

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МОНОСЛОЙНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Ранее в наших работах [1, 2] были проведены исследования изменения свойств поверхности деталей на различных этапах формирования вакуумных ионно-плазменных покрытий. Показано, что качество покрытия определяется подготовкой поверхности и технологией их напыления. Исследованы процесс и структура формируемого покрытия.

Важными вопросами обеспечения работоспособности ионно-плазменных монослойных покрытий являются их фазовый состав, структура, микротвердость и толщина. Ниже дан анализ изменения фазового состава получивших широкое распространение специальных износостойких и сверхизносостойких покрытий на основе карбидов, нитридов, оксидов, боридов тугоплавких металлов. Все эти соединения являются типичными фазами внедрения* [3].

При образовании фаз внедрения важную роль играет отношение радиуса атома неметалла к радиусу атома металла r_x/r_m . Если это отношение меньше критического значения (около 0,59), то возникают простые структуры, в которых атомы неметалла можно рассматривать как «вставленные» в решетку атомов металла, при этом решетка металла играет доминирующую роль. При величине отношения r_x/r_m больше 0,59 образуются более сложные структуры.

Существенной особенностью фаз внедрения является сохранение металлических свойств (например, электропроводности). Степень взаимной растворимости фаз внедрения меняется в очень широких пределах и зависит не только от конечной структуры, но также от атомных размеров и электроотрицательности компонентов-заместителей. Правила, определяющие растворимость фаз внедрения друг в друге, в общем аналогичны правилам, которые были сформулированы Юм-Розери для чистых металлов, хотя имеются существенные различия. Так, титан образует «карбонитрид» $Ti(C,N)$ и «оксикарбонитрид» $Ti(C,N,O)$, которые в действительности являются твердыми растворами, а не индивидуальными соединениями, как иногда полагают [3].

Важная особенность соединений внедрения состоит в том, что подобно плотноупакованным металлам они кристаллизуются в решетки, которые можно представить в виде укладок атомных слоев, чередующихся в определенной последовательности. Атомы неметаллов располагаются в промежутках между атомными слоями, и можно считать, что обусловленные ими химические связи препятствуют легкому скольже-

* Термин «фаза внедрения» был впервые использован Хэггом в его работах по структуре этих соединений переходных металлов.

нию вследствие «сцепления» металлических слоев, что приводит к повышению твердости и хрупкости.

Особое значение приобретают в этой связи отклонения от стехиометрии состава. Они могут либо создавать локальные искажения в слоях металлических атомов и еще больше увеличивать сопротивление скольжению, либо облегчать протекание диффузии за счет возникновения дырок и пустот большого размера.

Соединения внедрения типа «металл-неметалл» кристаллизуются в структуру типа NaCl. Юм-Розери предложил следующее объяснение этому явлению: атомы металла потому образуют гранецентрированную кубическую структуру (ГЦК-решетку), что каждый атом может образовывать взаимно перпендикулярные связи с шестью соседями. При этом оказываются удовлетворенными и связи атомов неметалла (С, N) в данной решетке. Исходя из этого объяснения, легко можно истолковать ковалентный характер связи в рассматриваемых соединениях, однако вполне оправданным является представление о преимущественно металлическом характере связи в них. Сравнивая карбиды и нитриды, Юм-Розери приходит к выводу, что последние должны иметь более низкие температуры плавления, что в действительности и наблюдается, поскольку связь в нитридах слабее вследствие меньшего числа валентных электронов в атоме азота.

Неметаллы образуют не только фазы внедрения, но и твердые растворы внедрения. В системе Ti-N область твердых растворов азота в титане довольно широка. Вначале растворение азота происходит в гексагональной структуре Ti, затем совершается переход в гранецентрированную кубическую структуру Ti-N, сильно дефектную по азоту, пока не достигается стехиометрическое равновесие. Таким образом, сначала образуется твердый раствор внедрения азота в гранеплотноупакованной (ГПУ) решетке титана, а затем возникает твердый раствор вычитания на основе кубической плотноупакованной решетки Ti-N. Аналогичное положение наблюдается в системе цирконий-азот.

