

УДК 621.793

**ТРИВКІСТЬ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ НІТРИДОНІОБІЄВИХ
ПОКРИВІВ ЗА ДІЇ АБРАЗИВУ ТА КАВІТАЦІЇ***В. І. КОВАЛЕНКО, Л. І. МАРТИНЕНКО, В. Г. МАРИНІН**Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України*

Одержано покриття за тиску азоту у вакуумній камері $p = 4 \cdot 10^{-3} \dots 8,65 \cdot 10^{-1}$ Па, негативного потенціалу на підкладці $U = 40 \dots 200$ В, сили струму дуги 130 А. Визначено, що середні швидкості ерозії покриттів за кавітації (V_1) та абразивного зносу (V_2) мають мінімальні значення для покриттів, одержаних за фіксованих $p = 6,65 \cdot 10^{-1}$ Па та $U = 100$ В. Одержано результати з мікротвердості покриттів (H_{μ}). Встановлено взаємозв'язок між V_1 , V_2 та H_{μ} .

Ключові слова: вакуумно-дугові покриття, нітрид, ніобій, знос, абразив, ерозія, кавітація.

Властивості Nb та Nb–N тонких плівок вивчають з початку 70-их років минулого століття в зв'язку з можливістю високотемпературного переходу у надпровідний стан [1, 2]. Здебільшого детально досліджено тонкі покриття, сформовані методом реактивного катодного розпилення. При цьому насамперед вивчали умови, за яких формуються такі конденсати, зокрема, залежність температури переходу в надпровідний стан від їхньої товщини. Досліджували також вплив іонного бомбардування на електрофізичні та механічні властивості. В основному практично застосовують такі покриття в надпровідниковій електроніці. Однак, враховуючи властивості нітриду ніобію [3, 4], можна використовувати на його основі покриття для захисту низки деталей елементів обладнання, яке працює в умовах розвиненої кавітації. При цьому важливо застосувати новий метод формування покриттів, визначити швидкості їх руйнування за дії кавітації (V_1) і абразивного зносу (V_2) та встановити взаємозв'язок між ними та мікротвердістю покриття (H_{μ}).

Матеріали та методи досліджень. Покриття наносили на установці типу "Булат" [5], використовуючи для їх формування вакуумний дуговий розряд за сили струму дуги 130 А і негативного потенціалу на підкладці 60 В. Підкладки виготовляли із нержавної сталі. Тиск залишкових газів $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ Па. Під час нанесення покриттів у вакуумну камеру напускали реакційний газ азот. Покриття отримані за різних тисків, граничне значення $\sim 0,75$ Па. Товщина покриттів ~ 10 μm . Перед їх нанесенням поверхню підкладки шліфували до шорсткості $R_a \sim 0,16$ μm та очищали іонами ніобієвої плазми за подачі на підкладку негативного потенціалу 1 кВ. Температуру підкладки вимірювали термпарою, розташованою посередині на відстані 1 mm від поверхні, на яку наносили покриття. Під час очищення поверхні її температура досягала ~ 800 К, а за осадження покриттів 460...500 К. Мікротвердість покриттів вимірювали на приладі ПМТ-3 за навантаження 0,49 Н. Руйнування покриттів за дії кавітації вимірювали на установці МСВ-1 з магнетострикційним перетворювачем, електрично з'єднаним з генератором ультразвукових коливань (УЗ) і механічно з концентратором УЗ експоненціального профілю [6]. Під

час включення генератора під торцем концентратора утворювалась кавітаційна зона, в якій розміщували досліджуваний зразок на відстані 0,55 mm від торця паралельно до його поверхні. Амплітуда коливань торцевої поверхні концентратора $30 \pm 2 \mu\text{m}$, частота 20 kHz. Фіксували руйнування за ваговими втратами зразка залежно від тривалості кавітації. Точність виміру вагових втрат 0,015 mg. Тривкість до абразивного зносу визначали на установці, де реалізується зношування за схемою пластина– диск, вимірюючи вагові втрати після фіксованого часу дії абразиву. Диск виготовлений з матеріалу, у якому жорстко закріплено абразивні часточки, пластинки – зразки з покривом. Лінійна швидкість руху поверхні диска 4,38 m/s, навантаження 1,25 N, час випробувань – 0,9 ks. Морфологію поверхні під час руйнування за кавітації вивчали за допомогою оптичного мікроскопа ММР-4.

Результати досліджень. Для вивчення тривкості покривів до дії кавітації за експериментальними результатами будували кінетичні криві, які характеризують втрату маси покривів залежно від тривалості кавітації (рис. 1).

