

УДК 621.45.038.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ARC-PVD-ПОКРЫТИЙ $Zr-B-Si-C-Ti-(N)$

© 2023 г. Д. С. Белов¹, *, И. В. Блинков¹, В. С. Сергеев¹,
А. В. Черногор¹, А. П. Демиров¹, А. М. Полянский²

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

²АО “НПО Энергомаш” им. Академика В.П. Глушко,
ул. Бурденко, 1, Химки, Московская обл., 141400 Россия

*e-mail: dm.blv@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.07.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

Покрытия систем $Zr-B-Si-C-Ti$ и $Zr-B-Si-C-Ti-N$ впервые были получены методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения в остаточной атмосфере аргона и азота. Покрытие $Zr-B-Si-C-Ti$ характеризуется аморфно-нанокристаллической структурой. Нанокристаллиты формировались в системе $Ti-B-C$, а аморфная составляющая структуры образована фазами $Zr-B-C$ и $Si-C$. Покрытие второй системы имеет преимущественно аморфную структуру (степень аморфизации ~85–93%), которая формируется на основе нитрида титана с наличием связей $Ti-B$ и $Ti-C$, карбоборнитрида ($Zr_x(C,N)_y$), борида циркония и карбонитрида кремния.

Ключевые слова: ионно-плазменные вакуумно-дуговые покрытия, аморфная структура, нанокристаллическая структура, карбид, карбонитрид, карбоборид, карбоборнитрид, фазообразование, энергия связи элементов, термическая устойчивость структуры

DOI: 10.31857/S0002337X23020033, EDN: YCNWKG

ВВЕДЕНИЕ

Порошковая керамика на основе ZrB_2-SiC является перспективным материалом для использования при высоких температурах и воздействии окислительной среды [1–3].

Этот материал нашел применение и для защиты поверхностей ответственных деталей и узлов, подвергающихся высокотемпературному воздействию и экстремальным нагрузкам, в качестве покрытий, формируемых методом газотермического плазменного напыления [4–6]. Данные покрытия характеризуются относительно большой пористостью, низкой когезионной прочностью и адгезией к подложке, что снижает их износостойкость. Чаще всего для получения износостойких покрытий, работающих в условиях высокотемпературного окисления, используют методы физического осаждения из газовой фазы (PVD) [7]. В нашей работе для формирования покрытий ZrB_2-SiC был использован метод *arc*-PVD, который характеризуется рядом преимуществ перед широко используемым методом — PVD-магнетронным напылением [8, 9]: повышенной энергией осаждаемых частиц, высокой прочностью их связи с подложкой. Недостаток этого способа, связанный с на-

личием капельной фазы, образующейся при испарении катодов вакуумной дугой, можно устранить, включив в конструкцию испарительной системы сепараторы капельной фазы, а также уменьшив ее содержание в испаряемом потоке атомов подбором параметров электрической дуги [10, 11].

Целью настоящей работы было изучение возможности получения методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения покрытий $Zr-B-Si-C-Ti-(N)$ с использованием испаряемого комбинированного катода из титана и керамической вставки (ZrB_2-SiC), исследование их структуры и состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия получали на установке ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения с использованием комбинированного катода на основе керамической вставки ZrB_2-SiC в титановой матрице. Вставка изготовлена методом искрового плазменного спекания. Внешний вид катода показан на рис. 1а. Испарение катода осуществлялось под действием энергии, выделяющейся в катодных пятнах, перемещающихся по поверхности катода

