

КОНЦЕНТРАЦИОННО-СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ КОНДЕНСАТАХ (W, Ti)C ТВЕРДОГО РАСТВОРА

О.В. Соболев

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"
Украина

Поступила в редакцию 15.01.2007

При температуре осаждения 80 – 560 °С в нанокристаллических конденсатах (W, Ti)C – твердого раствора выявлена начальная стадия концентрационного расслоения, проходящего без формирования двухфазного состояния с некогерентной границей.

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесное состояние, в котором находится материал после его осаждения из ионно-плазменных потоков, делает его структуру чрезвычайно чувствительной к любым внешним воздействиям [1, 2], в том числе к действию термического фактора [3 – 6]. Такие структуры склонны к самоорганизации, движущей силой которой является стремление системы минимизировать свободную энергию конденсата [2]. Избыточная свободная энергия конденсированной из ионно-плазменных потоков системы обусловлена относительно высокой энергией осаждаемых частиц (электронвольтный диапазон) и сверхвысокой скоростью термализации, что приводит к формированию неравновесной концентрации точечных и линейных дефектов, высоких структурных напряжений, нанокристаллического состояния с высокой плотностью неравновесных границ. Самоорганизация структуры в таких диссипативных материалах происходит как на наноуровне, в результате создания и упорядочения комплексов точечных дефектов или дислокаций, так и путем создания упорядоченных концентрационно-структурных образований на субмикро-, микро-, и макромасштабных уровнях организации [2]. Особенно ярко такое концентрационно-структурное упорядочение под действием термического фактора выражено при формировании конденсатов твердых растворов. Так было установлено [7], что при отжиге конденсатов твердого раствора $(\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})\text{O}_2$ в интервале температур 800 – 900 °С происходит концентрационное расслоение твердого раствора с формированием двух фаз с гексагональной решеткой

TiO_2 и SnO_2 в виде периодически чередующихся доменов. Предположение о возможности подобного по схеме расслоения в твердом растворе $(\text{W}_{0,85}\text{Ti}_{0,15})\text{C}_{1-x}$ было высказано в работе [8]. Однако, подтвердить факт такого процесса используемым в этой работе комплексом исследовательских методик не удалось, как и не удалось определить основные причины, стимулирующие расслоение твердых растворов в конденсированном состоянии.

Повышенный интерес, проявляемый в настоящее время к исследованиям термической стабильности структурно-фазового состояния ионно-плазменных конденсатов (W, Ti)C – твердого раствора с кубической кристаллической решеткой типа NaCl [9], обусловлен хорошими перспективами промышленного использования этого материала, например, в виде защитных высокотвердых покрытий на деталях машин и инструменте [9 – 10]. По аналогии с монокарбидами переходных металлов для материалов квазибинарной системы WC-TiC ожидаются высокие механические характеристики. Кроме того, монокарбиды переходных металлов с кубической решеткой типа NaCl и слоистой вдоль направления [11] упаковкой металлических и неметаллических атомов, имея достаточно большую область гомогенности могут быть устойчивы к высокой концентрации характерных для ионно-плазменных конденсатов неравновесных вакансий [2].

Однако, появление таких неравновесных вакансий переводит систему в метастабильное состояние со значительно меньшими по сравнению с крупнокристаллическими массивными материалами значениями энергии

активации структурных превращений, а также позволяют осуществляться процессу концентрационного расслоения в конденсатах твердых растворов [6, 11]. Несмотря на неоспоримую важность понимания закономерностей такого процесса для прогнозирования стабильности фазового состава, структурного состояния и функциональных характеристик конденсированного материала как после конденсации, так и при многофакторном воздействии, до настоящего времени работ, в которых были бы представлены систематические исследования в этом направлении, практически нет.

Поэтому целью данной работы было на примере ионно-плазменных конденсатов (W, Ti)C твердого раствора с кубической решеткой, полученного при распылении квазибинарной системы WC-TiC, установить закономерности протекания концентрационно-структурного упорядочения в нанокристаллических конденсатах в зависимости от состава распыляемой мишени и температуры конденсации.

Выбор атомов вольфрама и титана в качестве составляющих металлической подрешетки обусловлен сильным различием их по химической активности к атомам углерода (титан расположен в 4-й группе и 4-м периоде, а вольфрам в 6-й группе и 6-м периоде системы элементов). Кроме того, большое различие по массам и соответственно рассеивающая способность Ti и W атомов, обеспечивает для этой системы высокую выявляемость различных стадий концентрационно-структурного упорядочения, например, при использовании для этого рентгendifракционных методов.