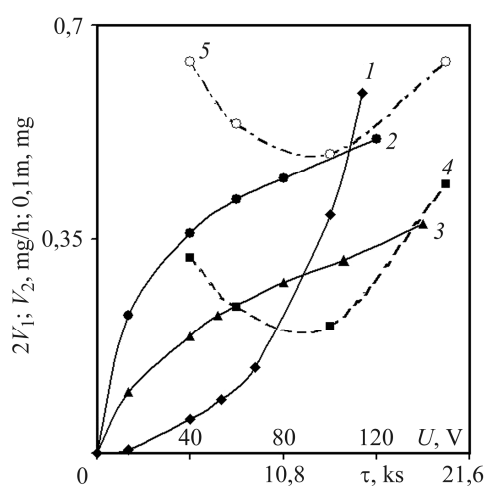


Рис. 1. Кінетичні криві руйнування Nb (1) та Nb–N (2, 3) покривів за кавітації (залежність маси m від тривалості кавітації τ), а також залежність середніх швидкостей руйнування за кавітації V_1 (4) та абразивного зносу V_2 (5) від негативного потенціалу на підкладці U . Тиск азоту $p \sim 6,65 \cdot 10^{-1}$ Pa.

Fig. 1. Kinetic curves of fracture for Nb (1) and Nb–N (2, 3) coatings under cavitation (dependence of mass (m) on cavitation action time (τ) and dependence of average fracture rates at cavitation V_1 (4) and abrasive deterioration V_2 (5) on the negative potential on a substrate U). Pressure of nitrogen $p \sim 6.65 \cdot 10^{-1}$ Pa.

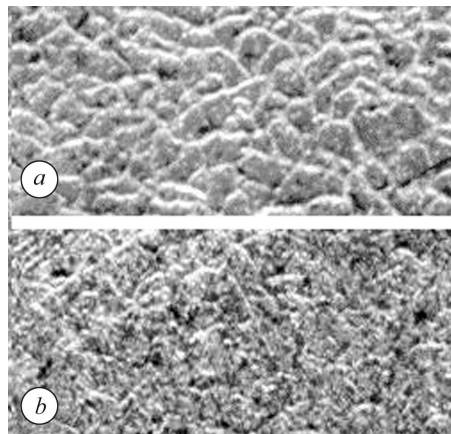
З рис. 1 видно, що для масивного зразка (крива 1) інтервал з невеликою швидкістю руйнування істотно вищий порівняно з Nb–N покривами (криві 2, 3). Кінетичні криві 2, 3 для покривів, сформованих за тисків азоту $> 0,1$ Pa, мають дві характерні ділянки. На ділянці, що відповідає часовому інтервалу до 1,8 ks, спостерігали високу швидкість руйнування, що перевищує значення, отримані для покривів, сформованих за менших тисків азоту. На ділянці з часовим інтервалом $> 1,8$ ks швидкість руйнування менша в ~ 2 рази порівняно зі значеннями на попередній ділянці. Такий вигляд кінетичних кривих характерний для руйнування малопластичних матеріалів. З огляду на різний характер кінетичних кривих для визначення міцності (тривкості) покривів до дії кавітації обчислено середні швидкості руйнування для часового інтервалу від 0 до 5,4 ks. Як бачимо (рис. 1, криві 4, 5), існує оптимальне значення U , за якого V_1 та V_2 мінімальні при фіксованому тиску азоту, що пов'язано зі зміною структури покривів у результаті зміни параметрів їх формування [5, 7]. Залежність структури покривів, зокрема від потенціалу, показана на рис. 2.

Як бачимо (рис. 2), збільшення негативного потенціалу під час формування покривів обумовлює зменшення розмірів зерен і зростання міжзеренних меж, тривкість яких впливає на стійкість покривів до навантажень. Зі збільшенням потенціалу зростає енергія іонів, які бомбардують поверхню зразка, підвищуєть-

ся густина центрів зародження покривів, рухливість поверхневих атомів, розпилення поверхні, стимулюється протікання реакцій, що і визначає різні фізико-механічні властивості покривів.

Рис. 2. Загальний вигляд поверхні покривів, отриманих за тиску азоту 0,12 Па і потенціалів на підкладці $U = -60$ В (а) та -120 В (б).

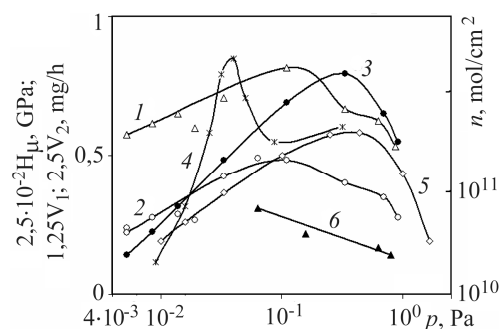
Fig. 2. The general view of coating surfaces received at nitrogen pressure 0.12 Pa in the vacuum chamber and potentials on a substrate $U = -60$ V (a) and -120 V (b).



