

УДК 621.793.7

## НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИЧИН ПРИРОСТА ТВЕРДОСТИ В НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЯХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА

В.М. Шулаев, ст. научн. сотр., Национальный научный центр  
«Харьковский физико-технический институт»

*Аннотация.* По механизму однонаправленного роста «плазма – твердое тело» синтезированы покрытия нестехиометрического кубического нитрида титана  $TiN_y$  в области его гомогенности. Определена твердость покрытий в зависимости от давления азота в процессе синтеза. При определенных пропорциях азота и структурных вакансий в неметаллической подрешетке в покрытиях возникали два сверхтвердых состояния ( $H > 40$  ГПа), соответствующие упорядоченным низкотемпературным фазам  $Ti_3N_2$  и  $Ti_6N_5$ .

*Ключевые слова:* нитрид титана, нестехиометрия, сверхтвердость, покрытия, установка «Булат».

## НОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРИЧИН ПРИРОСТУ ТВЕРДОСТІ В НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТЯХ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНОГО КУБІЧНОГО НІТРИДУ ТИТАНУ

В.М. Шулаєв, ст. наук. співр.,  
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

*Анотація.* За механізмом односпрямованого росту «плазма – тверде тіло» синтезовано покриття нестехіометричного кубічного нітриду титану  $TiN_y$  в області його гомогенності. Визначено твердість покриттів залежно від тиску азоту в процесі синтезу. За певних пропорцій азоту і структурних вакансій в неметалічній підрешітці в покриттях з'являлися два надтвердих стани ( $H > 40$  ГПа), відповідні впорядкованим низькотемпературним фазам  $Ti_3N_2$  і  $Ti_6N_5$ .

*Ключові слова:* нітрид титану, нестехіометрія, надтвердість, покриття, установка «Булат».

## NEW DATA CONCERNING CAUSES OF HARDNESS INCREASE IN NANOSTRUCTURED COATINGS OF NON-STOICHIOMETRIC CUBIC TITANIUM NITRIDE

V. Shulayev, senior researcher, National Science Center  
«Kharkiv Institute of Physics and Technology»

*Abstract.* The non-stoichiometric coatings of the cubic titanium nitride  $TiN_y$  were synthesized in its homogeneous area by one-directed growth through the plasma-solid mechanism. The coating hardness was measured depending on the nitrogen pressure during the synthesis process. At certain proportion of nitrogen and structural vacancies two super-hard states ( $H > 40$  GPa) appeared in non-metal sub-lattice. They correspond to the ordered low-temperature  $Ti_3N_2$  and  $Ti_6N_5$  phases.

*Key words:* titanium nitride, non-stoichiometry, super-hardness, coatings, equipment «Bulat».

### Введение

Нитрид титана относится к классу сильно нестехиометрических соединений [1]. При составе, близком к стехиометрическому, кри-

сталлическая структура  $TiN$  представляет собой ГЦК решетку типа NaCl с периодом кристаллической решетки 0,424 нм [2]. Характерная особенность этого соединения состоит в как бы независимом существовании

металлической ГЦК подрешетки, которая служит матрицей для атомов азота, внедряющихся в октаэдрические межузельные пустоты и образующих собственную неметаллическую ГЦК подрешетку.

### Анализ публикаций

Неметаллическая подрешетка атомов азота сдвинута относительно подрешетки атомов титана в направлении пространственной диагонали куба так, что узел  $[[000]]$  азотной ячейки совпадает с узлом  $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$  титановой ячейки.

В нестехиометрическом кубическом нитриде титана  $TiN_y$  ( $y < 1$ ) в пределах области гомогенности дефицит атомов азота в неметаллической подрешетке компенсируется вводом структурных вакансий. Изменение отношения концентрации азота к концентрации титана ( $N/Ti$ ) сопровождается уменьшением или увеличением концентрации структурных вакансий. Структурные вакансии хаотично распределены в подрешетке азота, хотя в двух случаях атомы азота и структурные вакансии могут упорядочиваться [3]. Металлическая подрешетка титана остается при этом полностью комплектной.

