

КАРБОНИТРИДЫ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

В.В. Кунченко, А.А. Андреев

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина,
E-mail: belous@kipt.kharkov.ua, тел./факс: (0572) 350-755*

Наведено результати вивчення складу, текстури, макронапружень, мікротвердості та її стабільності за час тривалої витримки для покриттів на основі титану, одержаних методом вакуумно-дугового осадження, в залежності від тиску та співвідношення компонентів активного газу ($C_2H_2:N_2$). Знайдені закономірності пояснюються з позицій конфігураційної моделі речовини.

Приведены результаты изучения состава, текстуры, макронапряжений, микротвердости и ее стабильности со временем длительной выдержки для покрытий на основе титана, полученных методом вакуумно-дугового осаджения, в зависимости от давления и соотношения компонентов активного газа ($C_2H_2:N_2$). Найденные закономерности объясняются с позиций конфигурационной модели вещества.

Results are reported from studies into the composition texture, macrostresses, microhardness (and its behavior with prolonged time of exposure to normal conditions) of titanium-base coatings produced by vacuum-arc deposition. The mentioned characteristics were studied as functions of pressure and active gas components ratio ($C_2H_2:N_2$). The established regularities are explained in terms of the configuration model of substance.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрос интерес к созданию и изучению свойств многокомпонентных покрытий на основе нитридов, карбидов, карбонитридов переходных металлов [1,2]. Такие композиты обладают значительными преимуществами по сравнению с уже ставшими традиционными материалами, получаемыми физическими (PVD) методами осаждения [3]. Условия синтеза таких соединений в процессе конденсации, как правило, далеки от равновесных. Для получаемых покрытий это обуславливает неравновесность состояния, определяющего деградацию их свойств во времени и/или в процессе эксплуатации при повышенных температурах [4,5].

Настоящая работа посвящена изучению влияния состава и давления смеси активных газов N_2 и C_2H_2 на состав, структурные, текстурные характеристики, микротвердость и ее изменение со временем выдержки в нормальных условиях для покрытий, получаемых методом вакуумно-дугового осаджения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрyтия получены методом вакуумно-дугового осаджения с использованием установки типа "Булаг". Титан (BT-1-0) испарялся в атмосфере чистых N_2 и C_2H_2 и смеси их в отношениях 10, 20, 50 объемных % C_2H_2 при различных давлениях в интервале $\sim 10^{-3} \dots 1$ Па. Температура подложки (образцы $14 \times 19 \times 2$ мм из нержавеющей стали X18H10T) составляла $500^\circ C$, скорость конденсации ~ 10 мкм/час, толщина покрытий ~ 15 мкм, ток дуги – $I_0 = 90$ А, ускоряющий потенциал – $U_n = -150$ В. Микротвердость измерялась при помощи микротвердо-

мера ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 100 г; рентгенодифрактометрические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3,0 с использованием $\lambda_{CuK\alpha}$ -излучения. Текстурные характеристики (плотность полюсов) рассчитывались по методу обратных полюсных фигур; количество азота (C_N) и углерода (C_C) в конденсате определялось ядерно-физическими методами [6,7]. Оценка величины макронапряжений (σ_ϕ), действующих в плоскости конденсатов, проведена с использованием $\sin^2\psi$ метода и межплоскостного расстояния $d(333)$ ГЦК-решетки изучаемых соединений, а также значений модуля Юнга (E) для TiC и TiN, соответственно равном $47 \cdot 10^4$ и $43 \cdot 10^4$ МПа [8]; влияние термических напряжений (G_T) определено по формуле:

$$G_T = \frac{E}{1 - \mu} (\alpha_k - \alpha_n) \cdot \Delta T,$$

где α_k – коэффициент термического расширения (к.т.р.) конденсата; α_n – к.т.р. подложки, при этом $\alpha_{TiC} = 7 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $\alpha_{TiN} = 5 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $\alpha_n = 13 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $\mu = 0,25$ и $\Delta T = 500^\circ C$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ, ОБСУЖДЕНИЕ

