, а только твердый раствор азота в нем, что очень важно при последующем нанесении покрытий.

Разработаны технологии азотирования стальных изделий в вакуумно-дуговом двухступенчатом разряде низкого давления как с электронной, так и с ионной бомбардировкой. Твердость азотированных слоев в обоих случаях составляет 11 ÷ 14 ГПа. При электронной бомбардировке в отличие от ионной шероховатость поверхности не увеличивается, что дает возможность дальнейшего нанесения покрытий, т.е. осуществить дуплексное модифицирование поверхностей изделий, заключающееся в последовательных операциях азотирования и нанесения покрытий в едином технологическом процессе [4, 5].

МНОГОСЛОЙНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Эффективным способом управления размером кристаллитов в направлении роста покрытия оказался способ получения многослойных двухфазных наноструктур [6]. Многослойное строение в покрытиях получают периодическим осаждением индивидуальных тонких слоев заданной толщины двух различных тугоплавких соединений. При

этом в структуре наноматериала увеличивается доля межфазных поверхностей раздела относительно общего объема границ раздела, которые существенно влияют на свойства многослойного покрытия [7]. Границы зерен являются препятствиями на пути распространения дислокаций и трещин, что и предполагает повышение твердости вакуумно-дуговых покрытий. Получаемые вакуумно-дуговым осаждением покрытия являются сильно неравновесными. В процессе хранения и эксплуатации они непрерывно релаксируют к более равновесному состоянию. По-видимому, сохранение двухфазной структуры и стабильность межфазных границ и будут определять эксплуатационные свойства таких покрытий.

Представляет большой научный и практический интерес получение и исследование такого рода покрытий.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ Ti-Si-N ПОКРЫТИЯ

Одним из видов износостойких покрытий, также представляющих большой интерес для машиностроения, являются наноструктурные покрытия на основе нитридов титана и кремния из-за их высокой твердости и термостойкости. При нагревании на их поверхности выделяется пленка SiO_2 , которая служит барьером для дальнейшего проникновения кислорода в покрытие и таким образом допускает повышение его температуры на воздухе до температуры $800\text{ }^\circ\text{C}$ [8]. Кроме того, на металлорежущих инструментах при температурах более $700\text{ }^\circ\text{C}$, обычно возникающих в процессе резания, эта пленка препятствует адгезионному взаимодействию покрытия с обрабатываемым материалом, обеспечивая снижение износа, усилий резания и температуры в зоне резания. Уменьшению износа также способствует сверхвысокая твердость и увеличенное сопротивление пластической деформации покрытий до 45 ГПа и отношение H^3/E^2 до $0,527\text{ ГПа}$ [9].

ПОКРЫТИЯ, ОСАЖДАЕМЫЕ С ПЛАЗМЕННОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ

Очередным шагом в развитии вакуумно-дуговых технологий является осаждение покры-

тий с плазменной ионной имплантацией в процессе нанесения (Plasma-based ion implantation and deposition или РВИ&D) [10, 11].

Согласно этой технологии обрабатываемый объект погружается в плазму. На него подается импульсный отрицательный потенциал. В этом случае обрабатываемое изделие становится как бы частью некоего источника ионов в более общем смысле. Здесь ускорение ионов происходит в динамическом самоорганизующемся пограничном слое, который формируется вокруг поверхности мишени под импульсным отрицательным потенциалом.

К настоящему времени для этого метода появились и другие названия. Такой процесс плазменной имплантации известен на сегодняшний день под целым рядом аббревиатур. Отметим лишь некоторые наиболее распространенные варианты из них. Например, “plasma immersion ion implantation (PII или PI³)”, “plasma ion plating (PIP)”, “plasma immersion ion implantation and deposition (PIID)”, “IonClad”, “plasma doping (PLAD)”, “plasma ion immersion processing (PIIP)” и другие. Некоторые из этих названий являются синонимичными, другие подчеркивают некоторые аспекты, например, физические или коммерческие, связанные с продвижением торговых марок.

Метод плазменной ионной имплантации при осаждении реализуется при следующей типичной электрической схеме приложения к подложке постоянного отрицательного по-

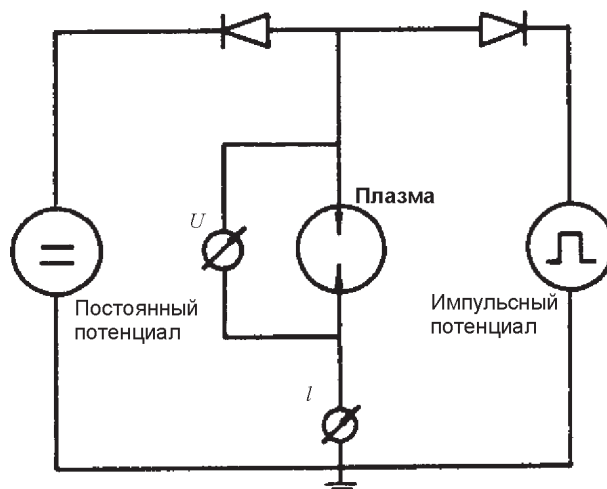


Рис. 2. Электрическая схема включения постоянного отрицательного потенциала и отрицательного импульсного потенциала с изменяемой частотой и амплитудой.

тенциала и однополярного отрицательного импульсного потенциала с изменяемой частотой и амплитудой (рис. 2) [12].

На рис. 3. показана типичная временная зависимость комбинированного потенциала [13]. Потенциал обрабатываемого объекта является суперпозицией постоянного отрицательного потенциала и отрицательного импульсного потенциала.

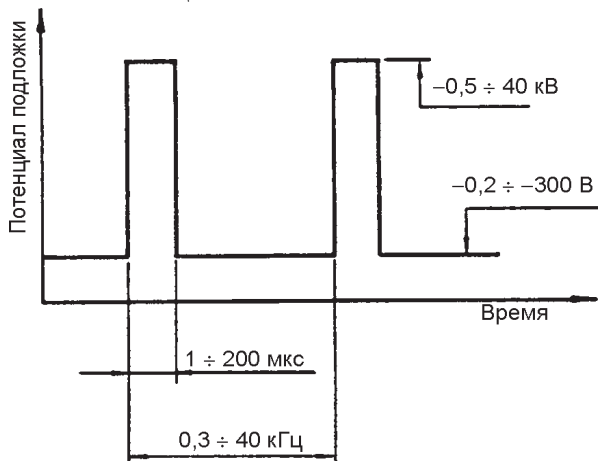


Рис. 3. Типичная временная зависимость суперпозиции постоянного и импульсного потенциалов.

Первым и пока самым главным достижением новой технологии стало существенное снижение температуры синтеза TiN покрытий до $100 - 150$ °С. Благодаря этому стало возможным наносить покрытия нитрида титана на все типы конструкционных и инструментальных сталей, включая и те марки, которые имеют низкие температуры отпуска [14].