В отличие от компактного нитрида титана отклонения от стехиометрии при синтезе покрытий возможно как в сторону уменьшения содержания азота от фазы  $TiN$ , так и в сторону увеличения [4].

На диаграммах состояния фазу кубического нитрида титана с дефицитом азота обозначают по-разному:  $TiN$ ,  $\delta$ - $TiN$ ,  $TiN_x$ ,  $TiN_y$ . Все эти обозначения тождественны. В данной работе нестехиометрический кубический нитрид титана будем обозначать  $TiN_y$  согласно [5].

Основным технологическим свойством в покрытиях нестехиометрического кубического нитрида титана, интересным для практики, является твердость. Поэтому поиск возможности повышения твердости в зависимости от стехиометрического состава наноструктурных покрытий не теряет своей актуальности. Необходимо учесть, что основной парк технологического оборудования промышленных предприятий на сегодняшний день состоит из установок типа «Булат» и их аналогов [6].

### Цель работы

В данной работе исследовались  $TiN_y$  покрытия, синтезированные в области нестехиометрических составов по механизму однонаправленного роста «плазма – твердое тело». Концентрация азота в покрытиях находилась в пределах области гомогенности.

### Методика экспериментов

Для получения покрытий использовалась серийная установка «Булат-6» [7]. Испаряемый материал – титан марки ВТ1-0. Ток дуги составлял 85 А. Давление азота в камере варьировалось в диапазоне  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  Торр. Расстояние от испарителя до неподвижной подложки – 250 мм. Материал подложки – закаленная быстрорежущая сталь Р6М5. В процессе синтеза покрытий на подложку подавали постоянный отрицательный потенциал смещения величиной 230 В. Толщина покрытий при измерениях твердости составляла 7 мкм. Для исследований в растровом электронном микроскопе покрытия толщиной 2,5 мкм наносились на медную подложку.

Микрофрактография изломов покрытий изучалась на растровом электронном микроскопе Zeiss Ultra 55 по методике, описанной в работе [8]. Растровый микроскоп был оснащен системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA-350. На микроанализаторе был проведен общий химический анализ и определена концентрация азота в нитридных покрытиях.

Твердость ( $H_n$ ) покрытий определялась по глубине проникновения индентора в материал покрытия. Автоматическое микроиндентирование проводили с помощью индентора «Микрон-Гамма» с пирамидой Берковича. Нагрузка менялась в пределах 20 г с автоматически выполняемым нагружением и разгрузением на протяжении 30 с, а также записью диаграмм нагружения и разгрузки в координатах  $F-h$ , где  $F$  – нагрузка на индентор,  $h$  – глубина проникновения индентора в материал покрытия [9].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведен энергодисперсионный спектр от элементов, выявляемых в покрытиях нитрида титана. Основными компонентами покрытия являются титан и азот. Фоно-

выми примесями являются кислород и углерод с общим содержанием менее 1 ат.%. Фоновые примеси присутствуют во всех синтезированных покрытиях. В спектре также наблюдается пик от медной подложки.

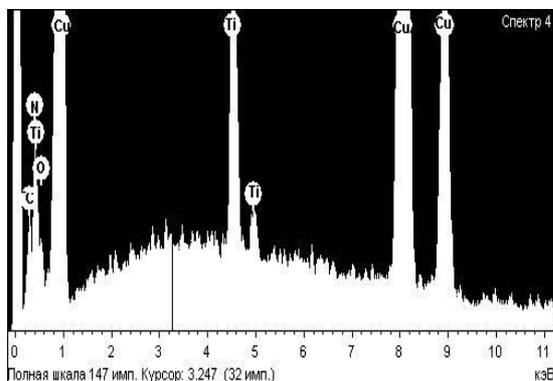


Рис. 1. Энергодисперсионный спектр

На рис. 2 приведена микрофрактограмма подвергнутого хрупкому разрушению покрытия на медной подложке. Затвердевшие сфероподобные микро- и нановключения металлического титана распределены как на поверхности фрагментов покрытия, так и в его объеме.