С практической точки зрения большое значение имеют как твердые растворы, так и фазы внедрения, образующие согласно диаграммам состояния металл – элемент внедрения (рис. 1, а). Вследствие этого рассмотрим более подробно интересующую нас систему Ti-N.

Кристаллическая решетка α -модификации титана имеет два типа пор, в которых могут размещаться атомы внедрения: тетраэдрические поры, радиус которых равен 0,034 нм, и октаэдрические с радиусом, равным 0,062 нм. Азот имеет атомный радиус, равный 0,071 нм. Вследствие благоприятного соотношения величины атомного радиуса и размера октаэдрических пор в гексагональной решетке азот обладает большой растворимостью в α -фазе.

Растворимость азота в β -фазе значительно меньше, поскольку в этой кристаллической структуре размер пор меньше ($r=0,044$ нм) и внедрение атомов таких размеров вызывает существенные искажения кристаллической решетки.

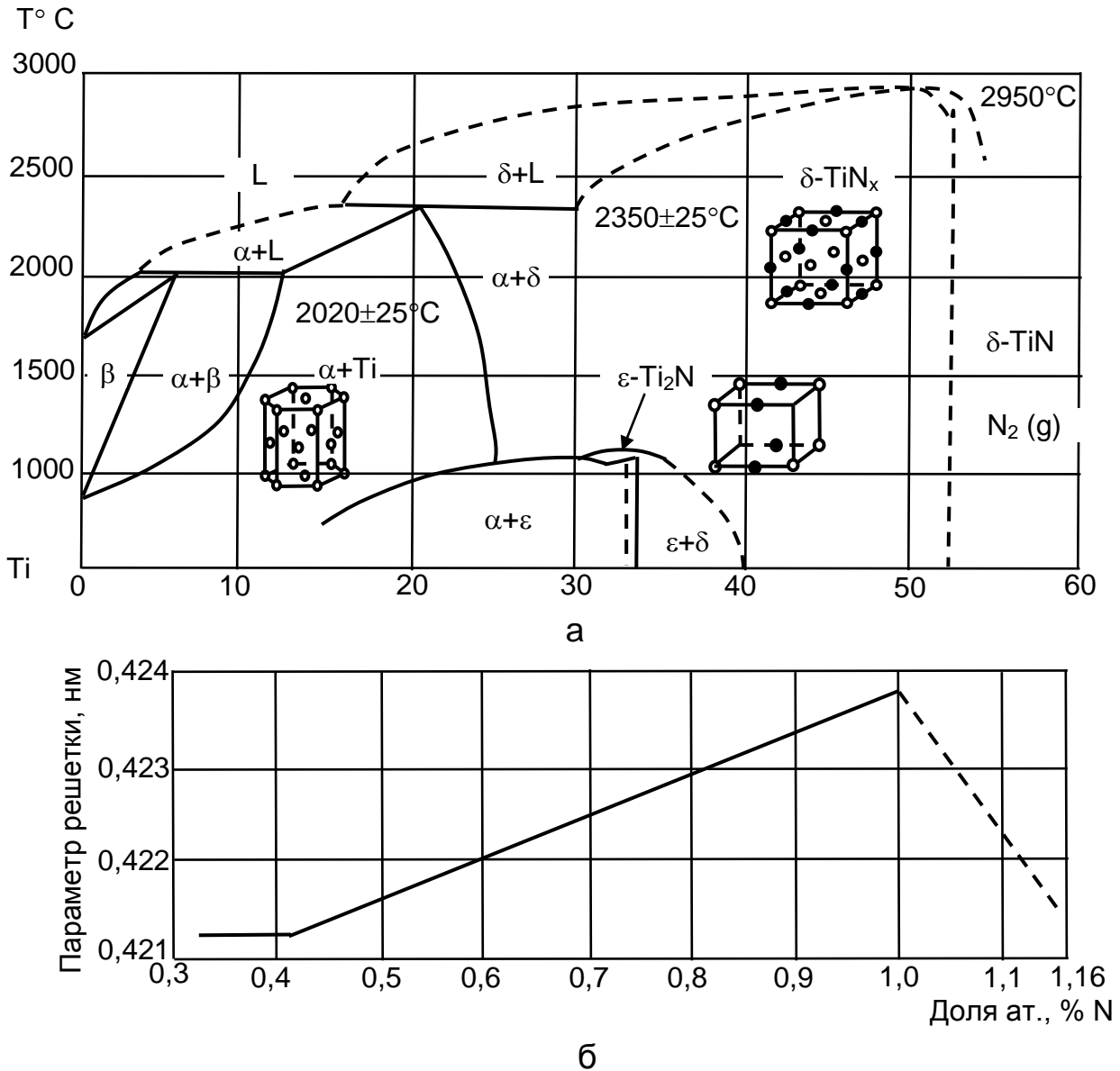


Рисунок 1 – Система Ti-N:

а – диаграмма состояния [4]; б – зависимость параметров решетки TiN от соотношения атомов N в Ti [5]

Максимальная растворимость азота в β -фазе (при перитектической температуре $2020^\circ C$) составляет 1,9 вес. %, растворимость в α -фазе при перитектоидной температуре $1050^\circ C$ составляет 7,4 вес. % и резко падает с понижением температуры. Азот является α -стабилизатором (рис. 2, а).