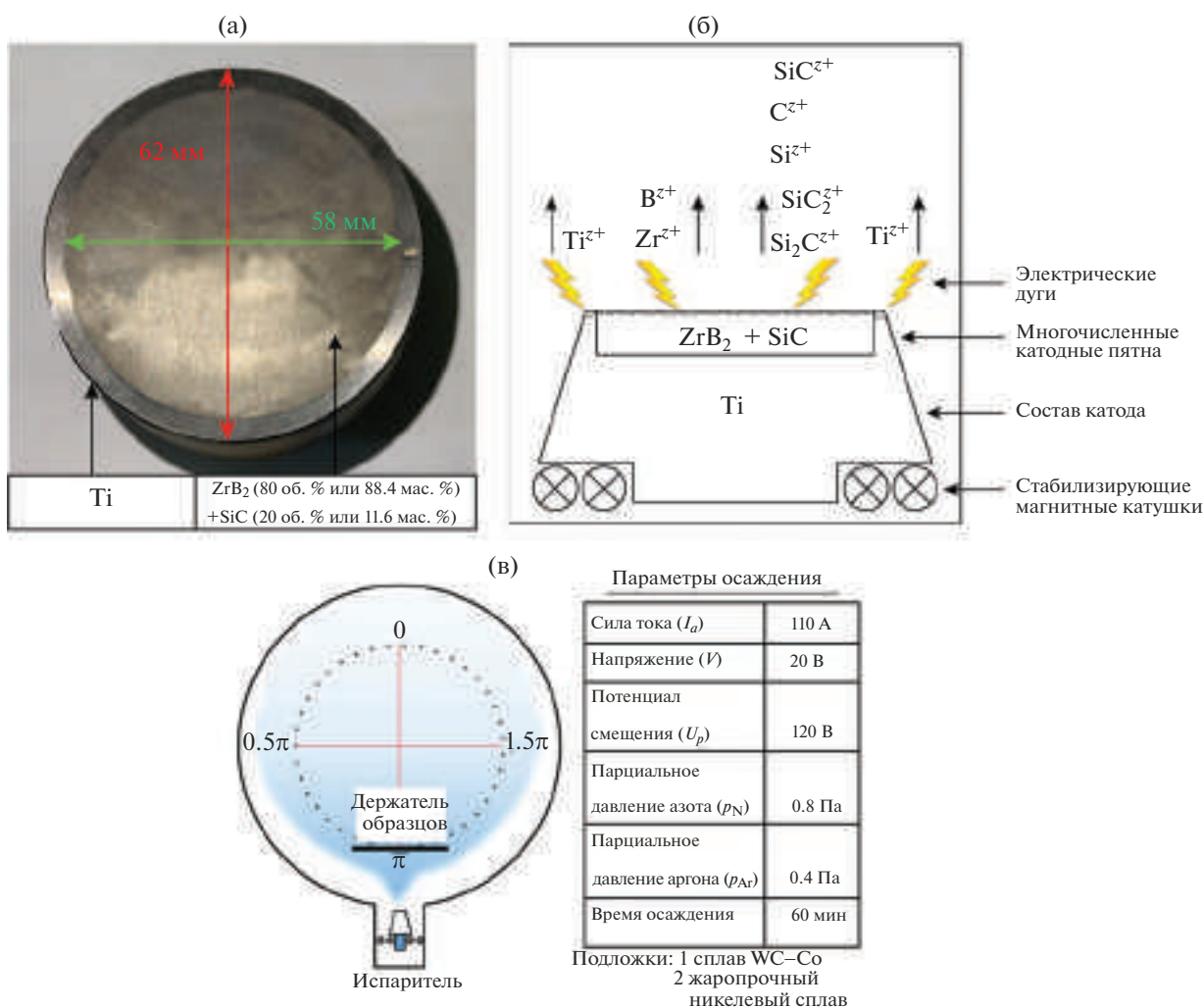


Рис. 1. Испаряемый комбинированный катод (а), схема расположения катодных пятен по поверхности катода (б), расположение подложек в камере и режимы осаждения покрытий (в).

(рис. 1б). Подложки располагались перед испарителем на расстоянии 200 мм (рис. 1в). Параметры осаждения покрытий приведены на рис. 1.