Образцы были получены ионным распылением (магнетронная схема) при распылении горячепрессованных мишеней с различным объемным содержанием входящих в них WC и TiC составляющих (31 мол.%TiC – 69 мол.%WC и 15 мол.%TiC – 85 мол.%WC). Для распыления использовалась планарная магнетронная схема ионного распыления. Распыление осуществлялось в среде инертного газа Ar при давлении 2 – 3 мТорр. Подаваемое распыляющее напряжение составляло 320 – 400 В, что обеспечивало скорость конденсации $\approx 0,5$ нм/с. В качестве под-

ложек использовалась алюминиевая катанная фольга толщиной 15 мкм.

Исследование фазового состава и структуры конденсатов осуществлялось методом широкоугольной рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в излучении Cu-K $_{\alpha}$ по стандартной методике [6].

Для исследования начальных стадий структурного упорядочения при концентрационном расслоении использовался метод малоугольного рентгеновского рассеяния. Исследования осуществлялись на малоугловом дифрактометре ДРАМ-2,0, в излучении Cu-K $_{\alpha}$, при напряжении на трубке 32 кВ и токе 25мА. Регистрация рассеянного излучения осуществлялась в интервале углов 0,05 – 0,5°. Введение коллимационных поправок и первичная обработка результатов малоугловых исследований проводилась по методике описанной в [2, 12].

Исследование элементного состава осуществлялось методом рентгенфлуоресцентного спектрального анализа на установке СПРУТ-2 (производства АО “Укррентген”, Украина). Возбуждающее излучение задавалось рентгеновской трубкой с серебряным анодом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерной особенностью структурного состояния конденсатов, полученных, как при относительно низкой (близкой к комнатной) температуре конденсации, так и при сравнительно большой температуре конденсации (560 °С) для используемых в работе составов 31 мол.%TiC – 69 мол.%WC и 15 мол.%TiC – 85 мол.%WC, является формирование однофазного твердого раствора (W,Ti)C с нанокристаллической структурой.

Размер кристаллитов (L , областей когерентного рассеяния) полученный из обработки профиля дифракционной линии по методике [13] показал относительно небольшое изменение L в интервале температур осаждения на алюминиевую подложку 80 – 560 °С (табл. 1), что свидетельствует о сравнительно малой движущей силе рекристаллизации.

Методом широкоугольной дифракции распад твердого раствора с образованием WC и TiC фаз в температурном интервале 80 – 560 °С не выявляется.

Таблица 1
Результаты оценки размеров кристаллитов
($L_{4\%}$ – при съемке на отражение,
 L_{pp} – при съемке на просвет)

Система	$T_k, ^\circ\text{C}$	$L_{\perp}, \text{нм}$	$L_{\parallel}, \text{нм}$
85 мол.% WC – 15 мол.% TiC	80	5,4	3,7
	250	5,7	3,9
	450	6,1	4,0
	560	6,7	4,4

В этом случае концентрационное расслоение может быть обнаружено и изучено методом малоуглового рентгеновского рассеяния [14, 15, 11].

На рис. 1 приведены кривые малоуглового рассеяния конденсатов состава 31 мол.% TiC – 69 мол.% WC на слаборассеивающей проходящие рентгеновские лучи алюминиевой подложке, за вычетом рассеяния от подложки. Как видно из приведенных кривых, рассеяние конденсатами, полученными при относительно низкой температуре осаждения, имеет типичный для рассеяния пористыми ионно-плазменными конденсатами вид (рис. 1, кривая 1) [2, 12]. Полученная из обработки эталонированной индикатрисы рассеяния суммарная объемная нанопористость составляет 1,36%, а определенные по методу касательных размерные фракции и их удельный вклад таковы: $R_1 = 0,7$ нм (0,22%); $R_2 = 2,7$ нм (0,15%); $R_3 = 5,3$ нм (0,14%); $R_4 = 8,6$ нм (0,2%); $R_5 = 13,8$ нм (0,65%).

