

ФОРМИРОВАНИЕ TiN_x ПОКРЫТИЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ ПЛАЗМЫ ПАДЕНИЕМ ПОТЕНЦИАЛА

В.В.Кунченко, И.И.Аксенов

*Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт",
г.Харьков, Украина, E-mail: belouso@kipt.kharkov.ua., тел/факс: (0572) 35-07-55*

Приведены результаты исследований свойств покрытий, полученных осаждением Ti плазмы дугового разряда низкого давления в режиме положительного анодного падения потенциала в зависимости от давления активного газа (N_2 и $N_2+C_2H_2$) и ускоряющего отрицательного потенциала подложки. Часть экспериментов посвящена изучению роли добавки ацетилена в формировании свойств получаемых покрытий. Показана перспективность практического применения получаемых таким способом покрытий.

1. ВВЕДЕНИЕ

При осаждении покрытий вакуумно-дуговым методом фазовый состав, структурное состояние, а следовательно, и свойства конденсатов изменяются в широких пределах в зависимости от давления активного газа и энергии ионов осаждаемого потока плазмы. Установлены оптимальные режимы, ставшие стандартными для данного способа и установок типа "Булат" [1-5]. Обнаружено также, что осаждение покрытий с применением дуги низкого давления в режиме с положительным анодным падением потенциала (ПАПП) характеризуется существенным снижением температуры на поверхности конденсации с одновременным повышением скорости осаждения по сравнению со "стандартными" условиями осаждения [6 - 8]. Эта особенность режима ПАПП представляет практический интерес, как один из возможных путей расширения области применения ВДМ со всеми его преимуществами на обширную категорию материалов, характеризующихся сравнительно низкими температурами деградации служебных свойств (конструкционные стали, низкотемпературные сплавы).

В настоящей работе приведены результаты исследований свойств покрытий, полученных осаждением Ti -плазмы дугового разряда низкого давления в режиме ПАПП, в зависимости от давления активного газа и ускоряющего отрицательного потенциала подложки, как основных параметров технологического процесса.

2. УСЛОВИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Покрытия получали методом вакуумно-дугового осаждения на установке типа "Булат", оснащенной источниками плазмы с магнитной фокусировкой. В качестве катода служил титан ВТ-1-0. Рабочие газы – N_2 и смесь 95 % N_2 и 5% C_2H_2 в качестве подложек использованы механически полированные образцы 20x20x2 мм из нержавеющей стали X18H10T и титанового сплава ВТ-6.

Параметры эксперимента: давление азота P_N в диапазоне от $6 \cdot 10^{-1}$ Па до 10 Па, давление смеси газов $P_{\Sigma} \cong 8$ Па; ускоряющий потенциал $U_s = 0 \dots -300$ В; ПАПП - (U_d) = 25...39 В; температура подложки T_s в

зависимости от U_s составляла 200...370 °С; ток дуги I_d регулировали в пределах 100...120 А.

Температура T_s измерялась микротермопарой и пирометром; микротвердость ($H_0,1$) – при помощи микротвердомера ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 100 Г; толщина покрытий определялась интерферометрическим методом (МИИ-4). Рентгендифрактометрические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием λ_{Cu} K α -излучения. Текстуальные характеристики рассчитывались по методу обратных полюсных фигур; макродеформации, напряжения (σ_0) определены $\sin^2\phi$ методом; микродеформации кристаллической решетки – методом анализа уширения дифракционных максимумов; количества азота (C_N) и углерода (C_C) в конденсате определялись ядерно-физическими методами [9,10]. Микротопография поверхности и микроструктура конденсатов изучены при помощи электронных (JEM-100CX, ЭМВ-100Л) и оптического (ММР-4) микроскопов.

Сравнительные эрозионные испытания покрытий проводились в условиях обдува воздушно-пылевым потоком с размером частиц кварцевого песка 0...300 мкм при скорости потока $200 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, плотности $2 \dots 3 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ и угле падения 70°. Коэффициент эрозии определяли по изменению веса образца в результате испытаний. Коэффициент относительной стойкости:

$$K_{\tau} = \xi_i / \xi_0, \text{ где } \xi_i - \text{коэффициент эрозии покрытий; } \xi_0 - \text{коэффициент эрозии материала подложки}$$

(сплав ВТ-6) без покрытия.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

3.1. Влияние давления газа

Морфология, микроструктура. Микротопография поверхности изучаемых покрытий как и полученных в стандартных условиях осаждения характеризуется ячеистой, фасеточной структурой, наличием микронеоднородностей в виде выступающих над поверхностью конусоподобных, пирамидальных образований, капель металла (Ti), лунок.