В результате осаджения Ti при давлении в камере $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па образуется покрытие, состоящее из мелкокристаллического Ti с размером областей когерентного рассеяния (о.к.р.) ~ 40 нм и параметрами решетки $a_0 = 0,2950$ нм, $c_0 = 0,4683$ нм. Увеличение давления реакционного газа приводит к уширению дифракционных максимумов, что свидетельствует о дальнейшем измельчении субструктуры и о повышении уровня микроискажений кристаллической ре-

шетки Ti вследствие образования второй фазы – нитридов, карбидов, карбонитридов. Рентгенографически эти фазы обнаруживаются на образцах, полученных при давлении соответствующего газа (смеси) выше $\sim 4 \cdot 10^3$ Па.

Значения параметров ГЦК-решетки покрытий на основе нитридов и карбидов, осажденных соответственно в атмосфере N_2 и C_2H_2 , оказываются выше приведенных в литературе для равновесных соединений. Причиной таких различий являются термические и структурные напряжения в плоскости конденсатов. Их величины составляют для нитрида титана $\sigma_\phi = -2,5 \cdot 10^3$ МПа, при этом $\sigma_T = -2 \cdot 10^3$ МПа; для TiC – $\sigma_\phi = -3,0 \cdot 10^3$ МПа и $\sigma_T = -1,8 \cdot 10^3$ МПа. Полученные результаты свидетельствуют о существенном вкладе термической составляющей в суммарные значения сжимающих напряжений. Уровень микронапряжений решетки $TiNx$ составляет $(2...3) \cdot 10^{-3}$ и размер о.к.р. $\sim 30...40$ мкм. Учет влияния деформации кристаллической решетки под воздействием макронапряжений позволяет получить зависимость параметров кристаллической решетки (a_o^*) от состава покрытия (рис.1).

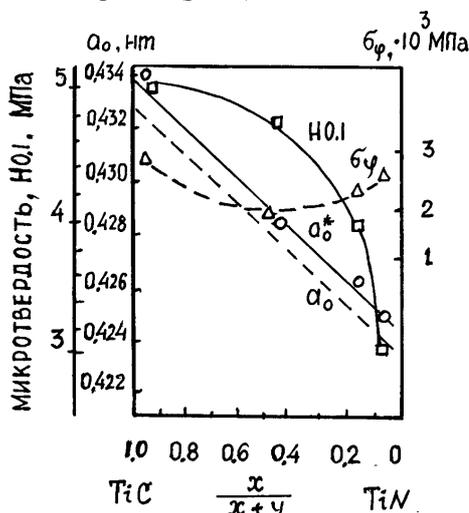


Рис.1. Зависимости от отношения атомных долей углерода (x) и азота (y) в конденсатах микротвердости (H 0,1), параметра кристаллической решетки (a_o^*), сжимающих напряжений (σ_ϕ). a_o – табличные значения

Эта зависимость носит линейный характер, свидетельствуя о взаимной неограниченной растворимости компонентов системы. Однако полученные значения параметров оказываются выше (рис.2) приводимых в литературе [9].

Это может быть обусловлено влиянием неконтролируемых примесей в составе конденсатов. Так, например, изменение содержания азота в $TiC_{0,8}$ от 0,02 до 0,05 (в атомных долях) приводит к соответствующему изменению параметра от 0,4340 до 0,4325 нм, что совпадает с усредненными значениями по данным многих авторов [10] (см. рис.2, сплошная линия).

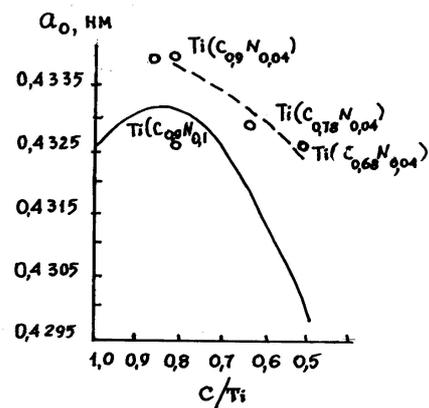


Рис.2. Зависимость параметра решетки (a_o) карбидов титана от изменения отношения содержания углерода к титану. Сплошная кривая по данным [10]

Повышение давления ацетилена в процессе конденсации приводит практически к линейному росту значений микротвердости получаемых конденсатов (рис.3, кривая 1), что обусловлено образованием монокарбидов TiC_x с возрастающим соответственно давлению C_2H_2 содержанием углерода.