Метод PVI&D обеспечивает самую высокую из всех ныне известных PVD способов осаждения адгезию. Высокая адгезия обеспечивается за счет формирования тонкого переходного слоя между подложкой и поверхностью инструмента [15], а не промежуточного слоя, как было ранее.

Новый метод позволяет эффективно управлять в покрытиях величиной сжимающих напряжений в условиях низкотемпературного синтеза. Ионная имплантация даже при относительно небольших энергиях ($0,5 - 5$ кэВ) может эффективно использоваться для уменьшения внутренних напряжений, которые находятся в зависимости от произведения амплитуды импульсов на частоту их следования [16]. Увеличивая значение этого произведения можно уменьшить внутренние напряжения в покрытиях TiN до уровня 1 ГПа. В част-

ности, при подаче, в процессе осаждения покрытия постоянного отрицательного смещения 75 В и отрицательных импульсов амплитудой 5 кВ длительностью $1 \div 3$ мкс и частотой следования $1 \div 2$ кГц получены TiN покрытия с микротвердостью 21 ГПа и внутренними напряжениями $0,9 \div 2,9$ ГПа.

Для увеличения износостойкости изделий важной характеристикой покрытия является его твердость. Анализ процессов, происходящих в покрытии при ионной имплантации в процессе его осаждения, указывает на возможность получения сверхтвердых TiN покрытий при температурах подложки около 100 °С.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ УСТАНОВКИ “БУЛАТ-6”

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Для разработки новых технологий синтеза вакуумно-дуговых покрытий необходимо проведение полного цикла лабораторных исследований. Для этих целей подходящей оказалась установка “Булат-6”, которая подверглась соответствующей модернизации и стала лабораторным макетом, а также прототипом для проектирования установки нового поколения.

Для этого были разработаны генератор импульсного напряжения с регулируемыми амплитудой импульсов, их длительностью и частотой следования, а также электронная система управления, обеспечивающая осаждение

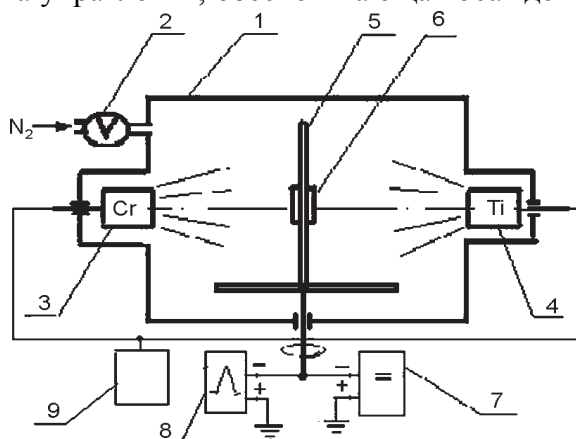


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для нанесения многослойных двухфазных наноструктурных покрытий TiN-CrN. 1 – вакуумная камера; 2 – система автоматического поддержания давления азота; 3 – испаритель хрома; 4 – испаритель титана; 5 – подложкодержатель; 6 – подложка; 7 – источник постоянного напряжения; 8 – генератор импульсов; 9 – программирующее устройство.

многослойных покрытий с регулируемыми периодами слоев. Блок-схема модернизированной установки представлена на рис. 4.

Ключевым компонентом для осуществления модернизации является генератор импульсного напряжения. Основные параметры для разработки импульсного генератора взяты, главным образом, из литературных данных. При этом для осуществления метода РВП&D в установке “Булат-6” был разработан, изготовлен и применен генератор высоковольтных импульсов.

ГЕНЕРАТОР ИМПУЛЬСОВ

Структурная схема генератора импульсов представлена на рис. 5 [17].

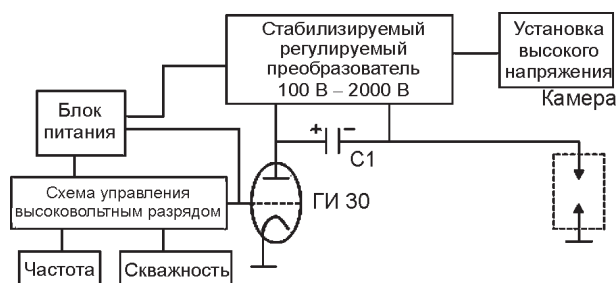


Рис. 5. Структурная схема высоковольтного импульсного генератора.

Схема высоковольтного импульсного генератора включает в себя стабилизированный регулируемый преобразователь 100 В в 2000 В, схему управления высоковольтным разрядом, высоковольтный триод ГИ-30 и блок питания.

Прибор формирует отрицательные импульсы напряжения амплитудой от 300 В до 2000 В длительностью от 1 мкс до 500 мкс скважностью 10 – 500. Максимальный выходной ток – 2 А при напряжении 2000 В и скважности 20.

ШИМ (широтно-импульсный) контроллер работает в двухтактном режиме на частоте 38 кГц, вырабатывая импульсы регулируемой длительности от 10 мкс до 10 мс, что обеспечивает регулировку высокого напряжения от 300 В до 2000 В. ШИМ-контроллер предназначен для управления выходным каскадом генератора, собранном по двухтактной схеме на мощных полевых транзисторах. Выходная мощность каскада составляет 200 Вт. Для получения крутых фронтов импульсов управления полевыми транзисторами служит соот-

ветствующая микросхема. Нагрузкой полевых транзисторов является повышающий трансформатор на ферритовом сердечнике с коэффициентом трансформации 5 и четырьмя повышающими обмотками. Выходное напряжение каждой обмотки выпрямляется мостовой схемой на быстрых диодах. За счет последовательного включения выпрямителей выходное напряжение достигает 2000 В и заряжает рабочий конденсатор С1. Выпрямленное напряжение с понижающей обмотки ШИ подаётся на компаратор ШИМ-контроллера для стабилизации заданного высокого напряжения. При разряде рабочего конденсатора на подложку происходит короткое замыкание в выходной цепи генератора. Для исключения влияния короткого замыкания на выходной каскад преобразователя служит секционированный высоковольтный дроссель и конденсатор (на схеме не показаны).

Схема управления разрядом собрана на новых микросхемах. В данном случае ШИМ-контроллер работает как генератор импульсов регулируемой частоты и скважности. Для согласования схемы управления с высоковольтным триодом ГИ-30 служит полевой транзистор. В исходном состоянии полевой транзистор открыт, что приводит к запиранию высоковольтного триода ГИ-30 и рабочий конденсатор С1, подключенный минусом к камере, а плюсом к аноду триода оказывается оторванным от общего провода (земли). При поступлении управляющего импульса на сетку триода плюс конденсатора С1 оказывается приложенным к земле, при этом происходит разряд отрицательно заряженной обкладки конденсатора на подложку камеры. Рабочая частота стабилизированного преобразователя минимум в четыре раза превышает частоту импульсов, подаваемых на подложку, а постоянная времени зарядной и разрядной цепей конденсатора С1 выбрана таким образом, что при максимальной длительности и минимальной частоте управляющих импульсов накопленная энергия конденсатора уменьшается не более, чем на 1%, что обеспечивает прямоугольную форму и плоскую вершину высоковольтных импульсов на всех режимах работы.