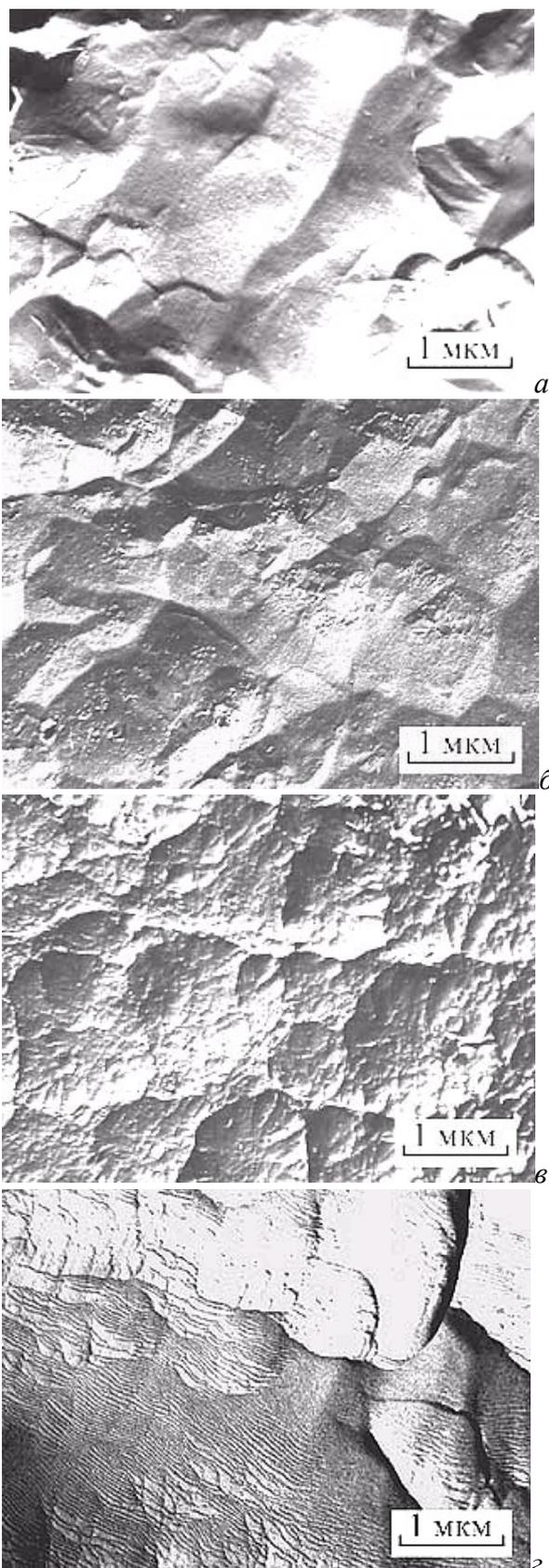


Рис.1. Микроструктура поверхности (а - в) и поперечного сечения (г) покрытий TiN_x ; $U_s = -300$ В; $P_N = 6,7 \cdot 10^{-1}$ (а), 4(б), 11(в), 8 Па(г)

Количество и размер этих элементов зависит от многих факторов – в том числе от состава и давления активного газа, энергии ионов. На поверхности покрытий наблюдается капельная фаза. Форма

капель – шарообразная, за исключением самых крупных (~10 мкм). Плотность распределения капель – неоднородна и уменьшается с повышением давления азота.

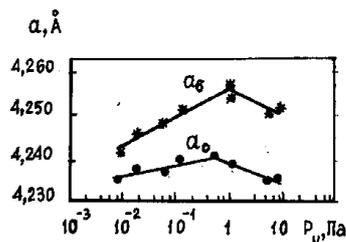


Рис.2. Зависимости от P_N параметров решетки TiN_x покрытий без учета (a_0) и с учетом (a_s) напряжений

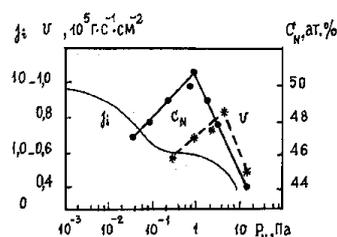


Рис.3. Влияние P_N на плотность ионного тока, концентрацию азота в покрытии и скорость конденсации

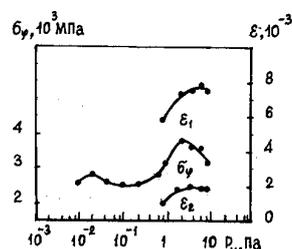


Рис.4. Зависимости от P_N макронапряжений σ_ϕ в TiN_x покрытиях и макродеформаций решетки конденсатов на нержавеющей стали (ϵ_1) и на ВТ-6 (ϵ_2)

При этом уменьшается размер ячеек и микрокристаллитов, растет микропористость (рис.1, а - в). В поперечном сечении обнаруживается микрослоистая структура (см. рис.1г).

Конденсация в смеси газов способствует развитию этой закономерности, а именно: при прочих равных условиях осаждения соответствующая микроструктура формируется при меньших давлениях активного газа (рис.1с и рис.1д).

Состав, структура, текстура, микротвердость. Основной фазой покрытий, получаемых в режимах, аналогичных "стандартным" ($U_s = -200$ В, $I_d = 110$ А, $T_s \approx 350$ °С) в диапазоне $P_N = 6 \cdot 10^{-1} \dots 10$ Па, является фаза с ГЦК-решеткой типа $VI(NaCl)$ и с параметрами, близкими к TiN_x . При конденсации в атмосфере чистого азота при $P_N = (6 \dots 8) \cdot 10^{-1}$ Па образуется TiN с параметрами $a_0 = (4,240 \pm 0,002)$ Е (рис.2), с содержанием азота $C_N =$

50 ат.% (рис.3). С увеличением P_N концентрация азота в покрытиях снижается до $C_N = 44$ ат.%, а параметр решетки до $a_0 = (4,235 \pm 0,002)$ Е. При этом возрастает зависящая от материала подложки (для нержавеющей стали в большей степени, чем для ВТ-6) деформация (ϵ_i) решетки TiN_x , обусловленная сжимающими в плоскости конденсации напряжениями (рис.4).