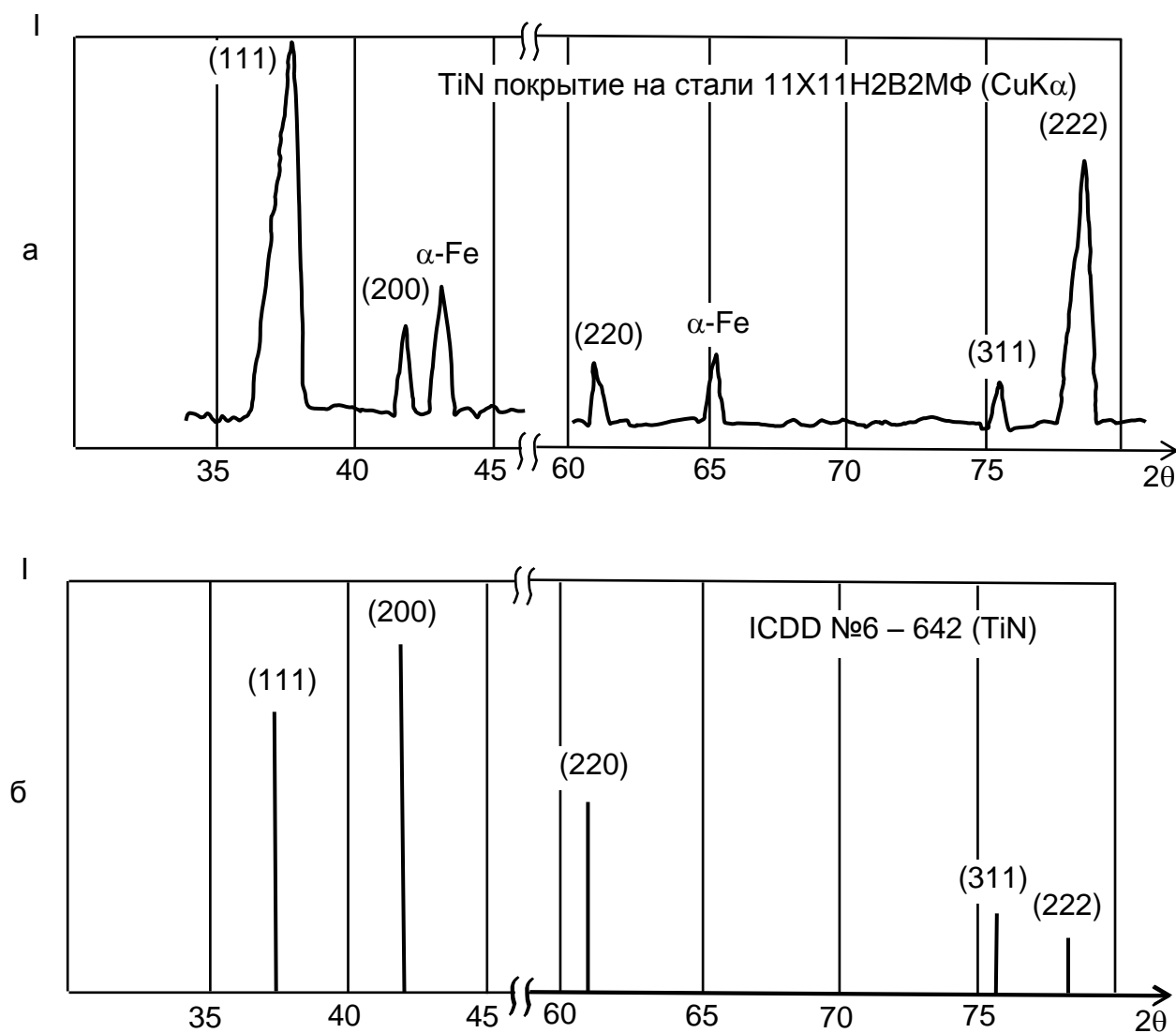


Рисунок 2 – Фазовый анализ TiN покрытия на стали 11X11H2B2MФ:
 а – участки дифрактограммы в CuK α излучения; б – штрих-
 рентгенограмма кубического TiN нитрида (ICDD № 6 – 642)

Уменьшение или увеличение содержания атомов азота в TiN вызывает изменение параметра решетки TiN в сторону его уменьшения (рис. 2, б).

Нитрид титана – типичный пример образования фаз внедрения, где число атомов азота в октаэдрических пустотах равно числу атомов металла. Следовательно, нитрид титана стехиометрического состава имеет предельный стехиометрический состав TiN.

Этому соединению, как и карбиду титана, присущи металлические свойства. У него достаточно высокая электропроводность, теплопроводность и высокая прочность. Вместе с тем в нитриде титана по мере уменьшения содержания в нем азота, а также по мере увеличения избыточного содержания азота возрастает ионная доля связи. Она обусловлена перераспределением внешних электронов в атомах титана и азота.

Механизм этого явления с точки зрения структуры рассмотрен в монографии [5]. Твердый раствор азота в TiN – предельного насыщения, определяемого составом $TiN_{1.16}$, близок к составу соединения Ti_3N_4 , который характеризуется наличием химической связи между Ti^{+4} и N^{3-} . Проявление ионного типа связи этого состава соединения может быть объяснено и тем, что атомы азота в отличие от титана имеют высокий потенциал ионизации [6]. Как уже отмечалось, при недостатке и при избытке азота по сравнению с составом TiN параметр решетки