Блок питания вырабатывает стабилизированное напряжение 12 В для питания схемы управления высоковольтным разрядом и ШИМ-контроллера высоковольтного преобразователя, нестабилизированное напряжение 100 В для питания высоковольтной части прибора и минус 60 В для выбора рабочей точки высоковольтного триода ГИ-30.

СИСТЕМА АВТОМАТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ (САУН-1)

Система предназначена для автоматического управления работой двух испарителей и двигателя поворотного устройства (см. рис. 4).

Для нанесения многослойного покрытия подложки 6 располагают на пластине 5 из нержавеющей стали размером 400×400 мм, откачивают камеру до высокого вакуума, устанавливают параметры согласно условиям эксперимента и включают систему управления. Она автоматически включает оба испарителя, выдерживает заданное время осаждения в пределах от 5 до 999 секунд, отключает испарители, поворачивает пластину с подложками на 180°, снова включает испарители и таким образом продолжается процесс в течение времени, необходимого для достижения заданной толщины многослойного покрытия. Система снабжена счетчиком пар слоев осажденного покрытия. Таким образом реально имеется возможность получать слои толщиной от 1 ÷ 2 нм до 400 нм. Большие размеры пластины на подложкодержателе препятствуют взаимному проникновению частиц металлов на противоположные подложки и обеспечивают четкие границы между слоями.

В этой системе предусмотрено при необходимости поочередное включение испарителей, а также непрерывная работа одного из них и прерывистая второго испарителя.

ВАКУУМНО-ДУГОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ TiN ПОКРЫТИЙ С ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Покрытия TiN были нанесены с использованием модернизированной вакуумно-дуговой

установки “Булат-6” [17 – 22]. В процессе осаждения покрытий на подложку подавали отрицательные импульсы потенциала с амплитудой 2000 В, длительностью 10 мксек и частотой $1 \div 7$ кГц, а также постоянный потенциал – 5 (плавающий)... – 500 В.

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

Автоматическое микроиндентирование проводили с помощью индентора “Микрон-Гамма” с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 20 г с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 с, а также записью диаграмм нагружения и разгрузки в координатах $F-h$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пользуясь диаграммой автоматического индентирования определены величины твердости и уровень сопротивления пластической деформации полученных покрытий.

Обычные TiN покрытия показали нанотвердость $25 \div 27$ ГПа при модуле упругости $E = 320$ ГПа. Величина отношения H/E^* составила $0,089 \div 0,1$; а $H^3/E^{*2} - 0,197 \div 0,27$.

Покрытия, осажденные с ионной имплантацией, показали твердость $40 \div 68$ ГПа при модуле упругости 410 ÷ 470 ГПа. Соответственно, соотношение H/E^* достигало 0,145; а $H^3/E^{*2} - 1,15$.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий, полученных как при подаче импульсов, так и без них показали наличие только одной фазы нитрида титана с ГЦК решеткой. У обоих типов образцов имело место увеличение периода кристаллической решетки по сравнению с массивным нитридом титана (0,424 нм) и значительное уширение дифракционных линий (в 7 – 9 раз шире, чем для массивного TiN). Необходимо отметить, что параметры решетки, рассчитанные для разных направлений ориентации, различаются по величине.

Анализ интенсивности дифракционных линий указывает на наличие аксиальной текстуры преимущественно {200} при низких значениях постоянного смещения (10 ÷ 20 В). По мере увеличения постоянного смещения

уменьшается интенсивность линий $\{200\}$, увеличивается $\{220\}$ и $\{111\}$, а при значениях более 200 В присутствуют только линии $\{111\}$ и $\{222\}$. Оценка размеров кристаллитов из ширины рентгеновских линий дает средние значения 15 – 30 нм.

Температура подложки зависела от уровня постоянного смещения и составляла $105 \div 145$ °С при “плавающем” потенциале и смещении 20 В и с увеличением смещения увеличивалась до $270 \div 350$ °С при $200 \div 230$ В.

При этом не отмечается заметной связи между температурой подложки и физико-механическими характеристиками покрытий (твердостью, отношениями H/E^* и H^3/E^2).

Морфология поверхности покрытий как осажденных при постоянном смещении 230В (обычный режим осаждения), так и осажденных при воздействии высоковольтных импульсов и таком же постоянном потенциале также одинакова. Поверхность осаждения ячеистая с размерами ячеек $0,5 \div 3$ мкм (рис. 6).

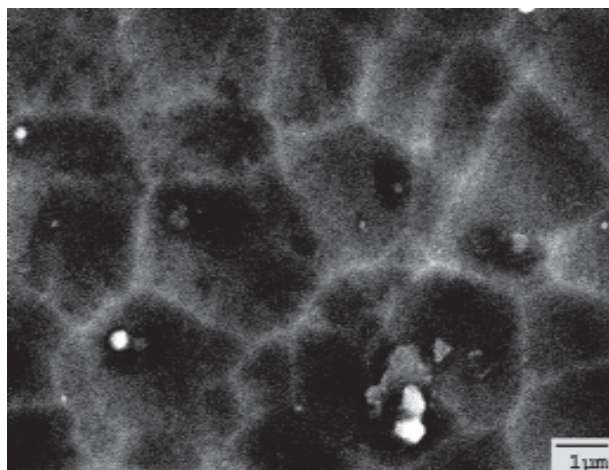


Рис. 6. Морфология поверхности сверхтвердого TiN покрытия. Потенциал подложки 230 В, амплитуда импульсы – 2 кВ, твердость 56 ГПа.

Фрактограммы изломов и характер распределения частиц капельной фазы на поверхности покрытий приведены на рис. 7 и 8. В стандартных покрытиях как на поверхности, так и в объеме имеются включения округлых частиц капельной фазы. При приложении высоковольтного импульсного напряжения морфология частиц капельной фазы иная. Они на поверхности имеют конусообразную форму, а в объеме покрытия частицы капельной фазы не обнаруживаются (рис. 8).