На рис. 3 показана залежність H_μ , V_1 , V_2 від тиску азоту за фіксованого значення негативного потенціалу на підкладці для Nb–N покривів. Окрім того, для порівняння наведено залежності H_μ , кількості молекул азоту n на одиниці площі поверхні підкладки (mol/cm^2), які знаходяться в метастабільному стані з енергетичною характеристикою $A^3 \Sigma_u^+$, та знос інструменту за глибиною стирання $h(\mu)$ ріжучої крайки різця із Ti–N покривами [8] від тиску азоту.

Рис. 3. Залежність від тиску азоту H_μ (1), V_1 (2), V_2 (3) для покривів Nb–N, одержаних при $U = -60$ В, та H_μ (4), n (5), h (6) для Ti–N покривів [8].

Fig. 3. Dependence of H_μ (1), V_1 (2), V_2 (3) of Nb–N coatings received at $U = -60$ V, on nitrogen pressure and H_μ (4), n (5), h (6) for Ti–N coatings [8].



Аналіз результатів (рис. 3) показує, що характер залежності вимірюваних величин від тиску азоту для Nb–N та Ti–N подібний. Це пов'язане із подібністю фізичних процесів, які відбуваються під час вакуумно-дугового розряду в міжелектродній плазмі та на поверхні зразка під час формування покриву.

Зауважимо, що швидкість досягнення максимального значення H_μ для Ti–N покривів більша, порівняно з Nb–N покривами, через вищі значення параметрів осадження ($U = -200$ В). Максимальні значення обумовлені формуванням нижчих нітридів, зокрема, для Ti–N покривів – це Ti_2N , а для Nb–N, відповідно, Nb_2N . Зміна фазового складу для Nb–N за зростання тиску азоту відповідає діаграмі стану системи Nb–N, наведеної, наприклад, в праці [3], що фіксується в інтервалі тиску азоту від $1,3 \cdot 10^{-2}$ до $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ Па різкою зміною значень H_μ , V_1 (рис. 3, криві 1, 2) при формуванні відповідної кількості Nb_2N . На відміну від кривих 1, 2 на кривій 3 цієї особливості не спостерігали. Особливістю зміни V_2 (крива 3) зі зростанням тиску азоту є різниця в положенні максимуму порівняно з максимумами для H_μ і V_1 . Це можна пояснити дією залишкових напружень, які

впливають на зсув стовбчастих кристалітів покривів. Зі збільшенням залишкових напружень зменшуються напруження зсуву, що призводить до зростання V_2 . Логічно також припустити, що наявність молекул N_2 в метастабільному стані $A^3 \Sigma_u^+$ у вакуумно-дуговому розряді [9–11] може вплинути на ефективність хемосорбції азоту на поверхні зразка і в подальшому на його збільшення в покривах до значень більших стехіометричного складу для Nb–N.

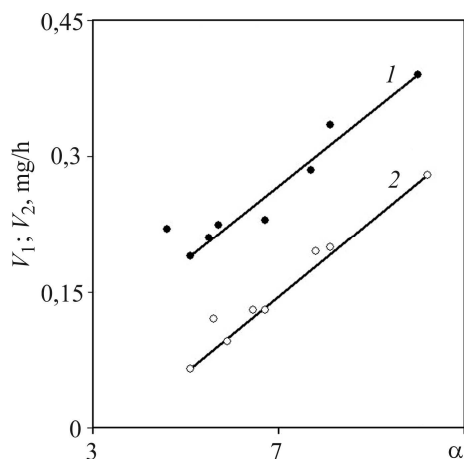


Рис. 4. Залежність середніх швидкостей руйнування покривів V_1 (1) та V_2 (2) від α .

Fig. 4. Dependence of average fracture rates for V_1 (1) and V_2 (2) coatings on α .

За одержаними значеннями для V_1 , V_2 , H_μ визначено взаємозв'язок між ними, що ілюструє рис. 4, де подано залежності V_1 , V_2 від $\alpha = (0,1 \cdot H_\mu)^2$.

Як бачимо, залежність $V_1(\alpha)$ і $V_2(\alpha)$ майже лінійна. Наближено для зміни тиску від $4 \cdot 10^{-3}$ до $1,33 \cdot 10^{-1}$ Па цю залежність можна подати співвідношенням $V_{1,2} = a_{1,2} \cdot H_\mu - b_{1,2}$, де $a_1 = 2,19 \cdot 10^{-2}$, $a_2 = 2,23 \cdot 10^{-2}$, $b_1 = 0,3$ і $b_2 = 0,46$. Залежність зносу від H_μ для Cr, Cr–N, Ti–N покривів показана, зокрема, в працях [12–14].