линейно снижается (рис. 1, б). При этом стехиометрическому составу TiN соответствует максимальное значение параметра решетки, что свидетельствует об индивидуальности соединения – моонитрида титана. В двухфазной области ($\alpha+\delta$) параметр решетки TiN остается постоянным [8].

Формирование любых видов покрытий происходит в соответствии с диаграммой состояния металл - газ (рис. 1, а). Например, участок дифрактограммы соединения TiN в виде покрытия на стали 11X11H2B2MФ, нанесенного методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ), полностью соответствует штрих-рентгенограмме ICDD № 6-642 этого соединения (рис. 2). Участок дифрактограммы соединения Ti_2N , полученного путем ионного азотирования α -Ti (BT1-0), полностью соответствует штрих-рентгенограмме ICDD № 17-386 этого соединения (рис. 3).

В реальных условиях состав покрытий в зависимости от условий нанесения характеризуется наличием следующих фазовых состояний: δ -TiN; δ -TiN + α -Ti; δ -TiN + α -Ti + ϵ - Ti_2N , причем во всех случаях δ -TiN доминирует. Текстура этого нитрида однокомпонентная с сильно выраженной ориентировкой (1 1 1) параллельно плоскости подложки. Покрытия характеризуются высокими сжимающими напряжениями, достигающими 3000 МПа. Для всех покрытий характерно наличие нитрида δ -TiN с решеткой типа NaCl и периодами 0,425...0, 428 нм. Присутствие в составе покрытия α -Ti и нитрида ϵ - Ti_2N определяется в основном давлением азота и опорным напряжением ($P = 3 \cdot 10^{-1}$ Па; $I_0 = 75$ А; $U_0 = 250$ В) [8, 9].