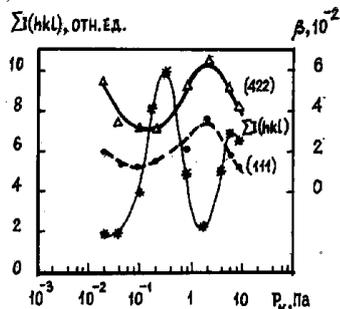


Рис.5. Зависимости от P_N интегральной интенсивности и полуширины дифракционных максимумов (hkl) TiN_x от давления N_2

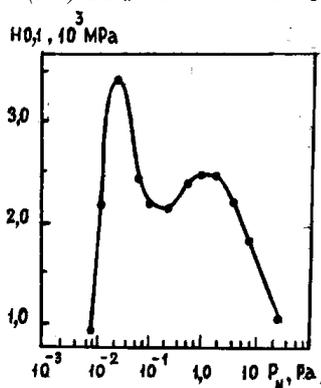


Рис.6. Зависимость микротвердости покрытий TiN_x от P_N

Наблюдается тенденция к их возрастанию с повышением P_N . В области $P_N = \sim 2 \dots 4$ Па наряду с TiN_x образуется вторая фаза, вероятно Ti_2N (на дифрактограммах фиксируется 2-3 максимума). Для таких покрытий оказывается наиболее высоким уровень микроискажений решетки TiN_x .

Об этом свидетельствуют максимальные значения уширений дифракционных отражений $\beta(hkl)$, асимметрия их под малыми углами отражения, минимальные значения суммарной интенсивности регистрируемых отражений $\Sigma I(hkl)$, как меры "кристалличности", наличие гало на дифрактограммах под углами отражения $2\theta \sim 18^\circ$, что является следствием частичной аморфизации структуры (рис.5). В этой же области давлений в плоскости конденсации формируется текстура с полюсами (110), (311). Вне указанной области P_N характерна типичная для TiN_x -покрытий текстура (111) и монофазный состав TiN_x . Покрытия с текстурой (111) имеют золотисто-желтый цвет, а с текстурой (110) – красно-коричневый.

Зависимость $H_{0,1}$ от P_N имеет немонотонный характер; максимум соответствует гетерофазному составу конденсатов, полученных при $P_N \equiv (1 \dots 3)$ Па с содержанием $C_N = 48 \dots 49$ ат.% (рис.6).

Конденсаты, осажденные при давлении смеси

$P_N = 8$ Па имеют микротвердость на уровне $\sim 25 \cdot 10^3$ МПа значений. Их состав: $C_N = 46$ ат.%, $C_c = 3$ ат.%. ГЦК-решетка – с параметром $a_0 = 4,240 \pm 0,002$ Е, что соответствует карбонитридам $Ti(N_{0,7}C_{0,2})$.

3.2. Влияние ускоряющего потенциала

Исследовались образцы, полученные при давлении активного газа 8 Па.

Морфология, микроструктура поверхности. При изменении U_s от нуля до -300 В (и соответственно T_s от ~ 200 до ~ 370 °С) значительно уменьшается количество капель. Остающиеся замурованные капли приобретают коническую форму вследствие распыления при конденсации (рис.7). Размер кристаллитов возрастает в среднем от $0,1 \dots 0,25$ до $\sim 0,5 \dots 1,0$ мкм при повышении U_s от 0 до -100 В. В углеродсодержащих покрытиях размеры микроструктурных элементов меньше, чем в покрытиях, осажденных в N_2 (см. рис.7 и 8).

Микropopы распределены не только по границам (см. рис.8в), а при $U_s = -300$ В – преимущественно по границам кристаллитов (см. рис.8г).

Состав, микротвердость. С повышением U_s наблюдается слабая тенденция к уменьшению содержания азота в покрытиях, полученных в атмосфере N_2 , и практически не изменен состав углеродсодержащих покрытий (рис.9). Скорость роста покрытий (V_k), определяемая по изменению веса конденсатов, заметно снижается при увеличении U_s от -15 до -100 В, стабилизируясь на уровне $0,95 \cdot 10^{-5}$ г·с $^{-1}$ ·см $^{-2}$ (~ 50 мкм/ч) (см. рис.9).

Для обоих видов покрытий, осажденных при $U_s \equiv -15$ В ($T_s \leq 200$ °С), рентгенографически не обнаруживаются макронапряжения ($\sigma_\varphi \equiv 0$) (рис.10), а параметры ГЦК-решетки оказываются минимальными (рис.11). При увеличении U_s возрастают, достигая максимумов при $U_s = -100$ В значения микротвердости, (см. рис.9), сжимающих напряжений (см. рис.10), параметров кристаллической решетки (см. рис.11). Их абсолютные значения для покрытий, содержащих углерод, несколько выше, чем для TiN_x .

Относительное увеличение уровня микроискажений кристаллической решетки $Ti(N_xC_y)$ в зависимости от U_s качественно прослеживается по соответствующим изменениям полуширины дифракционных максимумов $\beta(hkl)$, а "степень кристалличности" – по изменению $\Sigma I(hkl)$ (рис.12). При увеличении энергии ионов осаждаемого потока возрастают уровень микроискажений ГЦК-решетки конденсата, суммарная интенсивность отражений и макронапряжения (σ).

При конденсации в области малых энергий ионов осаждаемых потоков ($U_s = -15$ В... -100 В) и $T_s \equiv 200$ °С... 250 °С, оба вида покрытий имеют квазиизотропную структуру. С увеличением U_s до -200 В и T_s до $(250 \dots 300)$ °С формируется (111) текстура, которая при $U_s = -300$ В и $T_s = 370$ °С достигает максимальной степени совершенства для TiN_x -покрытий, а для $Ti(N_xC_y)$ формируется сильная (100) текстура.