Совершенно другой вид имеет кривая рассеяния от конденсата, осажденного при

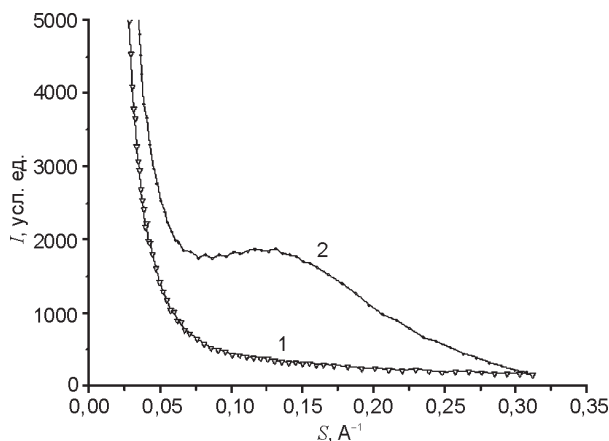


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния пленками, полученными при ионном распылении мишени состава 31 мол.% TiC – 69 мол.% WC. Подложка – алюминиевая фольга, T_k : 1 – 80 °C, 2 – 500 °C.

$T_k = 500$ °C (рис. 1, кривая 2). На этой кривой видно появление корреляционного максимума с положением максимума $s_{\max} = 0,135 \text{ \AA}^{-1}$. Как было показано в работах [6, 12], появление такого максимума на малоугловых кривых от конденсатов твердых растворов связано с процессом структурного упорядочения при расслоении в металлической подрешетке. Такое упорядочение в случае распада по спинодальному типу, приводит к образованию кластеров однотипных атомов с преимущественным периодом упорядочения, лежащим в интервале наиболее вероятных длин волн от 3 до 10 нм [14 – 17]. При этом наиболее вероятная длина волны концентрационного упорядочения, определяемая из

соотношения [6, 12, 14]: $\lambda = \frac{2\pi}{s_{\max}}$, где s_{\max} –

положение корреляционного максимума на кривой $I(s)$, в случае полученной кривой малоуглового рассеяния 2 на рис. 1 с положением $s_{\max} = 0,135 \text{ \AA}^{-1}$, соответствует $\lambda \approx 4,5$ нм. Таким образом, относительно большое содержание в образце TiC с сильной “металл-углерод” связью, приводит к отсутствию концентрационно-структурного упорядочения при невысоких температурах конденсации и протеканию интенсивного концентрационного расслоения со структурным упорядочением только при относительно высокой температуре $T_k = 500$ °C.

В образцах с меньшим содержанием TiC, состава 15 мол.% TiC – 85 мол.% WC, полученных на алюминиевой подложке при разных $T_k = 80 – 560$ °C появление корреляционного максимума на кривых малоуглового рассеяния наблюдается с самых низких (близких к комнатной) температур конденсации (рис. 2, кривая 1). При этом положение характерного для них максимума остается практически неизменным до температуры 450 °C и соответствующим величине $s_{\max} = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ или $\lambda \approx 4,1$ нм.

В конденсатах, полученных при более высокой температуре 560 °C, наблюдается сдвиг положения максимума в сторону меньших значений s до $s_{\max} = 0,133 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует $\lambda \approx 4,7$ нм.

Таким образом, длина волны упорядочения соответствует размеру кристаллитов в

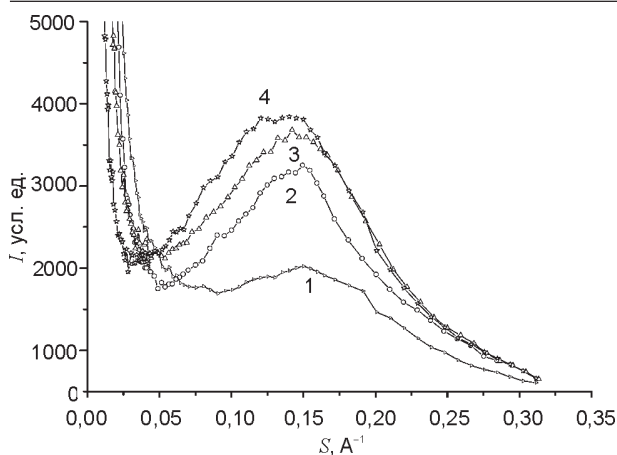


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния пленками, полученными при ионном распылении мишени состава 15 мол.% TiC – 85 мол.% WC. Подложка – алюминиевая фольга, T_k : 1 – 80 °C; 2 – 230 °C; 3 – 450 °C; 4 – 560 °C.