ВИСНОВКИ

Вакуумно-дугові покриви, які формуються із потоків ерозійної плазми ніобієвого катода за тисків азоту від $4 \cdot 10^{-3}$ до $1,33 \cdot 10^{-1}$ Па та потенціалу на підкладці -60 В, за дії кавітації та абразивних часточок руйнуються зі швидкостями, значення яких можна визначати за мікротвердістю.

РЕЗЮМЕ. Получены покрытия при давлении азота в вакуумной камере $p = 4 \cdot 10^{-3} \dots 8,65 \cdot 10^{-1}$ Па, отрицательном потенциале на подложке $U = 40 \dots 200$ В, силе тока дуги 130 А. Определено, что средние скорости эрозии покрытий при кавитации (V_1) и абразивном износе (V_2) имеют минимальные значения для покрытий, полученных при $p = 6,65 \cdot 10^{-1}$ Па и $U = -100$ В. Получены результаты по микротвердости (H_μ) покрытий. Установлена взаимосвязь между H_μ , V_1 и V_2 .

SUMMARY. Coatings at nitrogen pressure in the vacuum chamber $p = 4 \cdot 10^{-3} \dots 8,65 \cdot 10^{-1}$ Pa, negative potential on a substrate $U = 40 \dots 200$ V, force of arc current 130 A are received. It is determined, that average rates of erosion at cavitation (V_1) and abrasive deterioration (V_2) have minimal values for coatings when $p = 6,65 \cdot 10^{-1}$ Pa and $U = -100$ V. The data on coatings microhardness (H_μ) are received. The interrelation between H_μ , V_1 , V_2 is established.

1. Keskar K. S., Yamashita T., and Onodera Y. Superconducting transition temperature of r.f. sputtered NbN films // Jap. J. Appl. Phys. – 1971. – **10**, № 3. – P. 370–374.
2. Гершензон М. Е., Кошелец В. П. Исследование сверхпроводящих свойств пленок Nb и NbN, полученных методом высокочастотного катодного распыления // Журн. техн. физики. – 1980. – **50**, вып. 3. – С. 572–576.
3. Самсонов Г. В. Нитриды. – К.: Наук. думка, 1969. – 380 с.
4. Особо тугоплавкие элементы и соединения / Р. Б. Котельников, С. Н. Башлыков, З. Г. Галиакбаров, А. И. Каштанов. – М.: Металлургия, 1968. – 376 с.
5. Аксенов И. И., Аксенов Д. С., Белоус В. А. Техника осаждения вакуумно-дуговых покрытий. – Харьков: ННЦ ХФТИ НАН Украины, 2014. – 280 с.
6. Коваленко В. І., Маринін В. Г. Обладнання для дослідження ерозії покриттів при мікроударній дії // ВАНТ. Сер. Фізика радіаційних пошкоджень і радіаційне матеріалознавство. – 1998. – № 5 (71). – С. 83–89.

7. Thornton J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings // *J. Vac. Sci. and Technol.* – 1974. – **11**, № 4. – P. 666–670.
8. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.
9. Изучение состояния плазмы титановой вакуумной дуги / И. И. Демиденко, Н. С. Ломино, В. Д. Овчаренко, В. Д. Падалка, Г. Н. Полякова // *Химия высоких энергий.* – 1986. – **20**, № 6. – С. 538–540.
10. О механизме ионизации реакционного газа в вакуумно-дуговом разряде / И. И. Демиденко, Н. С. Ломино, В. Д. Овчаренко, В. Д. Падалка, Г. Н. Полякова // *Журн. техн. физики.* – 1984. – **54**, вып. 8. – С. 1534–1538.
11. Межэлектродная плазма вакуумной дуги в атмосфере азота / Н. С. Ломино, В. Д. Овчаренко, Г. Н. Полякова, А. А. Андреев, В. М. Шулаев // *Вакуумные технологии и оборудование: ISVTE-5* – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2002. – С. 202–222.
12. Структура и свойства ионно-плазменных конденсатов хрома, упрочненных карбидной составляющей / И. В. Алексенко, В. И. Коваленко, Ю. В. Лукирский, В. Г. Маринин, В. П. Подтыкан, Ю. И. Поляков, С. П. Щербак // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомное материаловедение.* – 1986. – № 2 (22). – С. 42–46.
13. Получение тугоплавких соединений методом комбинированного атомно-ионного распыления / И. В. Алексенко, Г. Н. Картмазов, В. И. Коваленко, Ю. В. Лукирский, В. Г. Маринин, Ю. И. Поляков, С. Г. Руденький, С. П. Щербак // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомное материаловедение.* – 1986. – № 2 (22). – С. 46–49.
14. Исследование эрозии покрытий из нитрида титана под воздействием кавитации и воздушно-абразивного потока / Г. Н. Картмазов, В. И. Коваленко, В. В. Кунченко, В. Г. Маринин // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* – 1998. – № 5 (71). – С. 71–73.

Одержано 28.02.2017