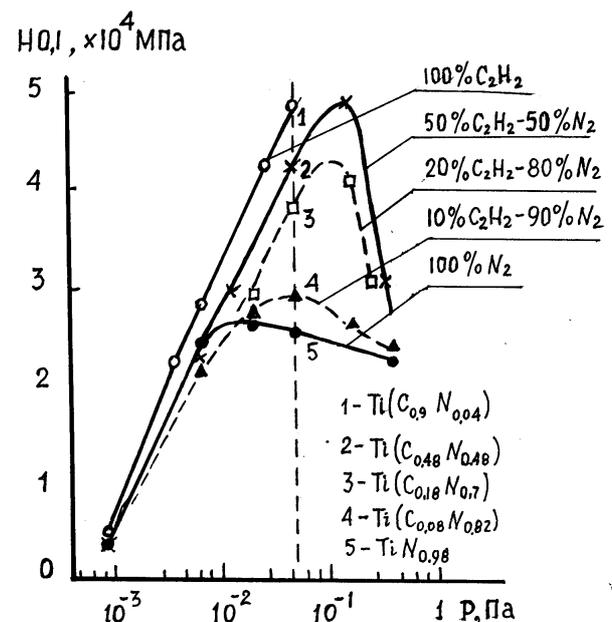


Рис.3. Зависимость микротвердости покрытий от давления активного газа различного состава

Карбиды металлов IV – VI групп с позиций конфигурационной модели вещества [11, 12] характеризуются самым высоким статистическим весом sp^3 – конфигураций, образуемых атомами углерода и максимальной их стабильностью. В результате взаимодействия Me-C в соединении часть валентных d-электронов металла возбуждается в sp -состояния, образуя ковалентные связи с конфигурациями атомов углерода. Донорно-акцепторные взаимодействия Me-C, обуславливающие частичный переход электронов от металла к углероду, характеризуют ионный компонент указанной связи, а частичная

коллективизация электронов металла – ее металлическую составляющую. Поскольку направленная ковалентная связь, осуществляемая sp^3 -конфигурациями, наиболее сильна, прочность связи в карбидах определяется в основном статистическим весом атомов стабильной конфигурации (СВАСК) d_{Me}^5 , а стабильность d_{Me}^5 , характеризующая долю ковалентной связи Ме-Ме, играет второстепенную роль. В связи с этим микротвердость карбидов (Н) на основе Ti имеет наиболее высокие значения среди карбидов, так как его валентные электроны слабо связаны в d -подоболочке и способны возбуждаться для участия в ковалентной связи Ме-С и в коллективизированное состояние. Увеличение содержания углерода в карбиде титана способствует повышению СВАСК sp^3 и, следовательно, усилению связи Ме-С, наиболее сильной в этом соединении. При этом повышение СВАСК sp^3 вызвано как непосредственным увеличением в решетке относительного количества атомов С, обладающих sp^3 -конфигурациями, так и падением СВАСК d^5 и ослаблением связи Ме-Ме.

Следствием изменений характера межатомных связей в зависимости от содержания атомов С в TiC_x являются изменения типа и степени совершенства текстуры получаемых покрытий (рис.4).

Из полученных результатов следует, что для до-стехиометрического состава карбидов в плоскости конденсации преимущественно ориентируются плоскости (100). По мере увеличения концентрации С в соединении характер текстуры меняется: повышенная плотность полюсов смещается в направлении (311). В то же время в условиях реактивного испарения для стехиометрического TiC формируется (100) текстура [13].