Эрозионный износ. Результаты испытаний покрытий, полученных конденсацией в "стандартных" условиях и в режиме дуги с ПАПП, приведены на рис.13.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные закономерности в изменении свойств покрытий в зависимости от P_N и U_s могут быть обусловлены соответствующими изменениями характеристик плазмы вакуумно-дугового разряда, горящего в режиме ПАПП [7].

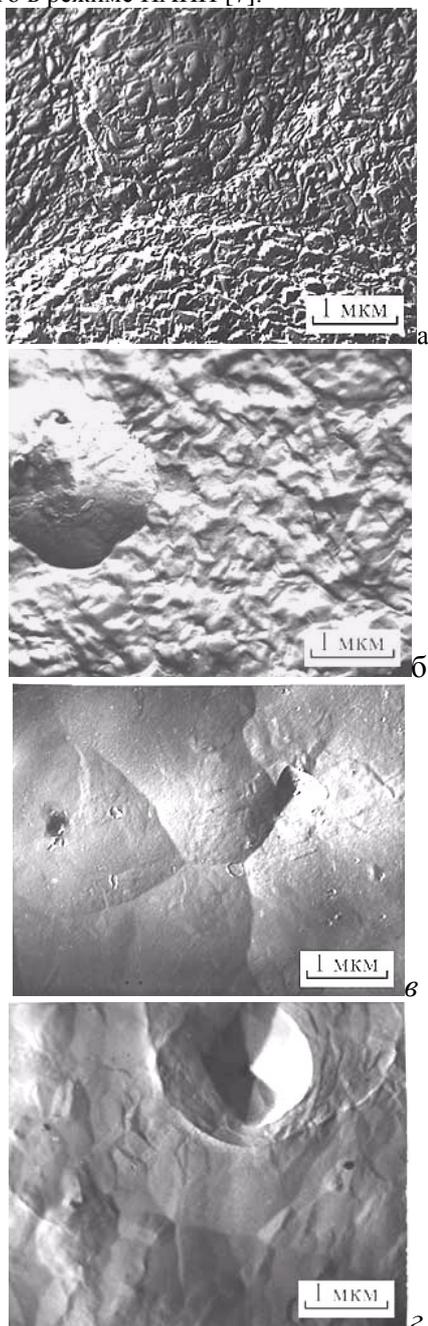


Рис.7. Микроструктура поверхности TiN_x -покрытий в зависимости от U_s . $U_s=0$ (а), -60 (б), -200 (в), $-300V$ (г)

Ранее для "стандартных" режимов осаждения установлено качественное совпадение характера зависимостей от давления азота: микротвердости (H_0 , 1), фазового состава покрытий ($U_s = -200$ В, $I_g = 100$ А, $T_s = 450$ °С, $V_k = 5$ мкм/ч) и концентрации молекулярных ионов N_2^+ в плазме ВДР [1].

На основании этого и с учетом высокой реакционной способности молекулярных ионов [12,13] сделан вывод о том, что первичным механизмом связывания азота в покрытие является процесс хемосорбции N_2^+ . При их энергии ≥ 100 эВ у поверхности осаждения эффективно происходит процесс диссоциации с последующим взаимодействием атомов N с атомами Ti и образованием соединений TiN_x .

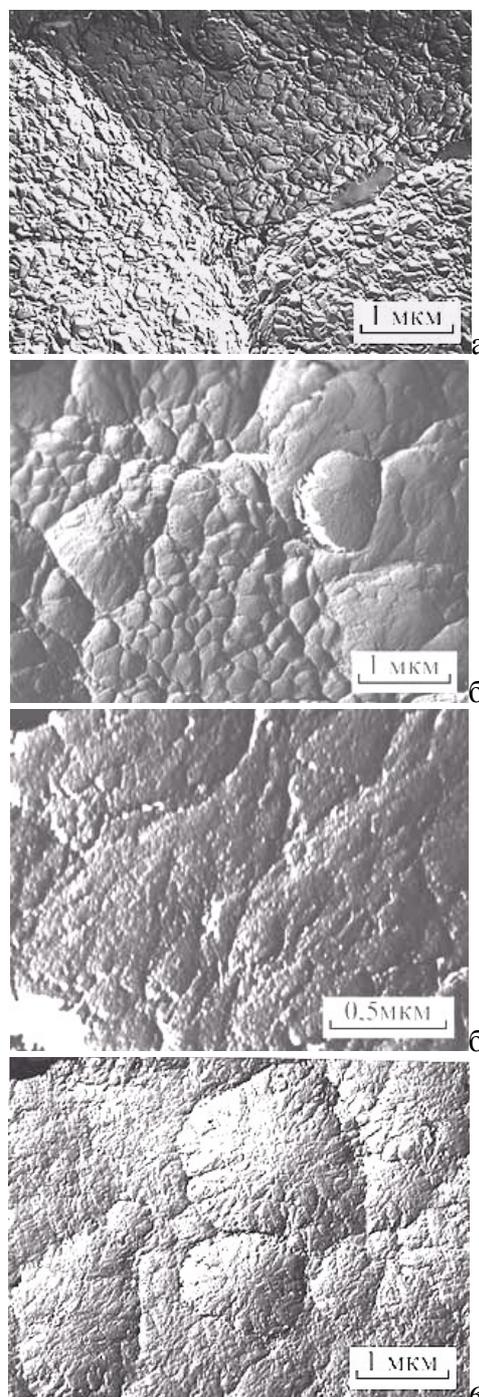


Рис.8. Микроструктура поверхности $Ti(N_xC_y)$ -покрытий в зависимости от U_s . $U_s=0$ (а), -100 (б,с), -300 В(д).