Фазовый анализ покрытий проводили на рентгеновском дифрактометре Ultima 4 (Rigaku, Япония) с использованием CuK_α -излучения и графитового монохроматора на дифрагированном пучке в асимметричной геометрии съемки (угол между падающим лучом и поверхностью образца составлял 5°). Используемая в работе количественная оценка степени аморфизации основана на определении вклада кристаллической и аморфной фаз вещества в картину дифракции через определение отношения $S_{\text{кр}}/(S_{\text{кр}} + S_{\text{ам}})$, где $S_{\text{ам}}$ и $S_{\text{кр}}$ — площади на дифрактограммах под гало аморфной фазы и дифракционными линиями от кристаллических фаз соответственно. Площади определяются над линией, проведенной по основаниям дифракционных спектров [12].

Для изучения морфологии поверхности покрытий и их элементного состава использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-6610LV с ЭДС-приставкой JED-2300F (JEOL, Япония). Исследование структуры осуществлялось с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-200CX при ускоряющем напряжении 200 кВ. По электронограммам определяли фазовый состав покрытий. Подготовку образцов для ПЭМ, включающую изготовление поперечных lamелей с последующей фиксацией на сетке ПЭМ и вырезанием тонкого окна (поперечная подъемная lamели ПЭМ), проводили на установке Strata FIB 205 (FEI Company, США). Энергию связи химических элементов в покрытиях анализировали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе PHI 5500 ESCA (Perkin-Elmer, США). Этот метод позволял количественно определять элементный состав покрытий, что важно при анализе материа-

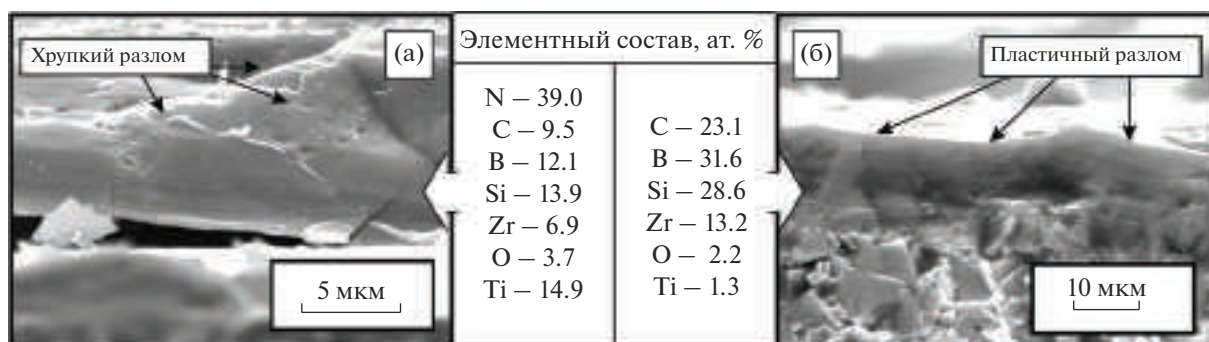


Рис. 2. Изображения поперечных изломов покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N (а) и Zr–B–Si–C–Ti (б).

лов, содержащих легкие элементы (В, О, С), так как рентгеноспектральный микроанализ для определения этих элементов сопряжен с большой погрешностью. Для получения фотоэмиссии использовалось AlK_{α} излучение (1486.6 эВ) мощностью 300 Вт. Спектры высокого разрешения регистрировались с шагом 0.1 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты фрактографических исследований покрытий. О вероятном хрупком разрушении покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N свидетельствует плоская поверхность излома с наличием фасеток скола (рис. 2а). О вязком разрушении покрытий Zr–B–Si–C–Ti говорит образование в изломе ямок отрыва (рис. 2б) [13]. Толщина сформированных покрытий обоих составов составляет ~10–11 мкм. Их элементный состав показан на рис. 2.