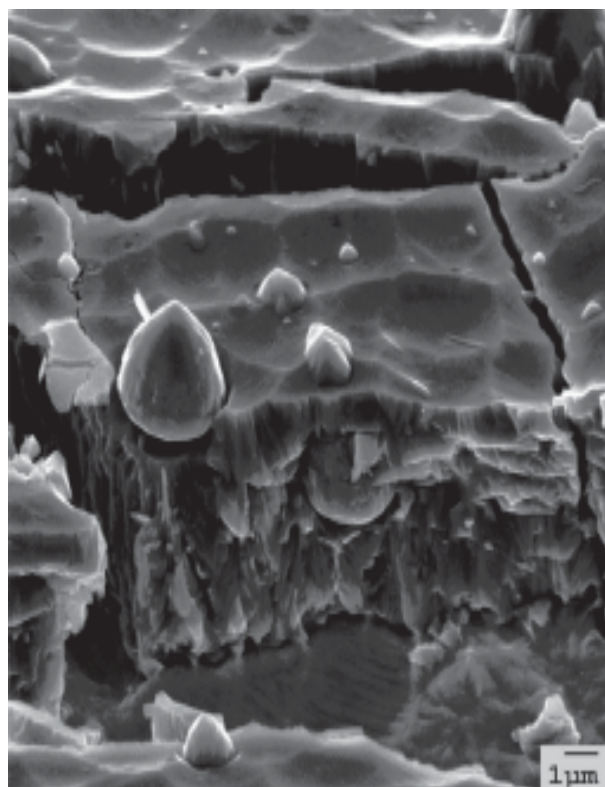


Рис. 7. Фрактограмма излома стандартных TiN покрытий (постоянный отрицательный потенциал подложки 230 В, давление азота 0,665 Па, ток дуги 80 А).

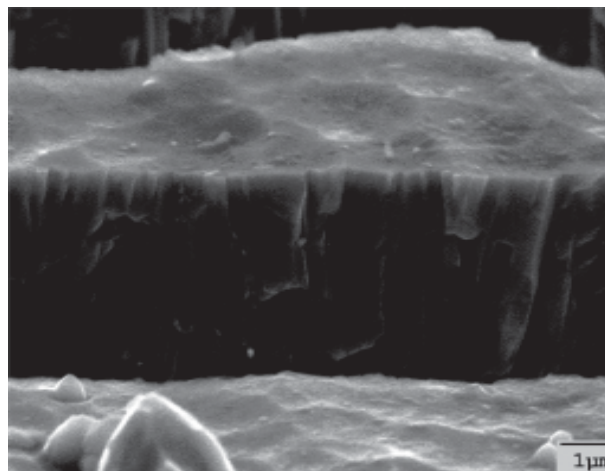


Рис. 8. Фрактограмма излома сверхтвердых TiN покрытий. Постоянный отрицательный потенциал подложки 230 В, давление азота 0,665 Па, ток дуги 80 А; амплитуда импульсов 2 кВ, частота следования 7 кГц.

Приведенные параметры полученных покрытий можно объяснить следующим образом. При бомбардировке осаждающегося покрытия высокоэнергетичными ионами область, подверженная воздействию налетающего иона, определяется его энергией и называется температурным пиком. Столкновения ионов с поверхностью материала аналитически исследованы Марксом в предположении

анизотропной среды. [23]. Температурный пик определялся как полусферическая область с температурой 5000 °С. Маркс обнаружил, что время необходимое для диссипации энергии по всей пленке, или время жизни пика, пропорционально квадрату его радиуса. По мере того, как растет энергия столкновения, а вместе с ней радиус температурного пика, увеличивается и время необходимое для охлаждения области столкновения до исходной температуры. Если температурный пик держится достаточно долго, то это дает время необходимое для существенных атомных перемещений и релаксаций, соответствующих локальному отжигу.

Таким образом, высокоэнергетичные столкновения, порождающие температурные пики со временем жизни, большим времени релаксации напряжений обрабатываемого материала, являются весьма эффективным спо-

остаются на этом уровне при потенциалах до 100 В, а затем при дальнейшем увеличении потенциала постепенно снижаются [25]. По-этому при малых потенциалах смещения ориентация кристаллитов {200}, а при больших потенциалах {111} (табл. 1).

При хранении при комнатной температуре в течение 3-х месяцев или после отжига в вакууме при температуре 700 °С в течение 2 часов твердость покрытий снижалась на 10 – 30%, при этом твердость оставалась на уровне 38 ÷ 42 ГПа, (табл. 2) в то время, как обычные TiN покрытия (без имплантации), имеют твердость около 25 ГПа, которая после отжига не изменяется.

Таким образом, можно считать, что сверхвысокая твердость полученных покрытий имеет две составляющие: а) твердость, определяемая искажениями кристаллической

Таблица 1

Условия осаждения и характеристики сверхтвердых покрытий TiN

H , ГПа	E , ГПа	T , °С	$U_{П^*}$ В	$U_{И^*}$ В	$J_{отж}$	a , нм
50	310	140	20	2000	{111} – 0,15 {200} – 1,00	$a_{111} = 0,43100$ $a_{200} = 0,42644$
44	419	155	40	2000	{111} – 0,95 {200} – 1,00 {220} – 0,22	$a_{111} = 0,42835$ $a_{200} = 0,42539$
52 ÷ 53	420	270	230	2000	{111} – 1,00	$a_{111} = 0,42692$
36 ÷ 42	410	105	Пл. 5	2000	{111} – 1,00 {200} – 0,89 {220} – 0,20	$a_{111} = 0,42558$ $a_{200} = 0,42550$ $a_{220} = 0,42590$

Таблица 2

Характеристики сверхтвердых покрытий TiN до и после отжига

№ п/п	$H_{П^*}$ ГПа	$E_{П^*}$ ГПа	H/E^*	$U_{П^*}$ В	$T_{отж}$ °С	H^2/E^2 , ГПа
1	59	442	0,132	20 2000	140	1,14
1 (отжиг)	38,5	425	0,091	– –	–	0,31
2	52	447	0,117	70 2000	170	0,78
2 (отжиг)	38	450	0,086	– –	–	0,30
3	54	430	0,131	230 2000	270	0,85
3 (отжиг)	41	445	0,092	– –	–	0,38
4	48	440	0,131	230 2000	270	0,57
4 (отжиг)	42	450	0,093	– –	–	0,38

собом снять внутренние напряжения во время процесса осаждения [24]. При этом осаждаются плотные мелкозернистые покрытия с минимальными внутренними напряжениями. В промежутках между импульсами покрытие подвергается бомбардировке ионов с энергиями, определяемыми, в основном, потенциалом смещения, поскольку начальная энергия ионов титана при давлениях азота 0,665 Па составляет около 10 ÷ 15 эВ и они однозарядные [2].

Поэтому при “плавающем” потенциале (несколько Вольт) внутренние напряжения в покрытии минимальны. При энергиях бомбардирующих ионов до 20 ÷ 30 В в покрытии создаются относительно небольшие внутренние напряжения (до 2 ГПа), однако уже при смещении 40 В они могут достигать 5 ГПа,

решетки за счет ионной бомбардировки и б) твердость, связанная с измельчением зеренной структуры покрытия. Первая составляю-

щая уменьшается при выдерживании в комнатных условиях или при отжиге из-за релаксации внутренних напряжений, вторая остается неизменной, поскольку структура не меняется.