плоскости пленки, рассчитанному по уширению широкоугольных пиков при съемке на просвет. Последнее свидетельствует о том, что, как и в случае $(W, Ti)B_2$ твердого раствора [6, 12], кристаллиты $(W, Ti)C$ твердого раствора имеют неоднородное по элементному составу металлических атомов строение: обогащенную одним из элементов центральную область и соответственно обогащенную другим элементом – периферию кристаллитов. Причем, при уменьшении соотношения в распыляемой мишени Ti/W от 0,37 до 0,18, эффективность процесса внутрикристаллитного расслоения в конденсате усиливается (см. рис. 1 и 2).

По относительному изменению интенсивности корреляционного пика можно пересчитать кинетические характеристики процесса упорядочения [12, 16, 17]. В наиболее показательном виде результаты расчета удобно представить в виде зависимости значения коэффициента диффузионной подвижности металлических атомов от температуры конденсации [12, 17]. Полученные значения приведены на рис. 3.

Видно, что при $T_k = 80 \div 600$ °C значения коэффициента диффузии лежат в интервале $10^{-19} \div 10^{-18}$ см²/с, что по порядку величины соответствует значениям для диффузии атомов титана в вольфраме в массивном состоянии со сдвигом на 200 ÷ 250 °C в сторону более высоких температур (например, значения коэффициента диффузии при температуре конденсации 560 ÷ 600 °C соответствуют

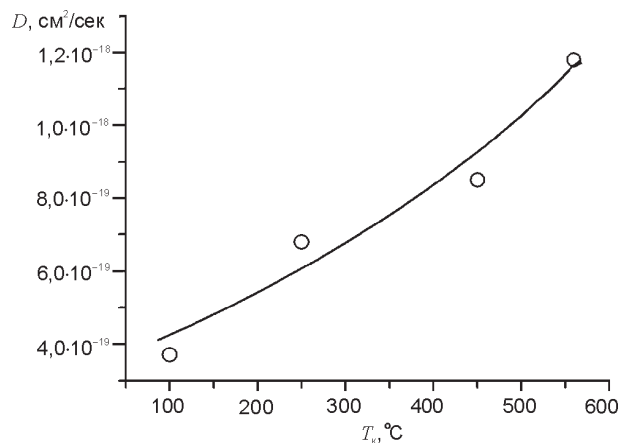


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии в металлической подсистеме от температуры осаждения конденсатов системы W-Ti-C состава 15 мол.% TiC – 85 мол.% WC.

аналогичному значению в массивном состоянии при температуре 800 ÷ 850 °C [18]).

Построение зависимости " $\ln D$ " – " $\frac{1}{RT}$ "

позволяет в соответствии с законом Аррениуса определить энергию активации процесса диффузии при конденсационном упорядочении металлических Ti и W атомов. Проведенная таким образом оценка дает величину энергии активации диффузии – 7 – 8 кДж/моль при конденсации в температурном интервале 100 – 600 °C, в котором наблюдается процесс упорядочения для состава покрытия 15 мол.% TiC – 85 мол.% WC.

Причиной наблюдаемого в конденсатах значительного понижения энергии активации диффузионных процессов, по-видимому, являются неравновесные конденсационные вакансии, появляющиеся в неметаллической подрешетке и стимулирующие как диффузию, так и сдвиговую деформацию в металлической подрешетке при своем упорядочении. Так, в кристаллах монокарбидов (MeC) с решеткой типа NaCl, такое сдвиговое упорядочение приводит к перестройке решетки, идущее с образованием низших карбидов Me_2C [4].

Известно, что появление корреляционного упорядочения является следствием разницы в энергии взаимодействия одноименных и разноименных атомов [19]. Тогда, при использовании приближенного рассмотрения взаимодействующих металлических атомов в модели упорядочения с ближним порядком,

параметр упорядочения α_j определяется, как отклонение распределения атомов в j -й координационной сфере от статистического значения [19]. Полагая, что число атомов сорта B в j -й координационной сфере относительно атомов сорта A описывается, как $n_{(A)B}^{(j)}$, то параметр ближнего порядка относительно центрального атома A запишется, как $a_j = 1 - n_{(A)B}^{(j)} / (1 - c)$ (где c – атомная концентрация компонента A в бинарном твердом растворе AB). Тогда при наличии корреляции в j -й координационной сфере, когда атомы одного сорта будут преимущественно находиться рядом с атомами другого сорта $\alpha_j < 0$, а в случае преимущественного распределения в j -й координационной сфере атомов одного сорта $\alpha_j > 0$. Таким образом, знак параметра ближнего порядка указывает на преимущественный характер окружения в j -й координационной сфере разноименными ($\alpha_j < 0$) или одноименными ($\alpha_j > 0$) атомами.