Покрытие α -Ti при низких значениях опорного напряжения (50 В) имеет бестекстурный характер, повышение напряжения на подложке до 100...150 В приводит к образованию выраженной, но не достаточно воспроизводимой текстуры. Наиболее часто наблюдаются ориентировки: (1 0 1 0), (1 1 2 0), (1 0 1 1) и (1 2 3 0). В покрытиях, нанесенных при напряжении 200...250 В, формируется выраженная однокомпонентная текстура (1 0 1 1) (рис. 4).

Анализ профиля дифракционных максимумов ионно-плазменных покрытий α -Ti и δ -TiN показал, что уровень искажений кристаллической решетки δ -TiN заметно выше, чем α -Ti. Величина микродеформации решетки ($\Delta a/a$) составляет $3 \cdot 10^{-3}$ для α -Ti и $8 \cdot 10^{-3}$ для δ -TiN. Этим величинам микродеформаций соответствуют плотности дислокации $5 \cdot 10^9$ и $4 \cdot 10^{10}$ см⁻².

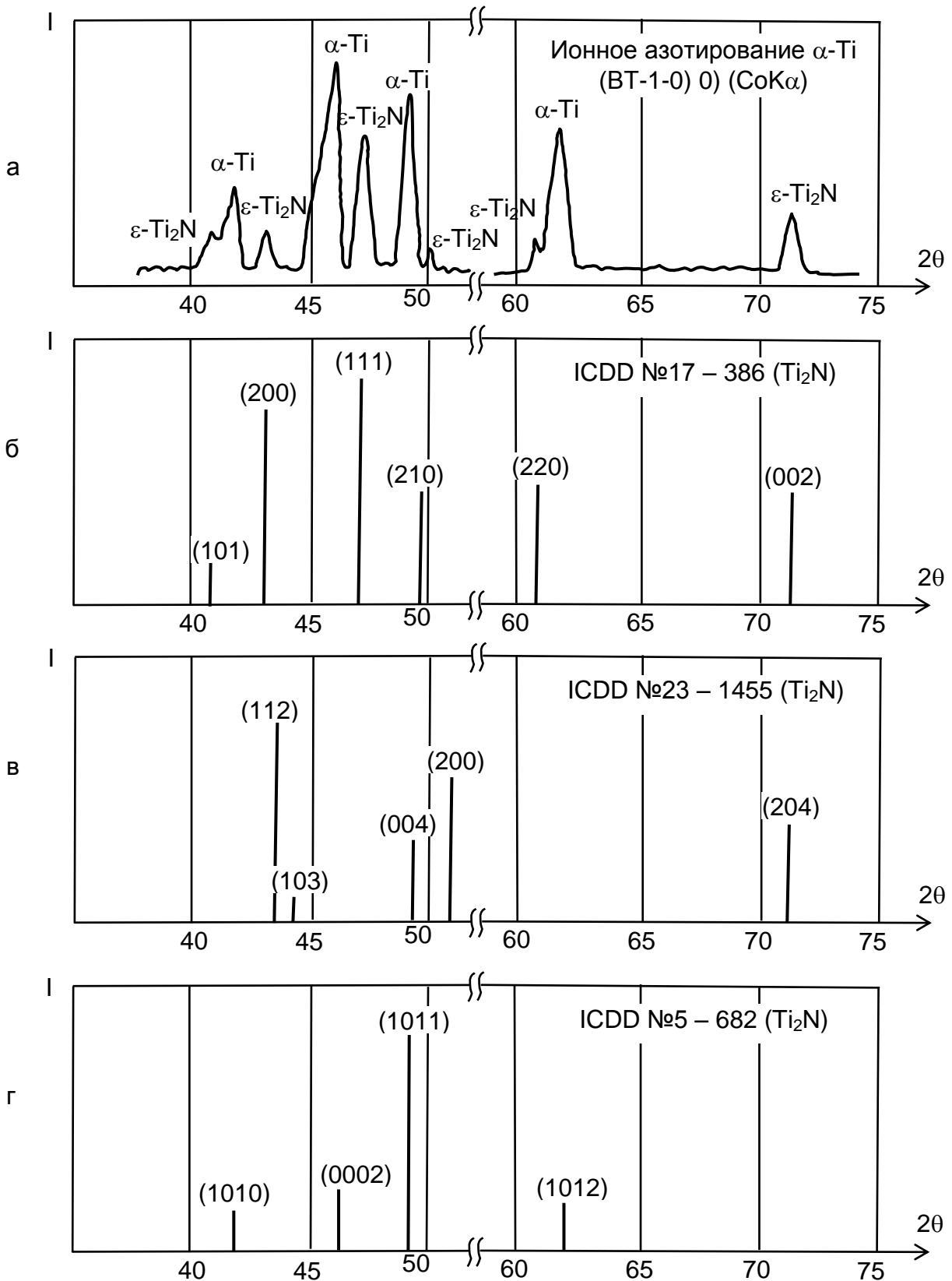


Рисунок 3 – Фазовый анализ текстуры чистого титана (BT1-0) после ионного азотирования: а – участки дифрактограммы в CoK α излучения; б – штрих-рентгенограмма тетрагонального Ti₂N нитрида (ICDD № 17-386); в – штрих-рентгенограмма тетрагонального Ti₂N нитрида (ICDD № 23-1455); г – штрих-рентгенограмма подложки α -Ti (ICDD № 5-682)

