УДК 538.95.405

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н.
Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, e-mail: exciton@list.ru

В работе предложены методы определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий, перспективных для модификации поверхности различных материалов и изделий из них. Предложенными способами предусматривается измерение поверхностного натяжения путем определения зависимости микротвердости или электропроводности от толщины осаждаемого покрытия. Предложенные методы использовались при определении поверхностного натяжения упрочняющих покрытий на основе нитридов некоторых металлов. Обнаружена связь поверхностного натяжения покрытия с поверхностным натяжением чистого металла. На основе этой связи рассчитано поверхностное натяжение для целого ряда нитридов металлов.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, микротвердость, покрытие, нитрид металла

SUPERFICIAL TENSION OF NITRIDES OF METALS

Jurov V.M., Laurinas V.C., Guchenko S.A., Zavatskaja O.N.
Karaganda state university of E.A. Buketov, Karaganda, e-mail: exciton@list.ru

In work methods of definition of a superficial tension of besieged coverings, perspective for updating a surface of various materials and products from them are offered. The offered ways provide measurement of a superficial tension by definition of dependence of microhardness or electric conductivity from thickness of a besieged covering. The offered methods were used at definition of a superficial tension of strengthening coverings on the basis of nitrides of some metals. Communication of a superficial tension of a covering with a superficial tension of pure metal is found out. On the basis of this communication the superficial tension for a lot of nitrides of metals is designed.

Keywords: superficial tension, microhardness, covering, nitride of metal

В современных материалах должны сочетаться высокие свойства и качества для обеспечения необходимых ресурса и надежности работы изделий авиационно-космической техники, судостроения, машиностроения, атомной энергетики, радиотехники и вычислительной техники и строительства. Получение сплавов металлов, удовлетворяющих таким требованиям, представляет собой сложную и дорогостоящую процедуру. Поэтому разработка методов получения функциональных покрытий, отвечающих современным требованиям промышленного производства, еще долго будет оставаться приоритетным направлением практического материаловедения.

Поскольку технические характеристики покрытий определяются его поверхностными свойствами, то для управления технологическим процессом их получения необходимо научиться измерять поверхностные свойства покрытий и, в первую очередь, поверхностное натяжение.

Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления, когда подвижность атомов на поверхности становится заметной.

Методы экспериментального определения поверхностного натяжения твердых тел начали разрабатываться в 20-х годах прошлого столетия. Обзор этих методов приведен в работах [1–4]. Наиболее точные результаты определения поверхностного натяжения твердых тел получены методом «нулевой ползучести», впервые использованного Тамманном для определения поверхностного натяжения аморфных материалов [5]. Позже этот метод стал применяться и для металлов [6, 7].

Метод раскалывания кристалла, предложенный Обреимовым [8], был использован Гилманом для измерения поверхностного натяжения многих кристаллов с различным типом химической связи – ионной, металлической и ковалентной связью [1].

В обзорах [1–4] отмечается, что в настоящее время отсутствует метод, который мог бы быть использован для определения поверхностного натяжение в твердой фазе в широком диапазоне температур. Каждый из методов практически ограничен либо температурой, либо величинами, которые экспериментально определяются с малой точностью.

Недавно нами предложены новые методы экспериментального определения поверхностного натяжения твердых тел [9–11]. Эти методы основаны на измерении размерных эффектов, связанных с изменением некоторого физического свойства малой частицы или тонкой пленки при уменьшении их размера.

На размерных эффектах основаны и методы определения поверхностного натяже-

ния осаждаемых покрытий, использованные в настоящей работе [12].

Материалы и методы эксперимента

Объектами исследования были выбраны нидриды титана, циркония, гафния, ниобия и тантала, наиболее изученные и широко применяемые в качестве упрочняющих покрытий. Наиболее перспективны для получения наноструктурированных покрытий являются вакуумные ионно-плазменные методы: магнетронного распыления, ионного и вакуумно-дугового осаждения. Качество покрытия можно регулировать путем изменения температуры подложки, давления рабочего газа, потенциала подложки и других технологических параметров. В настоящей работе исследованы нитридные покрытия, полученные ионно-плазменным методом при ионном ассистировании.

Исследование микротвердости нитридных покрытий проводилось на микротвердомере ISOSCAN OD. Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе нами использовался атомно-силовой микроскоп NT-206. Толщина покрытия определялась по косым шлифам с помощью металлографического микроскопа Эпиквант.

Зависимость микротвердости осаждаемого покрытия от его толщины описывается формулой [12]:

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \qquad (1)$$

где μ – микротвердость осаждаемого покрытия; μ_0 – массивного образца; h – толщина осаждаемого покрытия.