Исследование ближнего порядка в металлической подрешетке твердого раствора (Ti, W)C методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей показало [20 – 23], что как в случае чисто интерметаллидного TiW соединения, т.е., как при отсутствии углеродных атомов, так и при стехиометрическом составе углеродной составляющей в твердом растворе, (при отсутствии вакансий в углеродной подрешетке), расслоение не происходит. Параметр ближнего порядка имеет отрицательную величину, что свидетельствует о стремлении системы к разноименному чередованию металлических атомов [19 – 23]. При этом, при составе близком к стехиометрическому по углероду, увеличение относительно содержания атомов вольфрама в металлической подрешетке от 9 до 39 ат.% приводит к усилению эффекта преимущественного атомного перемешивания в первых координационных сферах ближнего порядка (рис. 4а).

В тоже время, появление вакансий в углеродной подрешетке приводит к принципиальному изменению параметра порядка, связанному с изменением знака с отрицательного на положительный [19 – 23]. Причем, при отклонении содержания связанного углерода от стехиометрии, коэффициенты ближнего порядка становятся положительными для

всех трех анализируемых координационных сфер [19]. Характерное для первой координационной сферы изменение порядка в этом случае приведено на рис. 4б.

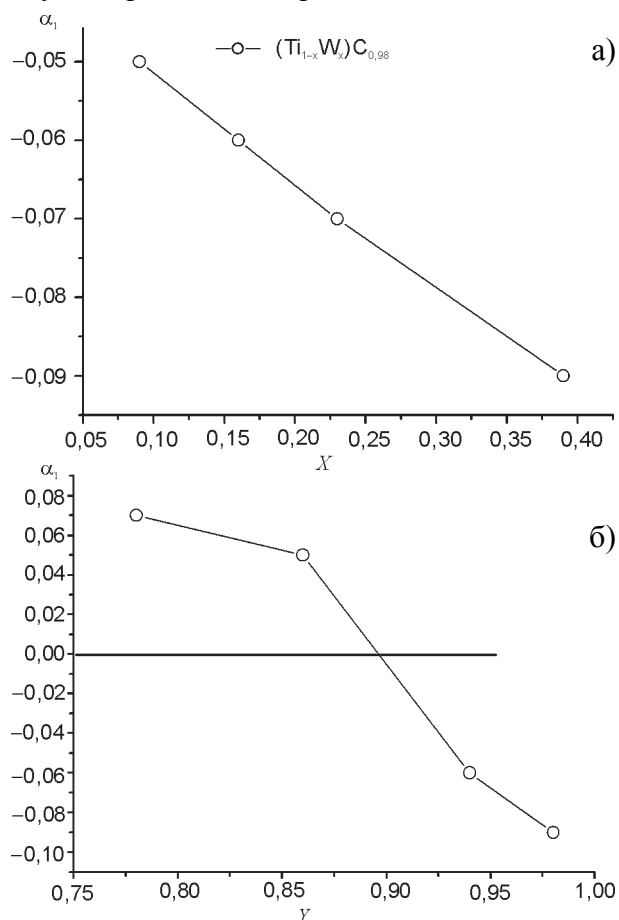


Рис. 4. Зависимость параметра ближнего порядка α_1 в первой координационной сфере от концентрации атомов вольфрама в твердом растворе $(Ti_{1-x}W_x)C_{0.98}$ (а) и от концентрации атомов углерода в карбиде $(Ti_{0.6}W_{0.4})C_y$ (б) (по результатам работ [19-23]).

ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе работы установлено, что в температурном интервале осаждения конденсатов (W, Ti)C – твердого раствора (80 – 560 °С) наблюдается начальная стадия концентрационного расслоения проходящего без формирования двухфазного состояния с некогерентной границей. Изученный процесс относится к начальным стадиям расслоения по спинодальному типу, т.е. по беззародышевому механизму образования фаз с однотипной структурой, но различным элементным составом.

В отличие от не дающего корреляционного пика на кривых малоуглового рассеяния и, характерного для большинства типов конденсатов “капельного” зародышеобразова-

ния, [2, 15], “флуктуационное” зародышеобразование новой фазы при расслоении твердого раствора по спиноподобному типу приводит к формированию структуры с достаточно узким спектром вероятных значений размеров областей упорядочения. Последнее приводит к появлению корреляционного максимума на кривых малоуглового рассеяния, положение которого для исследуемых в работе систем в зависимости от температуры конденсации изменяется в интервале $s_{\max} = 0,133 - 0,150 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует $\lambda \approx 4,7 - 4,1 \text{ нм}$.