Их состав и структура определяется отношением C_N/C_{Ti} . В области $P_N \sim 10^{-2}$ Па реализуются условия синтеза гетерофазного состава покрытий (Ti_2N , $TiN_{x<1}$),обладающих максимальными значениями микротвердости. В области $P_N \cong (4...6) \cdot 10^{-1}$ Па

синтезируются нитриды стехиометрического состава с соответствующими TiN значениями $H_{0,1} \approx 22 \cdot 10^3$ МПа. Дальнейшее повышение P_N до ~ 10 Па также приводит к формированию гетерофазных покрытий с повышенным по сравнению с TiN значением микротвердости (см. рис.6). Исследования показали, что вакуумно-дуговой разряд в этих условиях переходит в режим с ПАПП [6,8]. Этот режим является следствием усиления процессов взаимодействия в объеме компонентов более плотной плазмы, приводящих к перераспределению их состояния. В частности, процесс перезарядки Ti^{2+} на молекулах N_2 приводит к росту средней энергии ионов, относенной к кратности их заряда. В результате процесса $Ti^{2+} + N_2 \rightarrow Ti^+ + N_2^+$ происходит увеличение содержания Ti^+ с одновременным снижением концентрации Ti^{2+} . При этом суммарный ионный ток на подложку немонотонно снижается. В области (1...2) Па отмечается его слабый максимум (см. рис.3) [7], обусловленный относительным увеличением содержания N_2^+ . Такие процессы приводят к существенным изменениям условий синтеза покрытий.

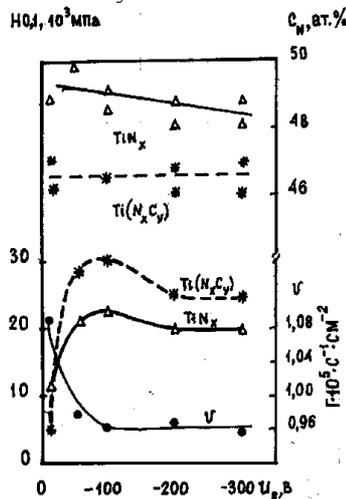


Рис.9. Зависимости концентрации азота, микротвердости и скорости осаждения конденсатов от потенциала подложки

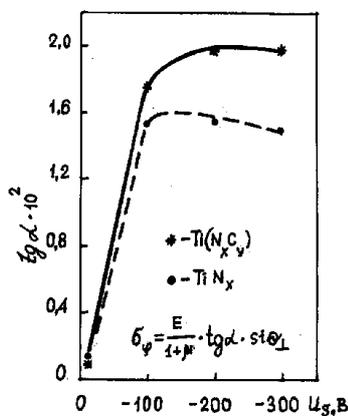


Рис.10. Влияние U_s на макронапряжения в покрытиях

Следствием уменьшения потока ионов на подложку при постоянном значении U_s является снижение T_s от 370 до 250 °С. При этом в результате процессов нейтрализации

уменьшается количество вступающих в реакцию синтеза атомов азота. Об этом свидетельствуют снижение C_N в конденсате (см. рис.3), уменьшение a_0 соединения $TiN_{x<1}$ (см. рис.2). В области локального максимума ионного тока ($P_N = (1...4)$ Па) наряду с $TiN_{x<1}$ формируется вторая фаза, вероятно Ti_2N .

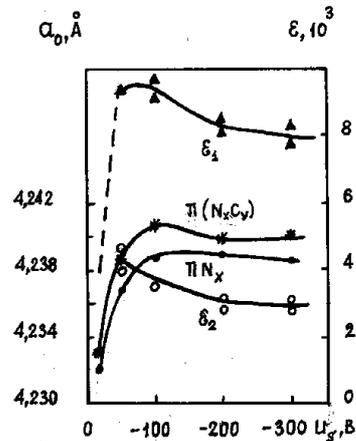


Рис.11. Зависимости от U_s параметров решетки (а.) покрытий и макродеформаций решетки TiN_x на нержавеющей стали (ϵ_1) и ВТ-6 (ϵ_2)

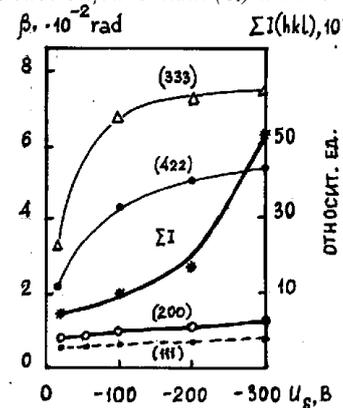


Рис.12. Зависимости от U_s полуширины (β) и интегральной интенсивности отражений (hkl) $Ti(N_xC_y)$ конденсатов от U_s

Условия зарождения и роста фаз оказываются неравновесными (высокие скорости осаждения ~ 50 мкм/ч, низкая температура ~ 200 °С) до такой степени, что приводят к высокому уровню микроискажений и частичной аморфизации структуры, следствием чего являются уширения дифракционных максимумов, гало под малыми углами, уменьшение суммарной интенсивности отражений (см. рис.5). Наблюдаемый рост деформаций решетки TiN_x , обусловлен сжимающими напряжениями в плоскости конденсации (см. рис.4). Считается, что эти напряжения вызваны внедрением избыточных атомов азота в решетку TiN_x [3,14]. Гетерофазность, достехиометрический состав TiN_x , мелкозернистость, неравновесность структурного состояния определяют повышенные значения микротвердости (см. рис.6) [1,3].