Зависимость твердости от давления азота для покрытий, полученных на подложках из быстрорежущей стали Р6М5 (HRC 64) вакуумно-дуговым методом при постоянном потенциале подложки 230 В, и при совмещении этого потенциала с высоковольтными импульсами представлена на рис. 9. Имеет место появление двух пиков твердости как при первом, так и при втором режимах. При осаждении с имплантацией твердость покрытий изменяется в диапазоне величин 40 ÷ 69 ГПа. Пики твердости при осаждении покрытий с имплантацией смещены в область более низких давлений азота, чем в первом случае [22].

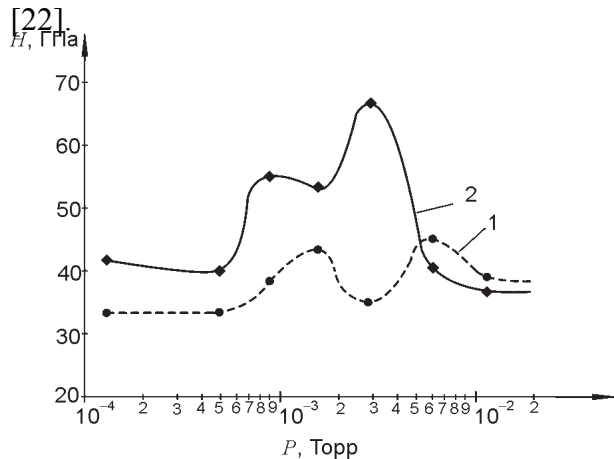


Рис. 9. Твердость TiN покрытий, полученных при различных давлениях азота: 1 – вакуумно-дуговое осаждение с постоянным потенциалом 230 В, приложенным к подложке; 2 – плазменная ионная имплантация и осаждение при подаче на подложку высоковольтных импульсов.

Прирост твердости покрытий, полученных осаждением с ионной имплантацией, по-видимому, связан, в первую очередь, с измельчением зеренной структуры покрытий (правило Холла-Петча). Нельзя исключать фактор сжимающих внутренних напряжений, всегда имеющих место в покрытиях, осаждаемых при низких температурах подложки в условиях имплантации.

Обнаруженные пики твердости 56 и 69 ГПа связаны с проявлением эффекта гигантского прироста твердости по отношению к максимальной твердости образцов из массивного нитрида титана (~ 25 ГПа). Появление этих пиков твердости нельзя объяснить явлениями диспергирования структуры и возникновения напряжения сжатия. Их природа связана, по-видимому, с влиянием нового фактора. Вероятнее всего, мы имеем дело с новым состоянием нитрида титана, никогда не реализуемого другими способами синтеза. Режим синтеза этих покрытий в открытой системе находится в области, крайне далекой от равновесия. Поэтому может образовываться наноструктурная фаза нитрида титана с другими параметрами межатомного взаимодействия в покрытиях, подвергаемых ионной имплантации в процессе осаждения в очень узкой области давлений азота. По-видимому, в этих очень узких диапазонах давлений азота в плазме возможно возникновение неких стационарных состояний, приводящих к синтезу метастабильного фазового состояния TiN покрытий в режиме самоорганизации. Таким образом, импульсная плазма является не только источником вещества и энергии, но и при определенных условиях она проявляет себя как мощнейший структуризатор вещества. В данном случае способствует возникновению двух метастабильных состояний нитридной фазы при изменении концентрации азота в межэлектродном плазменном промежутке.

Возникновение подобных эффектов возможно и при традиционном вакуумно-дуговом осаждении при включенном к подложке постоянном потенциале смещения. Это предположение согласуется с появлением пиков с твердостью 40 и 41 ГПа. При нагреве или естественном старении образцов снижение твердости свидетельствует о распаде этих метастабильных состояний.

МНОГОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА И ХРОМА

Известно, что вакуумно-дуговые многослойные двухфазные наноструктурные покрытия TiN-CrN по твердости и износостойкости существенно превышают монослойные TiN и

CrN [26]. При периоде слоев 0,5 мкм твердость покрытия составляет 29 ГПа, что значительно больше твердости нитрида хрома ($18 \div 20$ ГПа). Соответственно, и износостойкость таких покрытий в несколько раз выше. Поэтому покрытия этой системы представляют несомненный практический интерес. Однако нитриды TiN и CrN являются полностью взаиморастворимыми [27]. Нагрев такой многослойной двухфазной системы приводит к интенсивному диффузионному перемешиванию, выравниванию концентрации хрома и титана по толщине покрытия и образованию кубического твердого раствора (Ti, Cr)N [28]

Отсутствие естественного расслоения в этой двухфазной системе актуализирует задачу выяснения пределов устойчивости метастабильной многослойной двухфазной наноструктуры TiN-CrN в первую очередь в процессе синтеза покрытий. В процессе получения растущая поверхность покрытия подвергается мощному радиационно-термическому воздействию. Экспериментальная информация о пределах устойчивости этой двухфазной системы в зависимости от толщины индивидуальных нанослоев в литературе отсутствует. По этому поводу высказывались лишь некоторые предположения [6].

Поэтому представляет интерес определение минимально допустимой толщины индивидуальных нанослоев, обеспечивающих стабильность многослойной двухфазной наноструктуры TiN-CrN в процессе вакуумно-дугового осаждения и ее высокую твердость.

Многослойные двухфазные наноструктурные покрытия TiN-CrN наносили в модернизированной вакуумно-дуговой установке "Булат-6" (см. рис. 4).

Нанослой монослоя нитрида титана представляют собой фазу внедрения TiN с периодом кристаллической решетки $a = 0,4279$ нм, что превышает соответствующие значения для порошкового образца стехиометрического состава. Монослой нитрида хрома также представляет фазу внедрения CrN с периодом кристаллической решетки $a = 0,4195$ нм. Этот период решетки также превышает справочные значения периода кристаллической решетки

нитрида хрома стехиометрического состава [29].

В области существования двухфазного состояния многослойные наноструктурные покрытия TiN-CrN обладают высокой твердостью. Измеренная твердость покрытий с периодом 8,7 нм, осажденных в диапазоне давлений $0,133 \div 0,665$ Па составляет $H_j = 40 \div 42$ ГПа. Твердость оказалась слабо чувствительной к изменению давления азота в процессе осаждения покрытий. Однако к изменению давления оказался очень чувствительным модуль нормальной упругости (модуль Юнга). С ростом давления в указанном диапазоне модуль Юнга изменяется от 365 до 450 ГПа.

