

Рентгеноструктурен анализ на многослойни покрития отложени върху инструментална стомана X12M

Ваня Захариева

Резюме: Върху стомана X12M чрез магнетронно разпръскване на мишена от сплав VT3-1 във вакуумна пещ и последователно натичане на реакционните газове CH_4 и N_2 са отложени, дву- и трислойни покрития от типа Ti/TiC/TiN... За целта е използван небалансиран правотоков (DC) магнетрон. Работата е част от комплексни изследвания по проблемите, свързани с отлагането на многослойни покрития с водещ карбиден подслои. Посредством рентгеноструктурен анализ е определен фазовият състав и е пресметнат коефициента на текстурираност.

Ключови думи: (MS)-магнетронно разпръскване, коефициент на текстурираност, многослойни покрития

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Повишените изисквания към материалите днес се дължат на нарастналите работни скорости, натоварвания върху машиностроителните части, температурата и агресивността на средите. Много често еднослойните покрития не отговарят на подобни изисквания, затова се използват многослойни системи, които позволяват да бъдат успешно решени съответните проблеми. Многослойните системи дават по-широки възможности да се контролират структурата (вътрешните напрежения и еластичното поведение на материалите) следователно и свойствата на покритията. Те имат редица предимства, ако технологичният процес на получаване е правилно избран [5]. До момента са получени TiN/CrN, TiN/TiC, CrN/CrC нанометрични слоеве, а също и наномодулирани TiN покрития с модулационен период от 6 до 80 nm и обща дебелина на покритията от 100 до 400 nm [1]. За напълно нов материал, се счита мултислой с дебелина на отделния подслои от порядъка на размерите на кристалната решетка 2÷5 nm (свърхрешетка). Той притежава своята, напълно различни от тези на съставящите го материали [2]. Такива свойства показват материали с големина на зърната от около 10 nm. Нитридните покрития на преходните метали със състояние на свърхрешетка са свърхтвърди материали, чиято твърдост достига до 45÷55 GPa (4500 – 5500HV), пример за това са TiN/VN, TiN/AlN и др. [3, 4, 5]. Използваните методи за тяхното получаване са главно магнетронно разпръскване и катодно изпаряване, като съществува възможност за комбинирането на двата метода и съчетаване на предимствата им в лабораторни и промишлени условия.

Цел на настоящата работа е провеждане на рентгеноструктурен анализ и пресмятане на коефициента на текстурираност на многослойни покрития от типа Ti/TiC/TiN... отложени върху подложки от стомана X12M в еднокамерна вакуумна пещ чрез магнетронно разпръскване на титанова сплав VT3-1 от един източник на пари и последователна смяна на реакционните газове – азот и метан.

2. МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА И ИЗСЛЕДВАНИЯТА

Покритията са нанесени върху образци с размери $d = 25$ [mm] и $h = 5$ [mm] от стомана X12M (C-1.45÷1.65%; Si-0.15÷0.35%; Mn-0.15÷0.40%; Cr-11.0÷12.5%; V-0.15÷0.30%; Mo-0.40÷0.60%). Мишената е изработена от техническа титанова сплав VT3-1. (Ti-89.5288%; Al-5.7718%; Cr-1.4205%; Mo-2.3636%; Fe-0.38275; Si-0.2806%). Отлагането е осъществено в еднокамерна вакуумна пещ, оборудвана с небалансиран правотоков магнетрон [6]. При начален вакуум $3.5\div 7.8 \cdot 10^{-4}$ [mbar]. Преди отлагането, подложките са нагрявани до температура на метализиране $T_m = 500^\circ$ [C] за режимите от 1 до 5 и 650° [C] – за 6* и 7*. След вакуумиране до $4\div 6 \cdot 10^{-4}$

[mbar], подложките са почистени в тлеещ разряд и поток от Ar 29 [sccm], при налягане $1,5 \cdot 10^{-1}$ [mbar] за 10 [min] и напрежение -900 [V]. Покритията са отлагани за различни времена в зависимост от вида на подслоя, при налягане $5.3 \div 8.1 \cdot 10^{-3}$ [mbar] и мощност на разпръскване 2 [kW] в смес от потоци: Ar-10÷12 [sccm], CH₄-30÷34 [sccm] и N₂-3÷4 [sccm], осигуряващи скорост на кондензацията 0,10÷0,04 [µm/min] за разстояние мишена – подложка L_{м-п} = 70 [mm]. Преди основното покритие е отлаган междинен слой Ti_(Ме) с дебелина 1÷2 [µm] при разпръскване на мишената в Ar~11 [sccm] за 10 [min]. Проведени са общо 8 режима, параметрите на които са посочени в Таблица 1. Коефициентът на текстураност е пресметнат по формулата:

$$\delta_{\langle hkl \rangle} = \frac{I_{e1}^{\langle hkl \rangle} / I_{r1}^{\langle hkl \rangle}}{\sum_{i=1}^n \left\{ I_{ei}^{\langle hkl \rangle} / I_{ti}^{\langle hkl \rangle} \right\}} \quad (1)$$