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой:

$$d = \frac{2\sigma\upsilon}{RT}. \qquad (2)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение массивного образца; υ – объем одного моля; R – газовая постоянная; T – температура. В координатах μ (μ ~1/ h – обратная толщина осаждаемого покрытия) получается прямая, тангенс угла наклона который определяет d, и по формуле (2) рассчитывается поверхностное натяжение осаждаемого покрытия (σ).

Во втором методе измеряется зависимость электропроводности Ω осаждаемого покрытия от его толщины h, которая описывается формулой, аналогичной (1):

$$\Omega = \Omega_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \qquad (3)$$

где Ω_0 – электрическая проводимость массивного образца, а d определяется по формуле (2). Электрическая проводимость нитридных покрытий определялась безконтактным методом [13].

Результаты исследования и их обсуждение

Прежде всего, рассмотрим результаты определения поверхностного натяжения нитрид титановых покрытий, наиболее исследованных и наиболее популярных в практическом применении. Результаты показаны на рис. 1 и 2. В координатах $\mu/\mu_0 \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (1), давая значение h = 1,3 мкм. Для нитрида титана ϑ = 11,44 см^3/моль и из соотношения (2) для поверхностного натяжения получено: σ = 0,474 Дж/м^2. Экспериментальная зависимость электропроводности Ω осаждаемого покрытия от его толщины h (рис 2) описывается формулой, аналогичной (1). В координатах $\Omega \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется, давая значение d = 1,4 мкм. Из соотношения (2) для поверхностного натяжения получено: σ = 0,479 Дж/м^2. Это значение практически совпадает с результатом, полученным из зависимости микротвердости от толщины покрытия, что является подтверждением используемой методики и соотношений (1) и (2).

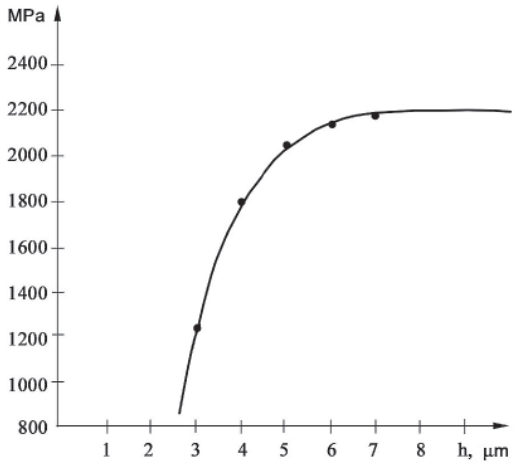

Рис. 1. Зависимость микротвердости от толщины нитрид титанового покрытия на стали Х12

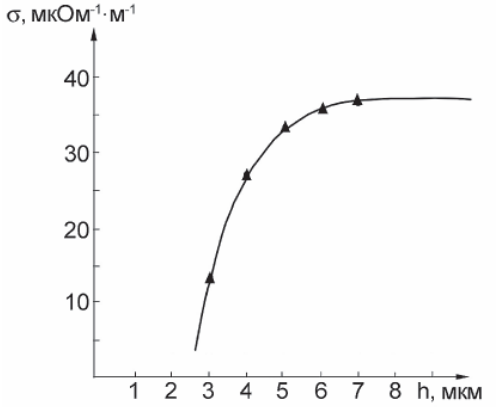

Рис. 2. Зависимость электропроводности от толщины нитрид титанового покрытия на стали Х12

Поверхностное натяжение для других покрытий определялось по методике, описанной выше для нитрида титана. Средние значения величины поверхностного натяжения, полученные обоими методами приведены в табл. 1.

Таблица 1

Поверхностное натяжение и свойства нитридных покрытий

Нитрид	Температура плавления покрытия, °С	Микро-твердость покрытия, ГПа	Электро-проводность покрытия, мкОм$^{-1}$·м$^{-1}$	Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м^2	Поверхностное натяжение металла, Дж/м^2
TiN	2945	20,0	40	0,474	1,933
ZrN	2955	16,0	18	0,518	2,125
HfN	3330	22,0	32	0,610	2,503
NbN	2320	14,0	78	0,670	2,741
TaN	3360	17,5	180	0,735	3,014

Из табл. 1 видно, что в ряду TiN→TaN поверхностное натяжение увеличивается почти в 2 раза. По сравнению с чистыми металлами оно уменьшается примерно в 4 раза для всех покрытий, т.е. азот, вступая в реакцию с металлом и образуя химическую связь, действует практически на все металлы одинаковым образом.