Анализ интенсивности дифракционных линий от фазы TiN позволил установить, что экспериментально наблюдаемое соотношение интенсивности существенно отличается от теоретического, что может свидетельствовать о наличии аксиальной текстуры [111] по нормали к поверхности осаждения во всех нанослоях фазы TiN. Наблюдаемая интенсивность дифракционных линий от фазы CrN почти на порядок ниже. Сравнивались дифракционные максимумы для межплоскостного расстояния (111). Это обстоятельство может быть связано с целым рядом факторов, основными из которых, по-видимому, могут быть меньшее содержание фазы CrN, отсутствие в нанослоях CrN аксиальной текстуры. Интегральная ширина дифракционной линии очень велика. Она в 2 – 3 раза превосходит ширину линий для соответствующих дифракционных максимумов для монослойного текстурированного покрытия TiN. Для фазы CrN такое сопоставление затруднительно из-за слабой интенсивности дифракционных линий. Анализ интенсивности дифракционных линий может свидетельствовать о том, что с уменьшением толщины нанослоев фаза CrN в силу меньшей термодинамической устойчивости под воздействием ионной бомбардировки и локального разогрева растворяется в нитриде титана с образованием твердого раствора (Ti, Cr)N.

На это же указывает исследование структуры и фазового состава тонких пленок толщиной около 50 нм, полученных последо-

вательным осаждением еще более тонких нанослоев TiN и CrN на подложки из NaCl. В этом случае толщина нанослойной пары TiN-CrN не превышала 5 нм. По данным электронного дифракционного анализа какая-либо двухфазность не проявлялась. Из электронограмм следовало, что при такой толщине нанослоев в процессе осаждения образовывалась кубическая фаза твердого раствора (Ti, Cr)N со структурным типом кристаллической решетки NaCl, как и в случае монокристалла титана [30].

На рис. 10 представлена общая фразтограмма поверхности покрытия, содержащая 345 пар слоев TiN-CrN. Образец подвергнут разрушению на изгиб с высокой скоростью

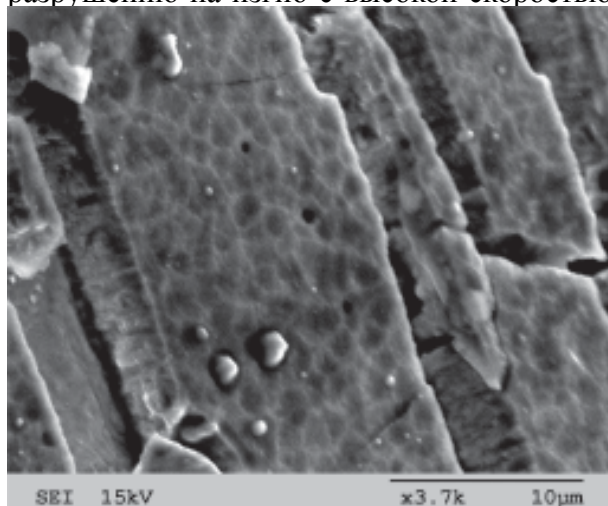


Рис. 10. Общая фразтограмма поверхности разрушенного многослойного покрытия TiN-CrN, которое синтезировано при $U_{\text{н}} = 230$ В, $P_{\text{н}} = 0,665$ Па, $T_{\text{н}} = 250$ °С.

На рис. 10 хорошо видны магистральные трещины хрупкого разрушения. Покрытие разрушилось на отдельные фрагменты, которые удерживаются силами адгезии на пластически деформированной подложке. Из анализа растровых электронно-микроскопических изображений следует, что в процессе осаждения покрытий из прямого плазменного потока к поверхности растущего покрытия прилипают и удерживаются нано- и микрочастицы, которые эмитируются из катодного пятна титанового и хромового катода. Однако при используемых технологических параметрах осаждения объемное содержание этих

частиц, замурованных в покрытие, мало по отношению к общему объему покрытия.

Этот факт подтверждается качественным рентгенофазовым анализом. На дифрактограммах не выявлялись дифракционные линии от чистого титана и хрома. Поэтому синтезируемые многослойные покрытия по данным рентгенофазового анализа можно считать двухфазными, содержащими только нитриды титана и хрома, которые и определяют свойства покрытия, во всем исследованном диапазоне давлений азота.

СВЕРХТВЕРДЫЕ Ti-Si-N ПОКРЫТИЯ

Покрытия Ti-Si-N были нанесены с использованием модернизированной вакуумно-дуговой установки “Булат-6”. Испаряемый материал катода – спеченный порошковый композит титана с кремнием. Порошковый катод изготовлен в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН, в лаборатории порошковой металлургии и твердых сплавов. Для изготовления композиционного катода использовали смесь из элементарных порошков титана (<160 мкм) и кремния (<50 мкм) с содержанием кремния 10 ат. % (6,1 вес. %). Спрессованная заготовка катода спекалась в вакууме при температуре 1250 °С [30].

Пользуясь диаграммой автоматического индентирования были определены величины твердости, модуля упругости и уровень сопротивления пластическому деформированию (табл. 3). Характеристики Ti-Si-N покрытий (давление азота 0,66 Па, потенциал подложки – 230 В)

Образец	Содержание Si в катоде (ат.%)	H , ГПа	E , ГПа	H/E
1	6	32	300	0,106
2	10	43	460	0,093
3	15	47,7	360	0,13

Из табл. 3 видно, что при использовании катода с 6 ат.% Si покрытие имеет достаточно высокую твердость и что по мере увеличения содержания кремния в катоде их твердость возрастает.

Рентгеноструктурный анализ этих образцов показал, что покрытие, осажденное при испарении катода с 15 ат. % Si, содержит фазу TiN с преимущественной ориентацией относительно поверхности медной фольги (200). Покрытия с 10 ат. % и 6 ат. % также состоят из фазы TiN, но с преимущественной ориентацией (111).

Морфология покрытий ячеистая, что выз-

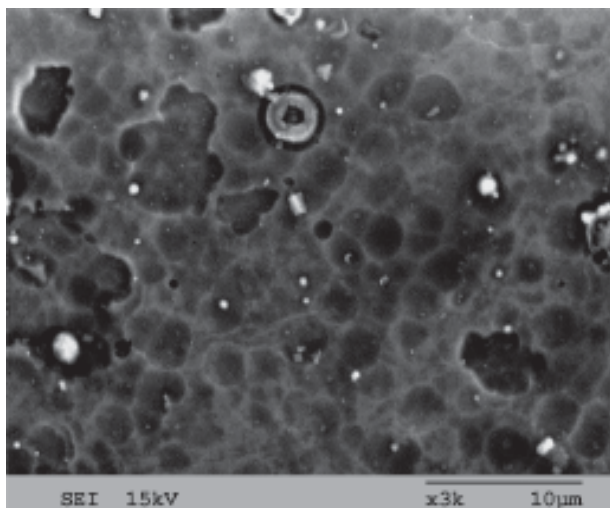


Рис. 11. Морфология поверхности Ti-Si-N покрытий (потенциал подложки – 230 В, давление азота 0,66 Па).

Покрытия вне зависимости от количества кремния в катоде содержат капли испаряемого материала как на поверхности, так и внутри (рис. 12).