Наличие в покрытиях, полученных при $P_N \approx (10^{-1}...2)$ Па, азота в количестве, превышающем сте-

хиометрическое соотношение C_N/C_{Ti} ($C_N = 51$ ат.%, рис.3), и параметров решетки, соответствующих до-стехиометрическим составам $TiN_{x<1}$ (см. рис.2), может быть следствием избыточного содержания N в закрытых микропорах конденсата. Этим можно объяснить меньшие значения $H_{0,1}$ по сравнению с аналогичным составом конденсатов, полученных в "стандартных" условиях в области $P_N \cong 10^{-2}$ [1].

Надо полагать, что с повышением P_N свыше 4 Па соотношение потоков N и Ti выходит за рамки значений, обеспечивающих синтез второй фазы (Ti_2N) [15], а уменьшающееся количество активно взаимодействующих атомов N приводит к образованию до-стехиометрического состава $TiN_{x<1}$ с соответствующим уменьшением C_N и a_0 (см. рис.3,2), ростом микропористости (см. рис.1,7,8) и снижением $H_{0,1}$ (см. рис.6). Уровень макродеформаций стабилизируется на максимуме значений, которые для покрытий на нержавеющей стали намного превышают полученные на образцах из сплава ВТ-6 (см. рис.4). Влияние материала подложки на величину напряжений сжатия и соответствующие деформации кристаллической решетки материала покрытий отмечается многими авторами. В частности, в работе [4] такое влияние объясняется структурными особенностями зарождающихся фаз на различных материалах. Отмечается роль карбидных включений в сталях, обуславливающих эпитаксиальное зарождение формирующихся фаз покрытий с меньшими структурными искажениями. В нашем случае значительно меньший уровень макронапряжений в формируемых TiN_x -покрытиях на сплаве титана по сравнению с покрытиями на стали обуславливается соответствующими различиями структурно-механических характеристик взаимодействующих материалов.

Об изменении условий синтеза и формирования соединений при увеличении P_N , приводящего к перераспределению соотношений, активно участвующих в процессе синтеза, и нейтральных компонентов плазмы, свидетельствуют изменения преимущественной ориентации кристаллитов (текстуры) TiN_x в плоскости конденсации. Если в области давлений до $\sim 10^{-2}$ Па и выше $\sim (6...7)$ Па формируется текстура (111) плоскости (максимальной плотности упаковки), то при $P_N \cong (1,5...4)$ Па в плоскости конденсации преимущественно ориентируются (110), (311) плоскости. Такая ориентация кристаллитов по отношению к падающему потоку частиц благоприятна для процессов каналирования и, таким образом, для реализующихся условий осаждения оказываются энергетически более выгодными [3]. Избыточным содержанием азота в решетке TiN_x объясняется красно-коричневый цвет покрытия [20,21].

Покрытия, полученные в области $P_N \cong (4...8)$ Па (область максимумов плотности ионного тока и скорости конденсации), характеризуются однофазным (исключая капельную фазу) составом $TiN_{x<1}$, текстурой (111). Уменьшение C_N и параметров решетки TiN_x (см. рис.2,3) является следствием уменьшения отношения плотностей потоков N/Ti в процессе конденсации. О повышении равновесности структурного состояния формирующегося конденсата свиде-

тельствуют снижение уровня микроискажений решетки TiN_x (см. рис.5) и уменьшение значений $H_{0,1}$ (см. рис.6).

С дальнейшим повышением P_N процесс синтеза нитридов осуществляется в условиях возрастающей плотности нейтральных компонентов плазмы, уменьшения плотности ионного тока и соответствующего снижения T_s (до $\sim 200^\circ\text{C}$). Это обуславливает получение микропористых покрытий с содержанием азота на уровне 44...48 ат.%, состоящих из нитридов TiN_x с $a_0 \cong 4,235$ Е и $H_{01} \cong (1,7...1,0)10^3$ МПа (см. рис.2,3,6).

Эффективность плазмохимических реакций синтеза соединений определяется, в частности, степенью и характером возбуждения молекул, молекулярных ионов, а также кинетической энергией ионов E_i , которая изменяется в зависимости от U_s [12,13].

Эти факторы способствуют диссоциации молекул активного газа в зоне конденсации и последующим реакциям синтеза соединений атомов металла и неметалла. Повышение энергии ионов и быстрых атомов, бомбардирующих поверхность конденсации, приводит к увеличению поверхностной диффузионной подвижности атомов, обуславливая преимущественный рост кристаллитов в плоскости конденсации (см. рис.7,8), а также к перераспределению компонентов растущего конденсата (внедренные атомы, вакансии, их комплексы, вторые фазы) по глубине радиационного воздействия бомбардирующих частиц, вследствие чего формируется микролоистая структура покрытия (см. рис.1в).

Результаты рентгенографических исследований свидетельствуют о том, что при увеличении U_s от -15 В до -300 В сохраняется ГЦК тип решетки обоих видов покрытий. При этом содержание азота (C_N) в покрытиях на основе Ti-N соответственно уменьшается от $49,5 \pm 0,5$ до $48,5 \pm 0,5$ ат.% и остается неизменным на уровне $46,5 \pm 0,5$ ат.% в покрытиях, полученных в атмосфере в смеси газов (см. рис.9). В то же время при изменении U_s от -15 В до -100 В существенно возрастают, достигая максимумов, микротвердость (см. рис.9), уровень сжимающих напряжений (см. рис.10) и параметры кристаллической решетки (см. рис.11). Ход этих зависимостей может быть объяснен с учетом особенностей состояния плазмы вакуумно-дугового разряда в режиме ПАПП, характеризующегося высокой плотностью потока нейтральных частиц, относительно низким значением ионного тока [6,8,11,12], минимальным (при $U_s \cong -15$ В) уровнем средней энергии осаждаемых частиц и $T_s \leq 200^\circ\text{C}$. Эффективность диссоциации молекул в таких условиях мала. Следует ожидать, что в реакции синтеза соединений вступает малое, по отношению к потоку атомов титана, количество атомов азота и углерода, являющихся продуктами диссоциации молекул N_2 и C_2H_2 . Этим обусловлено образование соединений до-стехиометрического состава с $a_0 \cong 4,232$ Е, (см. рис.9,11), соответствующего $TiN_{0,25}$ (нижняя концентрационная граница области гомогенности мононитрида титан [16]. Необходимо учесть при этом, что в составе азота в виде примеси находится кислород ($\sim 1\%$). Энтальпия