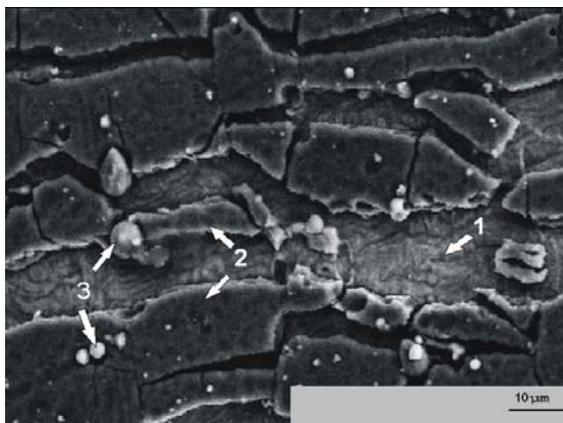


Рис. 2. Общая микрофрактограмма после хрупкого разрушения  $TiN_y$  покрытия. Толщина покрытия 2,5 мкм: 1 – поверхность медной подложки; 2 – разрушенные фрагменты  $TiN_y$  покрытия; 3 – микро- и нановключение частиц металлического титана

На рисунке хорошо видны характерные магистральные трещины. Покрытия разрушаются на отдельные фрагменты, которые удерживаются силами адгезии на пластически деформированной медной подложке. Затвердевшие сфероподобные микро- и нановключения распределены как на поверх-

ности фрагментов, так и в их объеме, выявляясь на изломах. Локальный химический анализ состава микро- и нановключений показал, что они полностью соответствуют материалу титанового катода, а фрагменты покрытия являются нестехиометрическим кубическим нитридом титана. Таким образом, из анализа электронномикроскопических изображений и локального химического анализа следует, что покрытия, полученные вакуумно-дуговым осаждением, являются двухфазными. Первая фаза – нестехиометрический кубический нитрид титана  $TiN_y$ . Вторая фаза – микро- и наночастицы металлического титана, «замурованные» в нитридную матрицу.

Микро- и нановключения металлического титана ( $\alpha-Ti$ ), попавшие на растущую поверхность покрытия на начальной стадии синтеза, «замуровываются» в его объем, приводя к формированию гетерогенной структуры (рис. 3, стрелка 1). Размеры крупных микрочастиц могут быть сопоставимы с толщиной покрытий (рис. 3, стрелка 2).

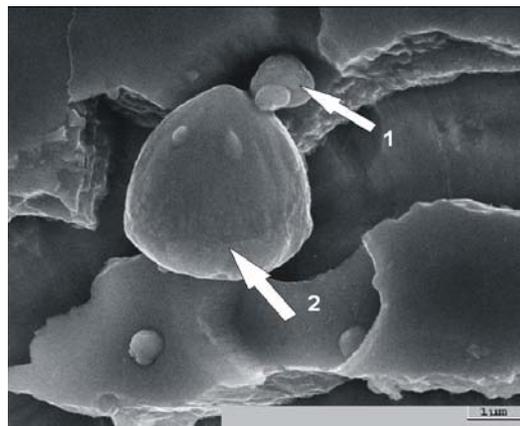


Рис. 3. Микро- и наночастицы металлического титана: 1 – частицы, «замурованные» в объем; 2 – микрочастица, сопоставимая с толщиной покрытия

Микро- и наночастицы, прилипшие к фронту осаждения на окончательных стадиях синтеза, могут лишь частично «замуроваться». Они слабо связаны с поверхностью покрытия, однако на завершающей стадии процесса синтеза они экранируют осаждаемый поток от поверхности, создавая локальные неоднородности по толщине покрытия (микрорельеф) за счет эффекта «затенения». По-видимому, это основной механизм, ответственный за создание поверхностной шероховатости (оптической тусклости) в покрытиях

нитрида титана. Отделившиеся от поверхности частицы металла оставляют характерный след в виде «лунки» (рис. 4, стрелка 2).