Дифрактограммы покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N и Zr–B–Si–C–Ti представлены на рис. 3. Гало при малых углах дифракции свидетельствует о наличии в покрытиях аморфной фазы. Степень аморфизации покрытий оценивается как 85–93 и 70–75% для первого и второго покрытий соответственно. Исследование структуры покрытий методом ПЭМ и полученные картины дифракции электронов (рис. 4) также свидетельствуют об их аморфности. Об этом говорит диффузный характер электронографических линий покрытия Zr–B–Si–C–Ti–N (рис. 4а), полученных с разных участков поперечного сечения покрытия, и изображения высокого разрешения (рис. 4б). Электронограммы покрытия Zr–B–Si–C–Ti, полученные с участков, характеризующихся более темным контрастом по сравнению с электронограммами со светлых участков, имеют достаточно ярко выраженные дифракционные линии, которые могут быть отнесены к карбиду и бориду титана (рис. 4в). На изображениях высокого разрешения для данного состава покрытия в этих местах обнаружены кристаллиты размером до ~10 нм (рис. 4г).

Разная контрастность полосчатой структуры покрытий, присутствующая на изображениях, полученных в режиме светлого поля (рис. 4, 5), для образцов аморфного материала с равномерной толщиной может свидетельствовать о контрасте масс, поскольку в поле с большей массой электроны рассеиваются под большими углами, поэтому интенсивность (или яркость) этих полей на получаемых изображениях ниже [14]. Размеры полей структурной неоднородности покрытий варьируются от 1 до 10 нм и от 1 до 50 нм для покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N (а) и Zr–B–Si–C–Ti (б) соответственно. Их периодичность не наблюдается. ЭДС-анализ (рис. 5) показал, что в составе фаз на светлых участках (область 1) преобладают Si и Zr, а на темных участках (область 2) – Ti. Кроме того, на темнопольных ПЭМ-изображениях покрытия Zr–B–Si–C–Ti (рис. 4г) в объеме аморфной фазы

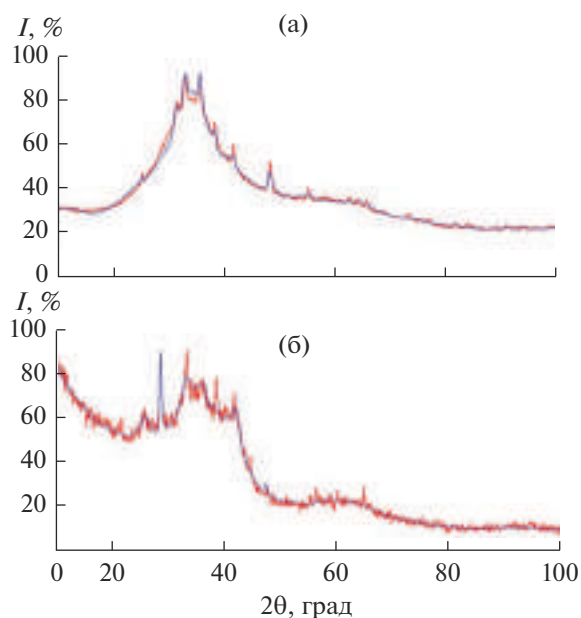


Рис. 3. Дифрактограммы образцов покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N (а) и Zr–B–Si–C–Ti (б).