образования соединений TiO, также обладающего ГЦК-решеткой с $a_0 \cong 4,232E$, значительно выше, чем TiN и TiC (124 против 80 и 45 ккал·моль⁻¹ соответственно [17]). Поэтому можно считать наиболее вероятным образование в таких условиях оксинитридов титана. Низкие значения микротвердости таких конденсатов объясняются большим содержанием капельной фазы, наблюдаемой металлографически, пористостью, обусловленной недостаточным уровнем энергии, выделяемой в зоне конденсации, высокими скоростями осаждения. Слабые взаимосвязи между кристаллитами и подложкой объясняют отсутствие сжимающих напряжений в получаемых покрытиях. С увеличением U_s до -60 и -100 В возрастают до максимума значения a_0 (см. рис.11). Это является свидетельством повышения активности плазмохимических реакций синтеза соединений, обогащаемых содержанием азота и углерода. Такая активность связана с соответствующим увеличением степени диссоциации ионов N_2^+ и $C_2H_2^+$ и энергии взаимодействия компонентов с последующим образованием оксидов, оксинитридов и оксикарбонитридов титана, обогащаемых азотом и углеродом. Их формирование происходит в неравновесных условиях ($T_s \sim 200$ °С, скорость конденсации $V_k = 50$ мкм/ч). Об этом свидетельствуют значительные уширения дифракционных максимумов, а также асимметрия их под малыми углами отражения. Особенно это проявляется для углеродсодержащих покрытий (см. рис.12). Размытие максимума в направлении малых углов отражения является следствием гетерофазности конденсата, состоящего из оксикарбонитридов переменного состава.

Уменьшение микропористости конденсатов, гетерофазность и неравновесность состояния обуславливают максимальные значения микротвердости (см. рис.9).

С дальнейшим увеличением энергии ионов ($U_s = -200 \dots -300$ В) конденсаты становятся более фазово однородными в связи с неограниченной взаимной растворимостью компонентов (оксидов, нитридов, карбидов титана) и образованием соответственно оксинитридов и оксикарбонитридов достехиометрических составов, некомплектных, с соответствующими концентрациями N и C (см. рис.11,9) (содержание кислорода не контролировалось). Внедрение атомов углерода в решетку нитрида титана приводит к перераспределению сложных ионно-ковалентно-металлических связей между атомами Me-N, Me-C, M-M, снижая вклад ионных связей, присущих в большей мере нитридам титана, и усиливая характерные для карбидов ковалентные связи, образуемые атомами C с их Sp^3 конфигурациями [18,19]. Этим определяются более высокие значения микротвердости карбонитридов (карбидов) по сравнению с нитридами титана.

С повышением U_s степень неравновесности условий синтеза соединений снижается. Это следует из роста значений суммарной интенсивности дифракционных максимумов получаемых $Ti(N_xC_y)$ конденсатов, а также из снижения темпа роста искажений кристаллической решетки, что следует из соответ-

ствующих зависимостей уширения дифракционных максимумов (см. рис.12). Достигающие максимальных значений сжимающие напряжения (σ_0) для обоих видов покрытий, осажденных при $U_s = -100$ В, с дальнейшим повышением U_s снижаются (см. рис.10). Такой характер зависимостей обусловлен отжигом дефектов в результате повышения E_i и T_s [3]. При этом сохраняется характер изменения уровня соответствующих деформаций (ϵ_i) кристаллической решетки TiN_x -покрытий, осажденных как на нержавеющую сталь, так и на титановый сплав (см. рис.11).

Изменения условий в зоне конденсации, вызванные изменением U_s , существенно сказываются на характере и степени совершенства текстуры конденсатов. Покрытия, полученные в атмосфере N_2 и смеси $N_2-C_2H_2$ при малых значениях U_s и высокой плотности нейтральных частиц ($P \cong 8$ Па), характеризуются квазиизотропной структурой. С повышением энергии ионов ($U_s = -100$ В) наблюдается преимущественная ориентация (111) плоскостей в плоскости осаждения. Небольшое отличие в содержании азота в покрытии ($C_N = 49$ ат.% и $C_N = 47$ ат.%) заметно сказывается на степени совершенства (111) текстуры – она тем выше, чем больше концентрация C_N . При увеличении U_s до -200 В в обоих видах покрытий формируется (111), которая для TiN_x достигает максимальной плотности полюсов. Однако, если с повышением U_s до -300 В характер и степень совершенства (111) текстуры TiN_x не изменяется, то в процессе осаждения Ti в смеси газов в плоскости конденсации преимущественно ориентируются плоскости (100) карбонитридов $Ti(N_xC_y)$.

Аналогичный характер изменения текстуры (111)→(100) TiN_x в зависимости от увеличения отношения плотностей потоков ионов N и Ti наблюдается авторы работы [20].