Таким образом, константу

$$c = \sigma_{MeN}/\sigma_{Me} = 0{,}245$$

можно использовать для оценки поверхностного натяжения нитридов любых металлов. Для целого ряда металлов такие оценки приведены в табл. 2–7. Значения σ_{Me} взяты из работы [14].

Интерес к нитридам металлов обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами. Среди них встречаются соединения тугоплавкие, износостойкие, коррозионностойкие, проводники, полупроводники и изоляторы, а также материалы с другими разнообразными свойствами.

Таблица 2

Поверхностное натяжение нитридов щелочных и щелочноземельных металлов

Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2	Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2
Li	0,452	Li_3N	0,104	Be	1,558	Be_3N_2	0,382
Na	0,371	Na_3N	0,091	Mg	0,923	Mg_3N_2	0,226
K	0,337	K_3N	0,083	Ca	1,118	Ca_3N_2	0,274
Rb	0,312	Rb_3N	0,076	Sr	1,030	Sr_3N_2	0,252
Cs	0,302	Cs_3N	0,074	Ba	0,983	Ba_3N_2	0,241

Из нитридов щелочных металлов наиболее устойчив гидрид лития, который медленно образуется при взаимодействии с азотомужеприкомнатнойтемпературеи быстро – при 250°С. Нитриды остальных щелочных металлов получают при взаимодействии паров металла с азотом в тлеющем электрическом разряде. Нитрид бериллия представляет в чистом состоянии белое вещество, в загрязненном – порошок серого цвета. Коэффициент испарения равен 0,001. Нитрид бериллия обладает высокой твердостью, в присутствии добавок $A1_2O_3$ и некоторых других приобретает способность фосфоресцировать. Из всех методов получения нитрида магния практическое применение имеют только методы, основанные на обработке нагретого магния азотом или аммиаком. Однако до сих пор не выработаны оптимальные температурные условия проведения этих процессов. Нитриды щелочных и щелочноземельных металлов на практике используются мало.

Таблица 3

Поверхностное натяжение нитридов металлов подгруппы бора и углерода

Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2	Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2
Al	0,933	AlN	0,229	Si	1,686	α-Si_3N_4	0,413
Ga	0,303	GaN	0,074	Ge	1,231	Ge_3N_4	0,302
In	0,429	InN	0,105	Sn	0,505	Sn_3N_4	0,124
Tl	0,576	TlN	0,141	Pb	0,600	Pb_3N_4	0,147

Нитрид алюминия имеет гексагональную кристаллическую структуру типа вюрцита с ковалентными связями. Используется в производстве светодиодов, материалов из нановолокон, высокотеплопроводной керамики.

Нитрид галлия широко используется в светодиодах, мощных и высокочастотных устройствах. Нитриды индия и таллия пока находят ограниченное применение. Нитрид кремния является керамикой, которая имеет высокую прочность в широком диапазоне температур, поэтому он широко используется как режущий и абразивный инструмент и т.д. Нитрид германия широко используется в микроэлектронике. Олово и свинец не реагируют с азотом при обычных условиях и их нитриды не находят практического применения.

Таблица 4

Поверхностное натяжение нитридов металлов подгруппы меди и цинка

Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2	Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2
Cu	1,356	Cu_3N	0,332	Zn	0,693	Zn_3N_2	0,170
Ag	1,234	Ag_3N	0,302	Cd	0,594	Cd_3N_2	0,146
Au	1,336	Au_3N	0,327	Hg	0,234	Hg_3N_2	0,057

Диаграммы состояния металлов подгруппы меди с азотом не изучены. Азот не растворяется ни в твердой, ни в жидкой меди, по крайней мере до температур 1400°С. Нитрид меди получают при пропускании аммиака на тонкоизмельченной окисью меди при $T = 250–280$°С. Он представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны – 0,23 эВ. Практического применения пока нет. Нитрид серебра (азид серебра) имеет способность взрываться (гремучее серебро Вертело) на воздухе при 165°С, а также при соприкосновении с различными твердыми веществами, при трении, ударе.

Нитрид золота подобен нитриду меди как по способу получения, так и по свойствам. Нитриды подгруппы цинка также не находят применения.