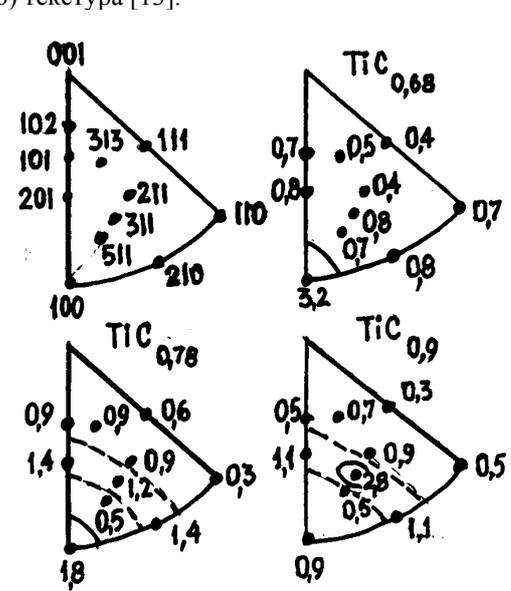


Рис.4. Зависимость текстуры карбидов титана TiC_x от их состава

Переход от карбидов к нитридам связан с изменением СВАСК неметаллического компонента из-за соответственного повышения СВАСК s^2p^6 и увеличения доли ионной связи в нитридах по сравнению с карбидами, что способствует относительному сни-

жению их микротвердости (см. рис.3, кривая 5). Изменение микротвердости в области гомогенности карбонитридов по изодефектному сечению $Ti(C_xN_y)$ при $x+y=0,94 \pm 0,06$ (полученному из рис.3 для значения давления смеси азот-ацетилен, равного $\sim 6 \cdot 10^2$ Па) в зависимости от отношения $C/C+N$ имеет немонотонный характер (см. рис.1). Объясняется это зависимостью микротвердости от концентрации валентных электронов (КЭВ) в области гомогенности. Максимальные значения соответствуют КЭВ 8,24...8,40 [14, 15]. Такой характер зависимости отражает повышение прочности связи в определенной области составов карбонитридов и обусловлен дополнительной стабилизацией s^2p^3 -конфигураций в сфере атомов неметалла в результате перераспределения электронов в связях Ме-С, Ме-N. Максимальные значения микротвердости смещены в сторону нестехиометрических составов [14, 16, 17].

Отличительной особенностью полученной концентрационной зависимости микротвердости является размытие максимума в сторону больших значений отношения $C/C+N$. Это может быть следствием неодинаковой степени неравновесности структурного состояния получаемых конденсатов в выбранном сечении в зависимости от давления реакционного газа в процессе конденсации. Действительно, со временем выдержки в нормальных условиях в течение трех лет наблюдаются различные значения изменений микротвердости покрытий, полученных при различных давлениях и для различных составов активного газа – C_2H_2 и смеси $N_2+C_2H_2$ (рис.5-8).