В настоящей работе изменение текстуры конденсатов, полученных при $U_s = -300$ В, может быть следствием неконтролируемого изменения отношения плотностей потоков N и Ti, вызванного процессами взаимодействия компонентов азотной плазмы с C_2H_2 или, как мы полагаем, изменениями характера и энергии связи атомов в решетке образующегося карбонитрида титана (по сравнению с нитридом титана), вызванными атомами углерода. При соответствующих их концентрации и условиях осаждения энергетически более выгодным может оказаться зарождение и рост кристаллитов с ориентацией плоскостями (100) в плоскости конденсации.

Формирование сильной текстуры (100) в $Ti(N_xC_y)$ конденсатах при $U_s = -300$ В (в отличие от TiN_x) может быть вызвано образованием более равновесной структуры некомплектных карбонитридов состава $Ti(N_{0,7}C_{0,2})$, для которых свойственен наблюдаемый тип текстуры. О повышении равновесности условий синтеза при таких значениях $U_s = -200 \dots -300$ В свидетельствуют снижение и стабилизация на определенном уровне значений динамических искажений решетки, обусловленных внедрением атомов C, и проявляющихся в уширении дифракционных максимумов, значений микротвердости и увеличение сум-

марной интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей (см. рис. 12).

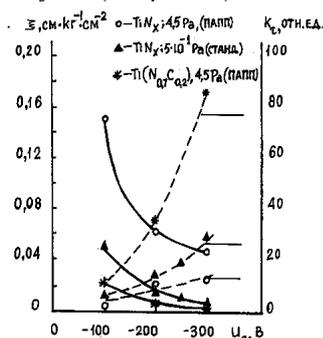


Рис. 13. Зависимости коэффициентов эрозии (ξ) и относительной стойкости (k) от U_s .

Сравнительные эрозионные испытания покрытий, полученных в "стандартных" условиях и в условиях ПАПП, свидетельствуют о том, что для обоих видов покрытий увеличение U_s при конденсации приводит к уменьшению их эрозионного износа, повышению коэффициента относительной эрозионной стойкости. Полученные в наших условиях покрытия на основе карбонитридов титана обладают более высокой эрозионной стойкостью, чем TiN_x , полученные как в режиме ПАПП, так и в "оптимальных стандартных" режимах (см. рис. 13).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что при получении покрытий осаждением плазмы дуги низкого давления, горячей в условиях положительного анодного падения потенциала, с повышением давления азота от $\sim 6 \cdot 10^{-1}$ до ~ 10 Па и ускоряющего потенциала U_s от нуля до -300 В при постоянном давлении активного газа (N_2 и 95% $N_2 + 5\% C_2H_2$), наблюдаемые изменения свойств получаемых покрытий обусловлены соответствующими изменениями характеристик компонентов плазмы. Найденные закономерности в изменении свойств покрытий на основе нитридов и карбонитридов титана, полученных в условиях осаждения плазмы дуги низкого давления с ПАПП в зависимости от давления активного газа и ускоряющего потенциала подложки, а также результаты сравнительных эрозионных испытаний покрытий свидетельствуют о возможности их эффективного практического использования в качестве упрочняющих и эрозионностойких.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.И.Аксенов и др. // *Химия высоких энергий*. 1986, т.20, №1, с.82-86
2. В.В.Кунченко и др. // *Дефектоскопия*, 1994, №3, с.85-89.
3. J.E.Sundgren // *Thin Solid Films*, 1985, 128, p.21-44.
4. T.K.Hibbs et al // *Thin Solid Films*, 1984, v. 122, p.115-129.
5. А.С.Верецака. *Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями*. М.: "Машиностроение", 1993.
6. I.I.Aksenov, V.M.Khoroshikh // *Proc. of the XVIIIth ISDEIV, August, 1998. Eindhoven, The Netherlands*, p.577.
7. I.I.Aksenov, V.M.Khoroshikh // *Ibid.* p. 573-576.
8. I.I.Aksenov et al. // *IEEE Trans. on Plasma Sci.* 1999, v. 27, №4 p.1026-1029.
9. Ю.П.Антуфьев и др. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: "Общая и ядерная физика."* 1979, вып.2(8), с.37.
10. Ю.П.Антуфьев и др. // *Атомная энергия*. 1980, т.49, вып.5. с.332-333.
11. И.И.Аксенов и др. // *ЖТФ*, 1984, т.54, вып.8, с.1530-1533.
12. И.И.Демиденко и др. // *Химия высоких энергий*, 1986, т.20, №6, с.538-540.
13. И.И.Демиденко и др. // *Химия высоких энергий*, 1986, т.20, №5, с.462-467.
14. Shuichi Kanomori. // *Thin Solid Films*, 1986, v. 136, p.195-214.
15. M.Van Stappen et al. // *Surf. and Coat. Techn.* 1995, v. 74-75, p.143-146.
16. Л.Тот. *Карбиды и нитриды переходных металлов*. М.: "Мир", 1974.
17. *Термодинамические свойства неорганических веществ*. Справочник/ Под ред. А.П. Зефирова, М.: "Атомиздат", 460 с.
18. Т.В.Самсонов, И.Ф.Прядко, Л.Ф.Прядко. *Электронная локализация в твердом теле*. М.: "Наука", 1976.
19. Г.В.Самсонов, И.Ф.Прядко, Л.Ф.Прядко. *Конфигурационная модель вещества*. Киев.: "Наукова думка", 1971.
20. G.Lemperiere and J.M.Poiteven, // *Thin Solid Films*, 1984, v. 111, p.339-349.
21. D. Wollf. and Oechsnes. *Proc. of the 6th Simp. TATF'98, Regensburg, Germany, March, 1998*, p. 499-500.