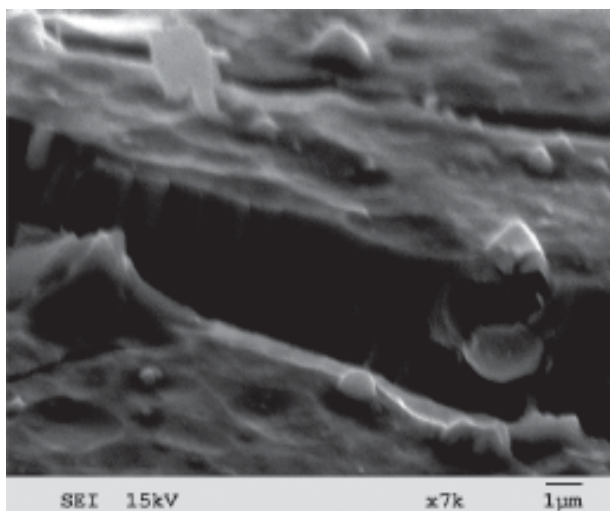


Рис. 12. Фрактограмма излома покрытия Ti-Si-N. (катод 10 ат. % Si, потенциал подложки – 230 В, давление азота 0,66 Па, твердость 47,7 ГПа).

Капли на поверхности покрытия бывают сферические или неправильной (параллелепипеды, овальные и др) формы. Капли внутри покрытия вытянутые по нормали к поверхности, почти цилиндрические, с конусообразными верхними концами. Вытянутая форма вызвана большими сжимающими напряжениями в покрытии, а конусная – распылением капель бомбардировкой ионами титана, кремния и азота. Причем острия конусов обращены в сторону плазменного потока.

Структура покрытий столбчатая.

Количество макрочастиц, замурованных в объем покрытия, уменьшается с увеличением приложенного к подложке отрицательного потенциала смещения [31].

Они становятся все более острыми с увеличением приложенного к подложке отрица-

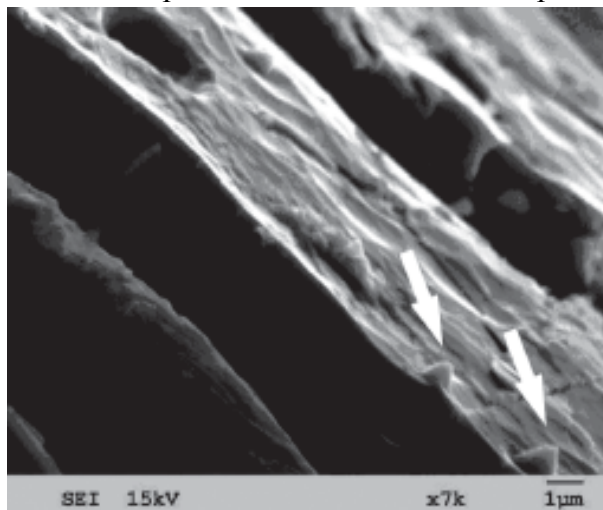


Рис. 13. Фрактограмма излома Ti-Si-N покрытия. Катод 10 ат.% Si, $U_{\text{п}}$ – 230 В.

Вокруг основания такого острия образуется кольцевая канавка, которая имеет более темный контраст на электронно-микроскопических изображениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ННЦ ХФТИ сохраняет традиции лидерства в разработке вакуумно-дуговых технологий и оборудования.

После создания различных торцевых испарителей были разработаны и успешно использованы планарные испарители, обеспечи-

вающие высокую производительность и равномерность покрытий на больших поверхностях, что крайне важно, например, при нанесении износостойких покрытий на большие лопатки паровых турбин.

Дальнейшим развитием вакуумно-дугового оборудования и технологий было разделение вакуумно-дугового разряда на две части – газо-металлическую и газовую, т.е. создание двухступенчатого вакуумно-дугового разряда. В этом разряде вакуумно-дуговой испаритель был использован в качестве мощного эмиттера электронов для создания сильноточного газового дугового разряда низкого давления. Плазма такого разряда может быть использована для ионной очистки, нагрева изделий, распыления мишеней с целью получения покрытий.

Это позволило создать новые высокопроизводительные технологии азотирования изделий в газовом дуговом разряде низкого давления.

Предложена новая модель азотирования железа, в соответствии с которой этот процесс зависит только от концентрации атомарного азота и температуры подложки, то есть азотирование имеет место при бомбардировке как ионами, так и электронами. Показано, что скорость азотирования одинакова в обоих случаях, а бомбардировка ионами или электронами является только удобным инструментом для обеспечения необходимой температуры подложки.

Разработаны технологии азотирования стальных изделий в вакуумно-дуговом двухступенчатом разряде низкого давления как с электронной, так и с ионной бомбардировкой. Твердость азотированных слоев в обоих случаях составляет $11 \div 14$ ГПа. При электронной бомбардировке в отличие от ионной шероховатость поверхности не увеличивается, что дает возможность дальнейшего нанесения покрытий, т. е. осуществить дуплексное модифицирование поверхностей изделий, заключающееся в последовательных операциях азотирования и нанесения покрытий в едином технологическом процессе.

В последние годы успешно разрабатываются сверхтвердые наноструктурные покрытия на основе нитридов переходных метал-

лов, в том числе TiN, TiN-CrN, Ti-Si-N, осаждаемые в диапазоне температуры подложки от 100 до 500 °С и более, с твердостью $40 \div 68$ ГПа.

Также с учетом новых разработок и испытания их на модернизированной установке “Булат-6” создаются вакуумно-дуговые установки нового поколения, обладающие уникальными технологическими возможностями.

Работа выполнена при финансовой поддержке по программе “Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології” НАН України.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов И.И., Андреев А.А. Вакуумно-дуговые ионно-плазменные технологии покрытий в ХФТИ//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум. Чистые материалы, сверхпроводники. – 1998. – Вып. 2(3), 3(4). – С. 3-10.
2. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Монография. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
3. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М. Вакуумно-дуговые плазменные источники (испарители)//Матер. XI Межд. научно-техн. конф. “Высокие технологии в промышленности России” (Москва). – 2005. – С. 566-587.
4. Андреев А.А., Кунченко В.В., Саблев Л.П., Ступак Р.И., Шулаев В.М. Азотирование стали в плазме модифицированного вакуумно-дугового разряда//Технология машиностроения. – 2002. – № 5 – С. 27-30.
5. Андреев А.А., Кунченко В.В., Саблев Л.П., Шулаев В.М. Дуплексная обработка поверхностей стальных изделий//Технология машиностроения (Россия). – 2002. – № 3. – С. 36-38.
6. Андриевский Р.А., Анисимова И.А., Анисимов В.П. Формирование структуры и микротвердость многослойных дуговых конденсатов на основе нитридов Ti, Zr, Nb и Cr//Физика и химия обработки материалов. – 1992. – № 2. – С. 99-103.
7. Андриевский Р.А. Пленки как характерные консолидированные наноматериалы//Наноструктурное материаловедение. – 2006. – № 1. – С. 1-49.
8. 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.