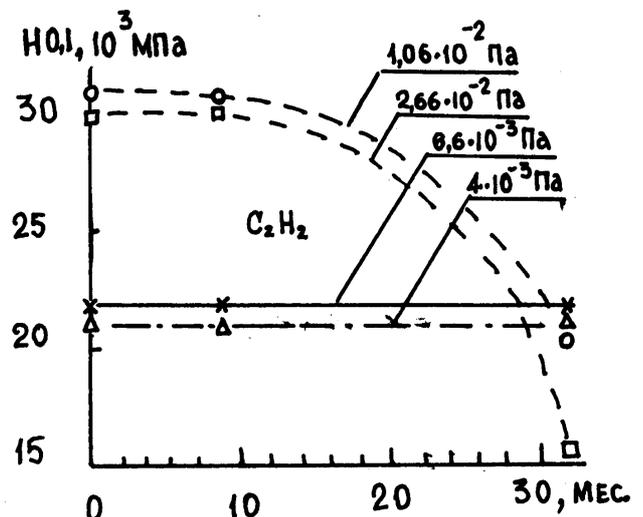


Рис.5

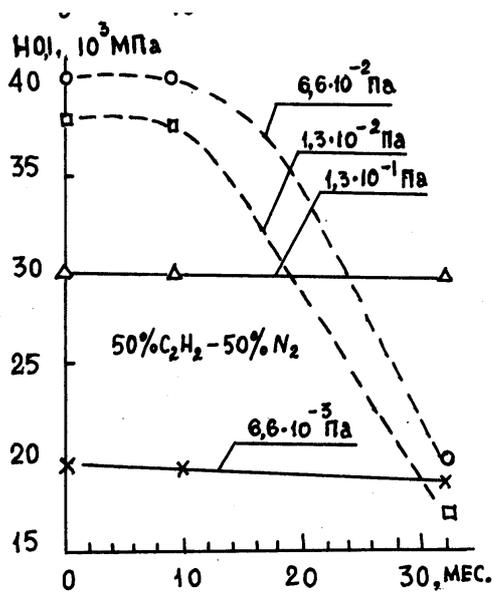


Рис.6

Рис.7

Рис.8

Анализ результатов свидетельствует о том, что максимально стабильными во времени оказываются покрытия, получаемые при конденсации Ti в атмосфере смеси азота с ~ 10 вес.% C₂H₂ во всем интервале давлений (от ~ 10⁻³ до 6,6 · 10⁻¹ Па) (см. рис.8). С увеличением относительного содержания ацетилена в смеси газов до 50 вес.% покрытия, получаемые в области давлений 6,6 · 10⁻² Па, со временем выдержки теряют свои первоначальные свойства. Стабильными оказываются лишь те, что получены при давлении ~ 10⁻¹ Па (см. рис.6,7) и в области малых давлений 6 · 10⁻³ Па (см. рис.6).

Карбидная фаза, синтезированная при давлении ацетилена 6,6 · 10⁻³ Па, также стабильна во времени; покрытия, полученные при более высоких давлении-

ях, теряют со временем свойства (изменение микротвердости достигает ΔH ~ 50 %).

Такое изменение свойств конденсатов в зависимости от состава коррелирует с соответствующим изменением сил и характера межатомных связей в решетке карбонитридов, характеризуемых величиной среднеквадратичного смещения атомов из положения равновесия для квазикомплектных карбонитридов (x+y)=1,0. В области значений малых давлений смеси газов с малым содержанием C₂H₂ (~10 %) стабильность покрытий определяется свойствами покрытий на основе нитридов титана, "легированных" углеродом. Причем, стабилизирующую роль в сохранении свойств покрытий при длительном хранении играет углерод, так как покрытия TiN_x, полученные в этой области давлений и аналогичных условиях осаждения без добавки C₂H₂, нестабильны. Для нитридов титана уровень микроискажений максимален в случае конденсации в области давлений

азота (10⁻²...2,6 · 10⁻²) Па и составляет $\langle \bar{\varepsilon} \rangle^{1/2} = 3 \cdot 10^{-3}$,

размер о.к.р. ~ 30 нм, что обусловлено гетерофазностью получаемого покрытия. Все это в совокупности обуславливает высокие значения их микротвердости (~ 40 · 10³ МПа) и нестабильность состояния со временем выдержки, в результате которой величина микротвердости снижается [8].

С повышением давления азота при конденсации до ~ 10⁻¹ Па получаемый материал находится в более равновесном состоянии (фазово-однородном). Уровень микроискажений снижается, и микротвердость покрытий со временем практически не изменяется.

Если учесть эту закономерность, то в связи со смещением максимума значений микротвердости получаемых покрытий с увеличением отношения C/C+N в сторону больших значений давления смеси газов, следует ожидать увеличения вклада неравновесности состояния в повышение значений микротвердости на различных сериях образцов, полученных при одинаковом давлении смеси газов ~ 6,5 · 10⁻² Па соответственно от микротвердости нитридов до микротвердости карбидов титана (см. рис.3).

Следствием изменения характера межатомных связей для различных по составу карбонитридов, как и карбидов, является изменение типа и степени совершенства текстуры получаемых покрытий (рис.9).

Рис.9. Зависимость текстуры карбонитридов титана от их основы

Для материалов некомплектных, достехиометрического состава Ti(C_{0,68}N_{0,04}) характерными являются полюса (100), для квазикомплектных – Ti(C_{0,9}N_{0,04}) – (311). По мере увеличения атомной доли азота в соединении Ti(C_xN_y) текстура "размывается" в направлении (111), что свойственно в большинстве случаев конденсатам, близким к стехиометрическим TiN.