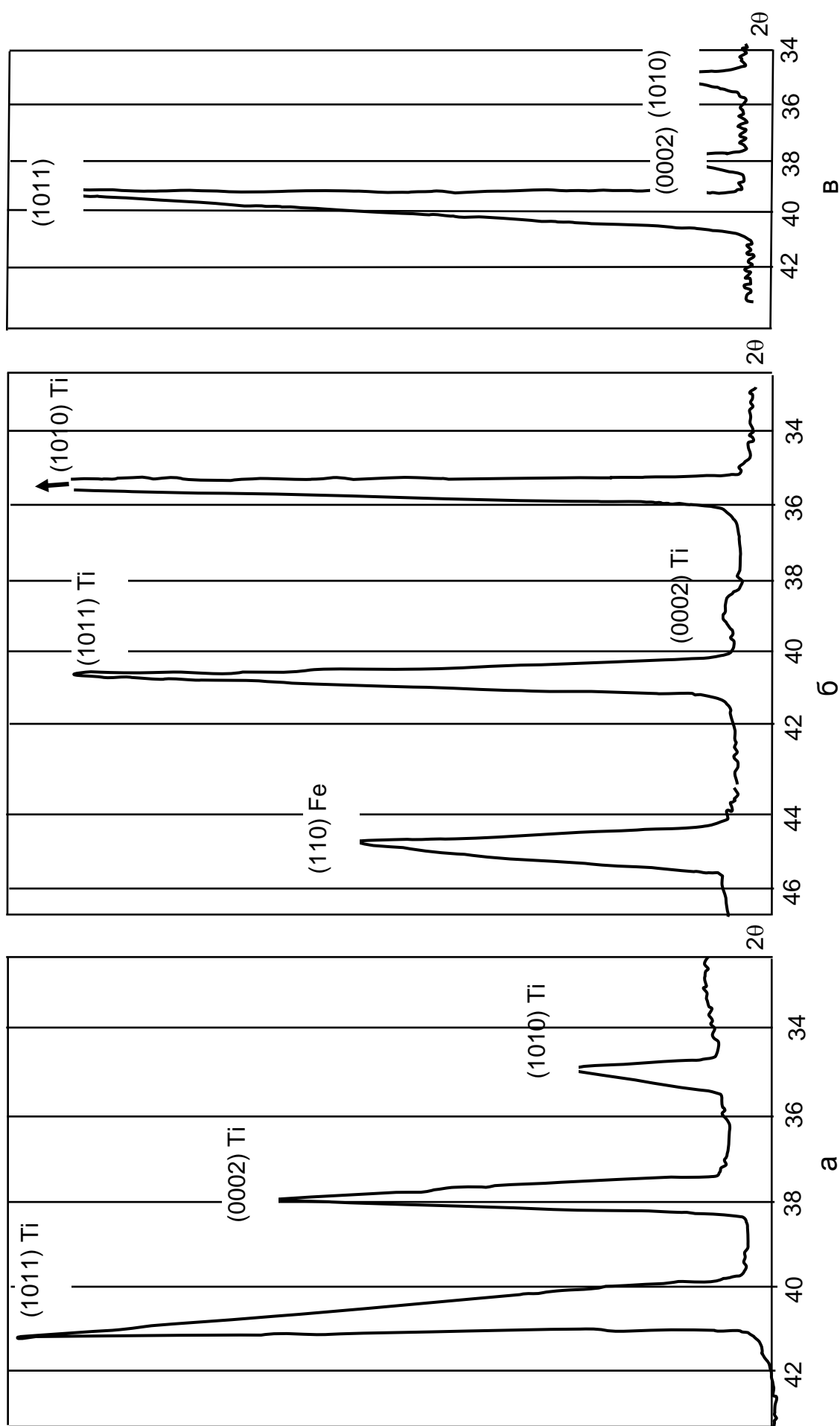


Рисунок 4 – Изменение кристаллографической ориентации титанового покрытия в зависимости от величины опорного напряжения: а – $U_0=100$ В; б – $U_0=150$ В; в – $U_0=200$ В

Выводы

1. Показано, что формирование монослойных титановых покрытий происходит в соответствии с диаграммой состояния. Повышение давления азота при воздействии на поверхность плазмы Ti приводит к образованию фазы δ -TiN; ϵ -Ti₂N с тетрагональной решеткой и δ -TiN фазы с решеткой типа NaCl.

2. Установлено, что в α -Ti имеет бестекстурный характер при низком опорном напряжении, увеличение напряжения приводит к однокомпонентной текстуре (1011), интенсивность которой зависит от толщины покрытия.

Список использованных источников

1. Бычков, А.С. Изменения свойств поверхности деталей на различных этапах формирования вакуумных ионно-плазменных покрытий. Сообщение 1. Неразрушающий контроль поверхности слоев материала. Изменение состояния поверхности на технологическом этапе предварительной очистки [Текст] / А.С. Бычков // Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии: сб. науч. тр. Нац. аэрокосм. ун-та им. Н.Е.Жуковского «ХАИ». – Х., 2016. – Вып. 73. С. 31 – 43.