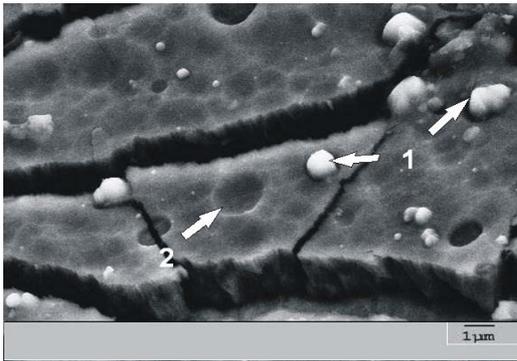


Рис. 4. Микро- и наночастицы на поверхности покрытия, попавшие на поверхность на завершающей стадии синтеза: 1 – частицы, «прилипшие» к поверхности; 2 – «лунки» от отделившихся частиц

Твердость покрытий, полученных традиционным вакуумно-дуговым методом при постоянном потенциале подложки 230 В, представлена на рис. 5. Имеет место появление двух пиков сверхтвёрдости (выше 40 ГПа) при давлениях  $1,5 \cdot 10^{-3}$  и  $6 \cdot 10^{-2}$  Торр, а также общий прирост твердости в сравнении с покрытиями, получаемыми по традиционной технологии с вращающейся подложкой.

Как следует из рис. 2, исследуемые покрытия являются двухфазными. Это главное отличие от компактного (массивного) однофазного нитрида титана  $TiN_y$ . Поэтому данные по измерению твердости, полученные при исследовании

компактных образцов нестехиометрического кубического нитрида титана, нельзя привлечь для сравнительного анализа и, в первую очередь, нельзя использовать справочное значение модуля нормальной упругости.

Для двухфазной системы значение модуля нормальной упругости можно принять как величину, равную среднему значению модулей нормальной упругости отдельных фаз в зависимости от их объемного содержания (удельного объема).

По этой причине объемная доля металлических включений является существенным фактором, влияющим на твердость вакуумно-дуговых покрытий. Поэтому от выбранного способа нанесения покрытий, влияющего на захват частиц металлической фазы, существенно зависит и твердость покрытий.

При однонаправленном способе осаждения в покрытия попадает меньше частиц металлической фазы, чем при осаждении в общепромышленной установке с вращающимися подложками. Один из механизмов подавления захвата таких частиц описан в работе [10].

Твердость двухфазных покрытий для промышленного способа получения не превышает 20–25 ГПа. При выбранном в этой работе способе синтеза твердость двухфазных покрытий увеличилась до 34–39 ГПа за счет относительного снижения объемной доли металлических частиц.

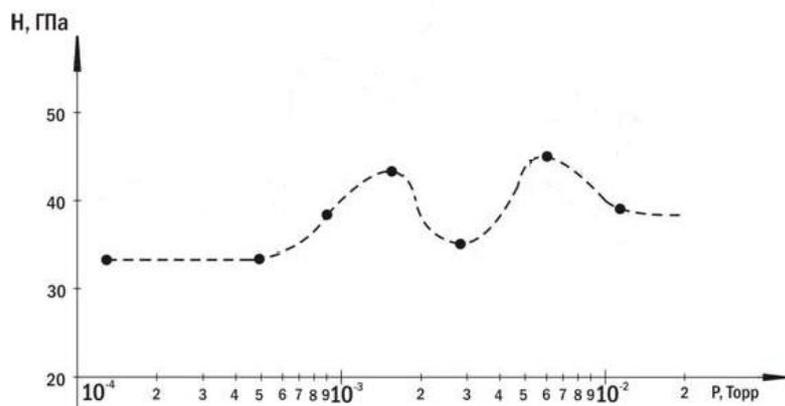


Рис. 5. Твердость  $TiN$ -покрытий, полученных при различных давлениях азота при вакуумно-дуговом осаждении с постоянным потенциалом смещения 230 В, приложенным к подложке