където:

$I_{e1}^{\langle hkl \rangle}$ - експериментална стойност на интензитета на съответния пик на изследваната фаза;

$I_{r1}^{\langle hkl \rangle}$ - таблична стойност на интензитета на съответния пик на изследваната фаза;

$I_{ei}^{\langle hkl \rangle}$ - експериментални стойности на интензитетите на всички пикове на изследваната фаза, открити в дадената рентгенограма;

$I_{ti}^{\langle hkl \rangle}$ - таблични стойности на интензитетите на всички пикове на изследваната фаза, открити в дадената рентгенограма;

n - брой на излезлите пикове на изследваната фаза в дадената рентгенограма.

Проведени режими

Таблица 1

Ре- жим №	Покритие	P _{нач} [mbar]	P _{раб} [mbar]	U [V]	I [A]	G _N [sccm]	G _{CH4} [sccm]	Време [min]
0	TiC/TiN	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	310	7.1	3.9	21÷23	60/60
1	TiC/TiN/TiC	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	320÷380	7	3.6	21÷23	40/40/40
2	TiC/TiN	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	360	7	3.6	21÷23	20/60
3	TiC/TiN/TiC	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	340÷400	6.8÷7	3.3÷3.5	23	20/40/40
4	TiC/TiN	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	350÷360	6.8÷7	3.3÷3.4	23÷24	30/90
5	TiC/TiN/TiC	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	330÷400	7÷7.1	3.3	23	20/80/20
6*	TiC/TiN	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$	320÷380	6.8÷7	3.4	23	60/60
7*	TiC/TiN/TiC	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	320÷360	6.6÷7	3.4	23	40/40/40

Режим № Покритие	Стомана X12M	
	Подложка	Кондензат
0. TiC/TiN	α Fe	Ti, (Ti,Me)N
1. TiC/TiN/TiC	α Fe, (Cr ₇ C ₃)	Ti, (Ti,Me)C/(Ti,Me)N
2. TiC/TiN	α Fe, (Cr ₇ C ₃)	Ti, (Ti,Me)N
3. TiC/TiN/TiC	α Fe, (Cr ₇ C ₃)	Ti, (Ti,Me)C/(Ti,Me)N
4. TiC/TiN	α Fe, (Cr ₇ C ₃)	Ti, (Ti,Me)N
5. TiC/TiN/TiC	α Fe, (Cr ₇ C ₃)	Ti, (Ti,Me)C/(Ti,Me)N
6* TiC/TiN	α Fe	Ti, (Ti,Me)N
7*TiC/TiN/TiC	α Fe	Ti, (Ti,Me)C/(Ti,Me)N

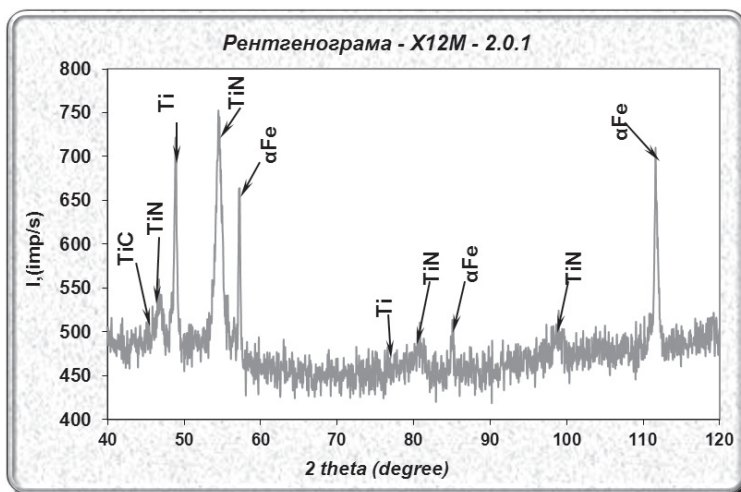
Проведен е качествен рентгеноструктурен анализ за определяне на фазовия състав и текстурата. Изследванията са направени с рентгенов дифрактометър "URD-6" в Fe-K_α лъчение.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