9. Yang Sheng-Min, Chang Yin-Yu, Wang Da-Yung, Lin Dong-Yih, Wu WeiTe. Mechanical properties of nano-structured Ti-Si-N films synthesized by cathodic arc evaporation//Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 440. – P. 375-379.
10. Anders A. (Ed.). Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition//John Wiley & Sons, New York. – 2000. – P. 435.
11. Pelletier J., Anders A. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of Physics, Technology, and Application//IEEE Transactions on Plasma Science. – 2005. – Vol. 33, No. 6. – P. 1944-1959.
12. Olbrich W., Fessmann J., Kampschulte G., Eberink J. Improved control of TiN coating properties using cathodic arc evaporation with a pulsed bias//Surface & coatings technology. – 1991. – Vol. 49, No. 1-3. – P. 258-262.
13. Olbrich W., Kampschulte G. Superimposed pulse bias voltage used in arc and sputter technology //Surface & coatings technology.– 1993.–Vol. 59. – P. 274-280.
14. Perry A.J., Treglio J.R., Tian A.F. Low-temperature deposition of titanium nitride//Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 815-820.
15. Pelletier J., Anders A. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology and applications//IEEE Transactions on Plasma Science. – 2005. – Vol. 33, No. 6. – P. 1944-1959.
16. Bilek M.M.M., McKenzie D.R., Moeller W. Use of low energy and high frequency PBI during thin film deposition to achieve relief of intrinsic stress and microstructural changes//Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 186. – P. 21-28.
17. Шулаев В.М., Андреев А.А., Руденко В.П. Модернизация серийной установки “Булаг-6” для синтеза вакуумно-дуговых покрытий методом плазменной ионной имплантации и осаждения, а также ионного безводородного азотирования//Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи “Нанотехнологии-2008” (Харьков). – 2008. – С. 10-18.
18. Андреев А.А., Шулаев В.М., Горбань В.Ф., Столбовой В.А. Осаждение сверхтвердых вакуумно-дуговых TiN покрытий//Физическая инженерия поверхности. – 2006. – Т. 3, № 3-4. – С. 198-202.
19. Андреев А.А., Шулаев В.М., Горбань В.Ф., Столбовой В.А. Влияние давления азота при осаждении сверхтвердых TiN покрытий на их свойства//Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5, № 3-4. – С. 203-206.
20. Шулаев В.М., Горбань В.Ф., Андреев А.А., Столбовой В.А. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов//Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 94-97.
21. Шулаев В.М., Андреев А.А., Неклюдов И.М., Горбань В.Ф., Столбовой В.А. Вакуумно-дуговое осаждение наноструктурных TiN покрытий из прямого плазменного потока с ионной имплантацией//Сб. докл. 9-го Межд. научно-техн. конгресса термистов и металловедов (Харьков). – 2008, С. 11-16.
22. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.Ф. Горбань, Столбовой В.А. Получение сверхтвердых наноструктурных TiN вакуумно-дуговых покрытий методом плазменной ионной имплантации и осаждения//Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи “Нанотехнологии-2008” (Харьков). – 2008. – С. 6-9.
23. Marks N.A. Evidence for sub-picosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon//Physical Review B. – 1997. – Vol. 56. – P. 2442-2446.
24. Bilek M.M.M., McKenzie D.R., Tarant R.N., Lim S.H.M., McCulloch D.G. Plasma-based ion implantation utilising a cathodic arc plasma//Surface and Coatings Technology.– 2003. – Vol. 156. – P. 136-142.
25. Ljungcrantz H., Hultman L. and Sundgren J.-E. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films//Journal of Applied Physics. – 1995.– Vol. 78 (2). – P. 832-837.
26. Gorban' V.F., Andreev A.A., Sychov V.V., Kartmasov G.N., Nesovibatko Y.N., Taran V.S. Tribological Characteristics of Multy-Layer Ion-Plasma Coatings, Based on Chromium and Titanium Nitrides//Proc. I Intern. Congress on Radiation Physics, High Current Electronics and Modification of Materials (Tomsk). – 2000. – P. 494-496.
27. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справочник. – М.: “Металлургия”, 1988. – 319 с.
28. Андреев А.А., Шулаев В.М. Субмикрослоистые композиционные покрытия TiN-CrN на стали//Физическая инженерия поверхности.– 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 41-43.
29. Шулаев В.М., Андреев А.А., Неклюдов И.М., Горбань В.Ф., Столбовой В.А. Нанокристаллические вакуумно-дуговые многослойные покрытия на основе нитридов титана и хрома. ФП ФИП PSE, 2008, т. 6, № 1-2, vol. 6, No. 1-2

- //Сб. докл. 9-го Межд. научно-техн. конгресса термистов и металлослов (Харьков).– 2008.– С. 6-10.
30. Шулаев В.М., Андреев А.А. О стабильности структуры вакуумно-дуговых многослойных покрытий на основе нитридов титана и хрома//Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2008. – № 2. – С. 18-21.
31. 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.
32. Шулаев В.М., Андреев А.А., Столбовой В.А. Макрочастицы в Ti-Si-N покрытиях, осаждаемых из вакуумно-дуговой плазмы с ионной имплантацией//Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи “Нанотехнологии-2008” (Харьков). – 2008. – С. 19-23.

НАДТВЕРДІ НАНОСТРУКТУРНІ ПОКРИТТЯ В ННЦ ХФТІ

В.М. Шулєв, А.О. Андрєєв

ННЦ ХФТІ зберігає традиції лідерства в розробці вакуумно-дугових технологій і устаткування. Розроблені й успішно використовуються планарні випарники, що забезпечують високу продуктивність і рівномірність покриттів на великих поверхнях, створений двоступеневий вакуумно-дуговий розряд, на базі якого розроблені технології азотування сталевих виробів і наступного нанесення покриттів у єдиному технологічному процесі. В останні роки успішно розробляються надтверді наноструктурні покриття на основі нитридів перехідних металів, у тому числі TiN, TiN-CrN, Ti-Si-N, що осаджуються в діапазоні температури підкладки від 100 до 500 °С з твердістю 40 ÷ 68 ГПа.

SUPERHARD NANOSTRUCTURED COATINGS IN NSC KIPT

V.M. Shulayev, A.A. Andreev

The NSC KIPT keeps the tradition of leadership in developing of vacuum-arc technology and equipment. Planar evaporators, which provide high productivity and uniformity of the coatings on large surfaces, have been developed and successfully used; two-phase vacuum-arc discharge has been obtained; technology of steel items nitriding and following coatings deposition in a single engineering process are developed on the base of this. In recent years superhard nanostructured coatings on the base of transition metals nitrides including TiN, TiN-CrN, Ti-Si-N, which are deposited in the range of temperatures of 100 – 500 °C with the hardness of 40 ÷ 68 GPa are successfully developed.