Локальный прирост твердости в двух случаях (45 и 47 ГПа) связан с возможным эффектом низкотемпературного упорядочения в продуктах синтеза. В компактном (массивном) нестехиометрическом кубическом нитриде титана описано следующее явление [4]. При определенных пропорциях азота и структурных вакансий в неметаллической подрешетке возможно возникновение упорядоченных низкотемпературных фаз  $Ti_3N_2$  и  $Ti_6N_5$ . Если первое фазовое состояние открыто экспериментально, то существование второй фазы предсказано теоретически.

Появление двух пиков твердости связано, по-видимому, с достижением в покрытиях концентрации по азоту и структурным вакансиям, которые соответствуют синтезу двух низкотемпературных фаз, соответствующих составу  $Ti_3N_2$  и  $Ti_6N_5$  с упорядоченным распределением структурных вакансий. Эти фазы будем считать различными состояниями нестехиометрического кубического нитрида титана  $TiN_y$ . Двухфазное состояние представляет собой систему металлических микро- и нановключений в матрице фазы  $TiN_y$ .

### Выводы

1. Уменьшение захвата микро- и наночастиц металлического титана технологическими способами является эффективным методом повышения твердости двухфазных вакуумно-дуговых двухфазных покрытий.
2. Локальный прирост твердости в двухфазных покрытиях возможен в очень узком диапазоне давлений при достижении достехиометрических составов, соответствующих упорядоченным нитридным фазам  $Ti_3N_2$  и  $Ti_6N_5$ .

### Литература

1. Sue J. A. Development of arc evaporation of non-stoichiometric titanium nitride coatings / J. A. Sue // *Surface and Coating Technology*. – 1993. – Vol. 61, №1. – P. 115–120.
2. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов / Л. Тот. – М.: Мир, 1974. – 294 с.

3. Гусев А.И. Превращения беспорядок-порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях / А.И. Гусев // *Успехи физических наук*. – 2000. – Т. 170, № 1. – С. 3–40.
4. Rafael R. Manory X-ray characterization of  $TiN_x$  films with  $CaF_2$ -type structure / Rafael R. Manory, G. Kimmel // *Thin Solid Films*. – 1987. – Vol. 150. – P. 277–282.
5. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле / А.И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 856 с.
6. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия: монография / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
7. Гольдинер Е.Г. Установка для нанесения покрытий вакуумно-плазменным методом «Булат-6»: Обзор основных конструкторских разработок ХФТИ за 1984–1985 гг. / Е.Г. Гольдинер, Г.Н. Гутник, А.В. Серов и др. – М.: ЦНИИатоминформ, 1985. – С. 5–18.
8. Шулаев В.М. Диагностика вакуумно-дуговых наноструктурных покрытий монокристалла титана, содержащих микро- и нановключения металлической фазы / В.М. Шулаев, В.Н. Ткач, О.В. Верцанова // *Производственная лаборатория*. – 2007. – № 4 (13). – С. 15–16.
9. Горбань В.Ф. Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования / В.Ф. Горбань, Н.А. Мамека, Э.П. Печковский, С.А. Фирстов // сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. – Харьков. – 2007. – Т. 1. – С. 52–55.
10. Шулаев В.М. Макрочастицы в Ti-Si-N-покрытиях, осаждаемых из вакуумно-дуговой плазмы с ионной имплантацией. Нанотехнологии / В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.А. Столбовой. – 2007. – Т.1. – С. 19–23.

Рецензент: С.С. Дьяченко, профессор, д.т.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 26 августа 2010 г.