Таблица 5

Поверхностное натяжение нитридов металлов подгруппы хрома и марганца

Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2	Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2
Cr	2,173	CrN	0,532	Mn	1,517	MnN	0,372
Mo	2,873	MoN	0,704	Tc	2,473	TcN	0,606
W	3,673	WN	0,900	Re	3,423	ReN	0,839

Среди нитридов металлов нитриды хрома являются одними из самых стойких к окислению. Покрытия из нитридов хрома обладают повышенной износостойкостью и, кроме того, одним из самых низких коэффициентов отражения в видимой области длин волн, что обуславливает их использование как в производстве износостойких режущих инструментов, так и в оптическом приборостроении.

С азотом молибден не реагирует, азот незначительно растворяется в молибдене. Нитриды молибдена добыты другим путем. При температуре 400–745°С порошок молибдена реагирует с аммиаком с получением нитридов молибдена: MoN, Mo_2N, β-фаза, содержащая 28% азота. Практическое применение ограничено. С азотом вольфрам реагирует выше 1500°С; при 2300–2500°С образуется нитрид WN_2, который в отсутствии азота разлагается выше 800°С.

Таблица 6

Поверхностное натяжение нитридов лантаноидов

Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2	Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2
Ce	1,077	CeN	0,264	Tb	1,631	TbN	0,400
Pr	1,208	PrN	0,296	Dy	1,680	DyN	0,412
Nd	1,298	NdN	0,318	Ho	1,734	HoN	0,425
Sm	1,325	SmN	0,325	Er	1,770	ErN	0,437
Eu	1,175	EuN	0,288	Tm	1,818	TmN	0,773
Gd	1,585	GdN	0,388	Yb	1,097	YbN	0,269

Нитриды лантаноидов получают путем азотирования металлических порошков в атмосфере аммиака. Реакция азотирования самария идет гораздо медленнее, чем лантана, церия, празеодима и неодима, и содержание в продуктах азотирования 94–95% SmN достигается только через 15–20 ч. Применение их пока ограничено.

Таблица 7

Поверхностное натяжение нитридов актиноидов

Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2	Металл	σ_{Me}, Дж/м^2	Нитрид металла	σ_{MeN}, Дж/м^2
Ac	1,323	AcN	0,324	Pu	0,910	PuN	0,223
Th	2,023	ThN	0,496	Am	1,273	AmN	0,312
U	1,405	UN	0,344	Bk	1,298	BkN	0,318
Np	0,913	NpN	0,224	-	-	-	-

Актиноиды являются гомологами лантаноидов, поэтому свойства их имеют большое сходство.

Заключение

Поверхностное натяжение определяет трибологические свойства металлов и покрытий, их адсорбционные характеристики, работу диспергирования и многое другое. Приведенные в настоящей работе данные по поверхностному натяжению нитридов металлов будут полезны материаловедам и технологам, занимающихся созданием новых конструкционных материалов и функциональных покрытий.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований». Контракт №58.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gilman J.P. Direct Measurements of the surface energies of crystals // J. Appl. Phys. – 1960. – Vol. 31, № 2 – P. 2208–2216.

2. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. Методы определения поверхностной энергии твердых тел // УФН. – 1962. – Т.76, Вып. 2. – С. 283–305.

3. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Наука, 1976. – 256 с.

4. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 508 с.

5. Tamman G., Tomke R. Die Abhangigkeit der Oberflachenspannung und die Warme vjr Glassen // Z. anorg. allgem. Chem. – 1927. – Bd. 162. – S. 1–16.

6. Udin H., Shaller A.J., Wullf J. The surface tension of solid copper // J. Metals. – 1949. – Vol. 1. № 2. – P. 182–184.

7. Hayword E.R., Greenough A.P. The surface energy of solid nickel // J. Inst. Metals. – 1960. – Vol. 88. – P. 217–219.

8. Obreimoff J.W. // The splitting reigth of mica // Proc. Roy. Soc. – 1930. – Vol. A127. – P. 290–293.

9. Юров В.М., Ещанов А.Н., Кукетаев А.Т. Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел // Патент РК №57691. Опубл. 15.12.2008, Бюл. №12.

10. Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения и плотности поверхностных состояний диэлектриков: патент РК №58155. Опубл. 15.12.2008, Бюл. №12.

11. Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения магнитных материалов: патент РК №58158. Опубл. 15.12.2008, Бюл. №12.

12. Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Способ измерения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий: патент РК №66095. Опубл. 15.11.2010, Бюл. №11.

13. Сурин Ю.В., Шимко В.Н., Матвеев В.В. Бесконтактный метод измерения удельного сопротивления пластин полупроводников и эпитаксиальных слоев // Заводская лаборатория. – 1966. – т.32, №9. – С. 1086–1088.

14. Jurov V.M. Superfecial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical journal. – 2011. – Vol. 8, № 1(15). – P. 10–14.