Таким образом, как и для TiN_x -покрытий характер текстуры TiC_x , $Ti(C_xN_y)$ -конденсатов определяется параметрами осаждения [3, 13, 20] и, как следует из данной работы, составом формирующегося соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. William. Sproul. Multilayer, multicomponent, and multiphase physical vapor deposition coatings for enhanced performance // *J.Vac.Technol.* 1994, v. A 12(4) Jul/Aug, p.1595-1601.
2. E.J. Bieng, H.Reitz, N.J.Mikkelsen. Wear and friction properties of hard PVD coatings // *Surf.and Coat. Technol.* 1995, v. 76-77, p.475-480.
3. R. Bertocello, A. Casagrande, M. Casarin et.all. TiN, TiC and Ti(CN) Film Charaoterization and its Relationship to Tribological Behaviour // *Surf and Interface Analysis.* 1992, v.18, p.525-531.
4. E. Vancoille, J.P.Celis and J.K.Roos. Mechanical properties of heat treated and worn PVD TiN, (Ti, Al)N, (Ti, Nb)N and Ti(CN) coatings as measured by nanoindentation // *Thin Sol.Films.* 1993, v. 224, p.168-176.
5. M.L.Mc Connell, D.P. Dowling, N. Donnelly, R.V. Flood. The effect of thermal treatnnants on the tribological properties of PVD hard coatings// *Surf.and Coatings Technol.* 1999, v. 116-119, p.1133-1137.
6. Ю.П. Антуфьев и др. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Общая и ядерная физика».* 1979, вып.2(8), с.37.
7. Ю.П. Антуфьев и др. // *Атомная энергия.* 1980, т.49, вып.5, с.332-333.
8. Р.Б. Котельников и др. *Особо тугоплавкие элементы и соединения.* М.: «Металлургия», 1969, 376 с.
9. Н.А.Иванов и др. // *Изв. АН СССР, Неорганические материалы.* 1976, т.12, №7, с.1209-1211.
10. Э. Стормс. *Тугоплавкие карбиды.* М.: «Атомиздат», 1970, 304 с.
11. Г.В. Самсонов, И.Ф. Прядко, Л.Ф. Прядко. *Электронная локализация в твердом теле.* М.: «Наука», 1976.
12. Г.В. Самсонов, И.Ф. Прядко, Л.Ф. Прядко. *Конфигурационная модель вещества.* Киев: «Наукова думка», 1971.
13. В.Е. Jacobson Microstructure and Hardness of Ti(CN) Coatings Steel Prepared by the Activated Reactive Evaporation Technique// *Thin Solid Films* v. 118, 1984, p. 285-292.
14. Ю.Н. Вильк. О характере изменения микротвердости в поле гомогенности карбонитридов. // *Порошковая металлургия.* 1978, №6(186), с.70-74.
15. U. König. Deposition and properties of multicomponent hard coatings// *Surf.and Coat. Technol.* 1987, v. 33, p.91-103.
16. М.Д. Смолин и др. Электро- и теплофизические свойства сплавов системы TiC_xN_{1-x} , $Zr_xN_{1-x}C$ // *Изв. АН СССР Неорганические материалы.* 1978, т.14, №12, с.2194-2197.
17. Р.А. Андриевский и др. Исследование физико-механических свойств карбида титана с добавками TiN // *Порошк.мет.* 1980, №9(213), с.35-38.
18. В.В. Кунченко и др. О взаимосвязи структурного состояния материала покрытия и характера акустической эмиссии, возникающей при деформации сосредоточенной нагрузкой // *Дефектоскопия.* 1994, №3, с.85-89.
19. J.-E.Sundgren. Structure and Properties of TiN Coatings // *Thin.Sol.Films.* 1985, v.128, p.21-44.
20. Н.Randhawa // *Thin Sol. Films.* 1987, v. 153, p.209.