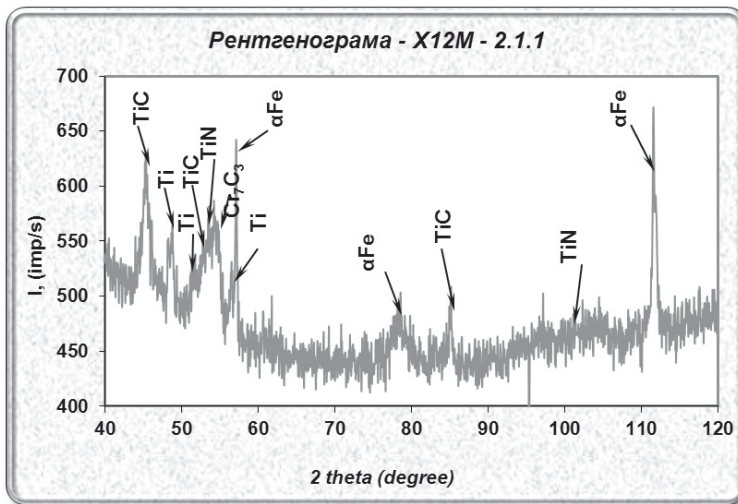
3.1. Рентгеноструктурен анализ

Според приложените рентгенограми покритията съдържат съответните карбидни или нитридни фази съгласно режима на отлагане (фиг.1). При нито една от тях не се наблюдава широко хало на пиковите, подсказващо наличието на ултрадисперсна структура.

От таблица 2 е видно, че при всички режими присъства линията на желязото от подложката и титана от междинния слой, отлаган за релаксиране на напреженията и



a/



б/

Фиг.1 Рентгенограми на: а/- двуслойно и б/-трислойно покритие

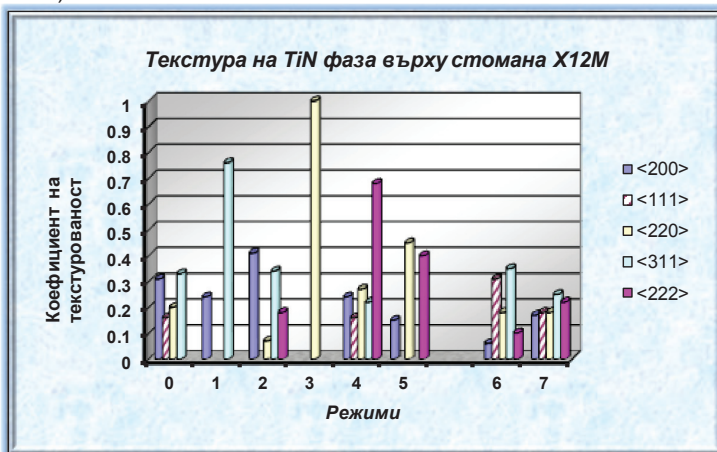
подобряване на връзката с подложката. Причина за поява на линии от стоманата е малката дебелина на покритията ($5\pm 13\ \mu\text{m}$), поради което рентгеновият сноп е достигнал до подложката.

С изключение на 2, 4 и 6 режими при дву- и трислойните покрития се появяват линиите и на двете фази от редуващите се подслоеове – нитриден и карбиден. Най-вероятно особено при режими 4 и 6 въглеродът е с по-ниска концентрация и подслоевете не са чисто карбидни, а смес от карбиди и твърд разтвор на въглерода в титана. В такъв случай, предвид дяловото участие на сумарната дебелина на карбидните подслоеове, процентът на карбидите в изследвания обем е под границата на рентгеновата видимост. При режим 2 причината е малката дебелина на единствения карбиден подслой. Очевидно броят на линиите на отделните фази зависи от сумарната дебелина на съответните нитридни и карбидни подслоеове. Характерна особеност в рентгенограмите е отместването не само на линиите на нитридите и карбидите, а и на желязото. Съмнения за наличие на фазата хромов карбид (Cr_7C_3) от подложката не са основателни поради малкото дялово участие на тази фаза (под 5%, т.е под границата на рентгеновата видимост). Най-вероятно това е отместената линия на желязото от подложката поради легираността на ферита.