2. Бычков, А.С. Структура покрытий, формирующихся при конденсации [Текст] / А.С. Бычков // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов: сб. науч. тр. Нац. аэрокосм. ун-та им. Н.Е. Жуковского «ХАИ». – Х., 2016. – Вып. 2 (86). – С. 26 – 30.

3. Гольдшмидт, Х. Дж. Сплавы внедрения [Текст] / Х. Дж. Гольдшмидт. – М.: Мир, 1971. – Вып. 1 – 424 с.

4. Грин, М. Поверхностные свойства твердых тел [Текст] / М. Грин. – М.: Мир, 1972. – 195 с.

5. А. с. № 2037599 Способ нанесения покрытий на изделия методом ионного распыления и устройства для его осуществления [Текст] / Э.М. Волин. – Опубл. 19.06.1995.

6. Самсонов, Г.В. Нитриды [Текст] / Г.В. Самсонов. – К.: Наук. думка. – 1969. – 380 с.

7. Петров Л.М. Формирование фазового состава, структуры и свойств функциональных ионно-плазменных покрытий для деталей широкого применения и инструмента дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.01 / Петров Леонид Михайлович. – М., 2000. – 280 с.

8. Корнилов, И.И. Титан [Текст] / И.И. Корнилов. – М.: Наука, 1975. – 308 с.

9. Самсонов, Г.В. Получение и методы анализа нитридов [Текст] / Г.В. Самсонов, О.П. Кулик, В.С. Полищук. – К.: Наук. думка, 1978. – 315 с.

Поступила в редакцию 13.09.2016.

*Рецензент: д-р техн. наук, проф. В.Е. Гайдачук,
Национальный аэрокосмический университет
им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», г. Харьков.*