Изучение кинетики процесса флуктуационного расслоения металлических атомов (W, Ti)C-твердого раствора в температурном интервале осаждения покрытий 80 – 560 °C свидетельствует о достаточно низкой энергии активации этого процесса ($\approx 7 - 8 \text{ кДж/моль}$). Наиболее вероятной причиной понижения энергии активации такого процесса является образование неравновесных вакансий при конденсации (W, Ti)C – покрытия из ионно-плазменных потоков.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н, ведущему научному сотруднику Стеценко А.Н. за получение образцов ионно-плазменных конденсатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J.//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – P. 1.
2. Шпак А.П., Черемской П.Г., Куницкий Ю.А., Соболев О.В. Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 3. – К.: И.Д. Академперіодика, 2005. – 516 с.
3. Koz'ma A.A., Sobol' O.V., Sobol' E.A. et al.// Functional materials. – 1999. – Vol. 6(2). – P. 267.
4. Sobol' O.V., Sobol' E.A., Gladkikh L.I., Gladkikh A.N. // Functional Materials. – 2002. – Vol. 9 (3). – P. 486.
5. Sobol' O.V.//Functional Materials.–2006.– Vol.13 (3). – P. 387.

КОНЦЕНТРАЦІЙНО-СТРУКТУРНЕ УПОРЯДУВАННЯ У НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ КОНДЕНСАТАХ (W, Ti)C ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ О.В. Соболев

При температурі осадження 80 – 560 °C в конденсатах (W, Ti)C – твердого розчину виявлена початкова стадія концентраційного розширення, яке відбувається без формування двофазного стану з некогерентною границею.

6. Sobol' O.V.//Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2006. Vol. 4, № 3. – P. 707.
7. Arakawa S., Mogi K., Kikuta K., Yogo T., Hirano S.//J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82(1). – P. 225.
8. Palmquist J.-P., Czigany Zs., Hultman L., Jansson U.//J. of Crystal Growth. – 2003. – Vol. 259. – P. 12.
9. Koutzaki S.H., Krzanowski J.E., Nainaparampil J.J.//Metallurgical and Materials Transactions A. – 2002. – Vol. 33(6). – P. 1579.
10. Krzanowski J.E., Wormwood J.//Metallurgical and materials transactions A. – 2005. – Vol. 36A. – P. 3055.
11. Shpak A.P., Sobol' O.V., Cheremskoy P.G., Kunitsky Yu.A., Stetsenko A.N.//Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. –2006. – Vol. 4, № 2. – P. 412.
12. Sobol' O.V.//Physics of the Solid State. – 2007. – Vol. 49(6). – P. 1161.
13. Jiang R.M., Lavernia E.J.//J. of Materials Res. – 1999. – Vol. 14(2). – P. 549.
14. Gerold V., Kostorz G. Small-Angle Scattering Applications to Materials Science//J. Appl. Cryst. – 1978. – Vol.11. – P. 376.
15. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние.– М.: Наука, 1986. –280 с.
16. Rundman K.B., Hilliard J.E.//Acta Met.– 1967. – Vol. 15. – P. 1025.
17. Chou C.P., Turnbull D.//J. Non-Crust. Sol. – 1975. – Vol. 17. – P. 169.
18. Fotsing E.R., Schmidt H., Borchardt G. et al.//Phil. Mag. – 2005. – Vol. 85(36). – P. 4409.
19. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. – М.: Наука, 1988. –308 с.
20. Горбачева Т.Б., Рыбальченко Р.В., Нечаева Н.П., Канцельсон А.А.//ФММ. – 1975. – Т. 39. – С. 768.
21. Канцельсон А.А., Горбачева Т.Б.//ФММ. – 1971. – Т. 32. – С. 742.
22. Канцельсон А.А., Горбачева Т.Б., Рыбальченко Р.В.//ФММ. – 1972. – Т. 34. – С. 211.
23. Горбачева Т.Б. Рентгенография твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 103 с.

CONCENTRATION AND STRUCTURE ORDERING IN ION-PLASMA (W, Ti)C SOLID SOLUTION NANO-CRYSTALLINE CONDENSATES O.V. Sobol'

The beginning stage of the concentration stratification was observed to take place without formation of two-phase state with non-coherent boundary in the temperature range 80 – 560 °C of the (W, Ti)C solid solution condensate deposition.