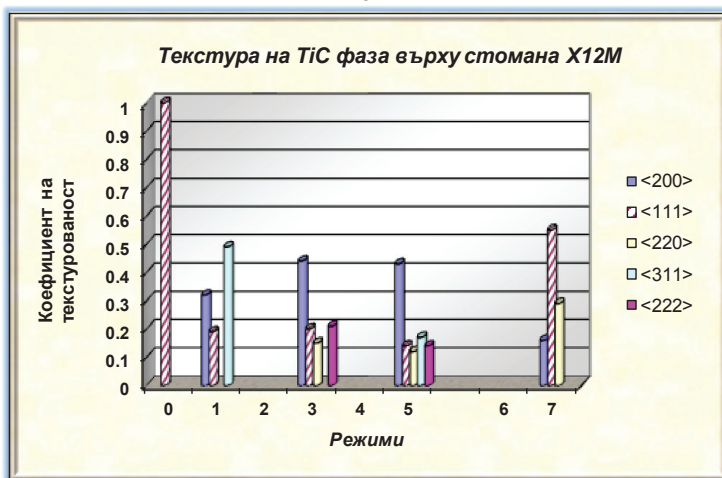
Предвид еднаквата кристална решетка на нитридите и карбидите и възможността им да образуват безкраен ред от твърди разтвори тези фази вероятно не са чисти и в повечето случаи става дума за карбонитриди. Това може да се дължи на голямото количество азот поради високото начално налягане на остатъчната атмосфера, дебелината на отделните подслоеове, на недостатъчното изчистване на мишената при преминаване от нитрид към карбид и обратно, защото липсва защитен екран между подложката и мишената. Освен това пещта е с графитов нагревател, графитова изолация и дифузионна помпа, поради което вакуумът е маслен, а атмосферата съответно въглеродосъдържаща. Подкрепа на това дава информацията от GDOES анализа на подобни покрития, получавани преди при същите условия.

3.2.Текстура

Данните от рентгенограмите показват, че покритията не са така силно текстуrowани, както при подобни други изследвания. Текстуrowата на двуслойните и трислойните покрития зависи от времето на отлагане на първият карбиден подслоy. При режимите от 0 до 4 за TiN фаза коефициента на текстуrowаност по направление <200> се запазва сравнително еднакъв, (очаква се твърдостта при тези режими да бъде по-висока), докато по направление <220> при режим 3 достига единица. Най-висок коефициент на текстуrowаност по направление <311> се отбелязва при режим 1. Сравнително нисък е коефициентът на същата фаза по направление <111>, който за всички режими е под 0,3. Слабо изразена е текстуrowата по направление <222>.(фиг.2-а/).



а/



б/

Фиг.2. Текстуrowа на фазите TiC и TiN в многослойни покрития върху стомана X12M (L_{M-n}=70)

Още по-слабо изразена е текстурата на TiC фаза (фиг.2-б/). Завишен коефициент на текстурированост се наблюдава само по направление <111> за режими 0 и 7. Останалите режими 2, 4 и 6 не са показали наличие на текстурированост на TiC фаза, поради малката дебелина на карбидните подслое.

ИЗВОДИ:

1. Фазовият състав на покритията зависи от конкретните условия на отлагане. При коректно изпълнение на процеса той отговаря на предварително проектирания, като броят на линиите на отделните фази зависи от сумарната дебелина на съответния вид слоеве, а линиите са отместени поради легираност на фазите.
2. Повишеното съдържание на азот, поради ниския начален вакуум е причина за улесненото образуване на нитридни или карбонитридни слоеве. За избягването му е необходимо да се повиши началния вакуум, а за по-точното отделяне на слоевете е необходимо да се въведе защитен екран между мишената и подложката. Наличието и на въглероден вакуум, поради голямото количество графитови елементи в нагревното пространство и обратния маслен поток от дифузионната помпа, превръща в някаква степен слоевете от чисто карбидни и нитридни в карбонитридни.
3. Получените покритията не са силно текстурирани, като коефициентът на текстурированост се определя от дебелината на подслоя, температурата на метализация и времето на отлагане.

ЛИТЕРАТУРА:

- [1].Fang Te-Hua, Jian Sheng-Riuа, Chuu Der-San „Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation”, Applied Surface Science, vol. 228, 2004, Pages 365-372.
- [2].Koehler, J.S., Physics. Reviu. 1970, 547.
- [3].Musil J., Surface and Coatings Technology, 125 (2000) 322-330
- [4].Musil, J., „Hard and superhard nanocomposite coatings”, Surface and Coatings Technology, 2000.
- [5]. Ziegele H., Rebholz C., Voevodin A., Leyland A., Rohde S., Matthews A., Tribology International, Vol. 30, №. 12, Pages 845–856, 1997.
- [6]. Захариева В., Дисертация, 2008 г., РУ "А. Кънчев"

За контакти:

Гл. ас. д-р Ваня Георгиева Захариева, катедра "Материалознание и технология на материалите", Русенски университет "Ангел Кънчев", Тел.: (082) 888 306, vzaharieva@uni-ruse.bg