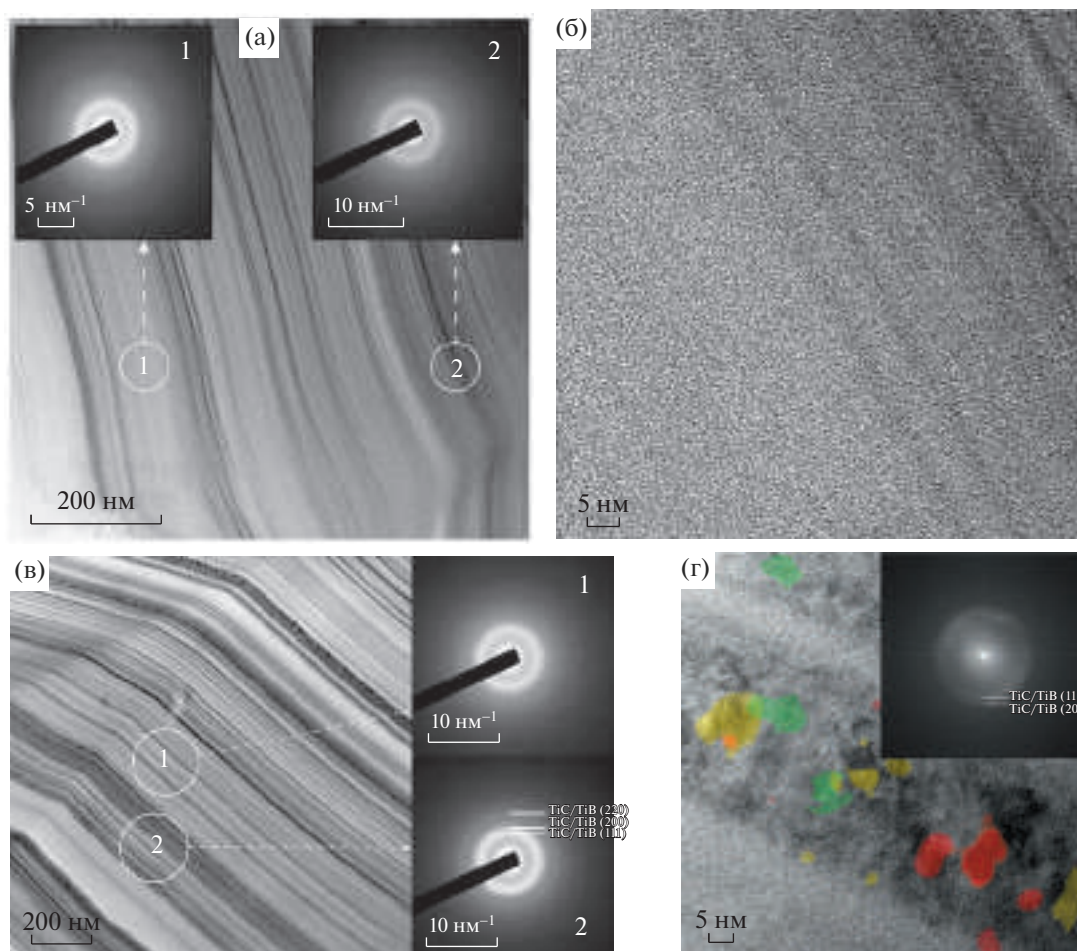


Рис. 4. ПЭМ-изображения и электронограммы с разных участков покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N (а, б) и Zr–B–Si–C–Ti (в, г).

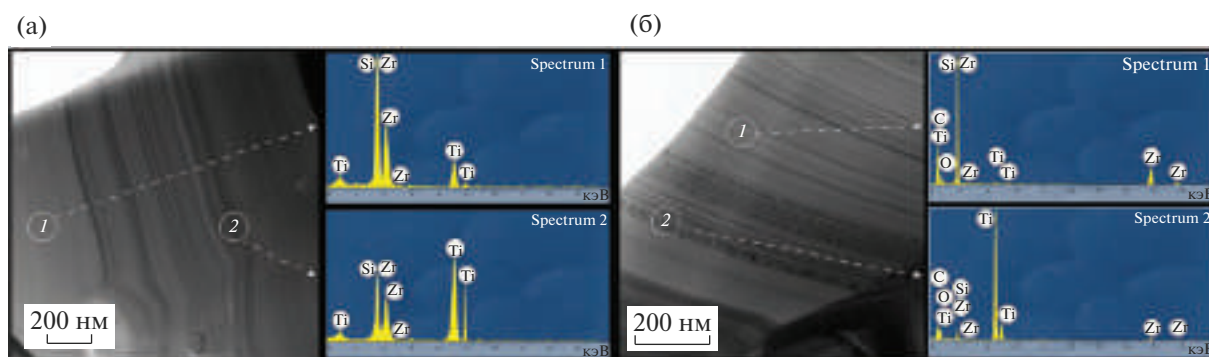


Рис. 5. Изображения поперечных сечений покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N (а) и Zr–B–Si–C–Ti (б) и характерные картины ЭДС их различных сечений.

видны зерна с кристаллической структурой размером ~ 10 нм. По представленным выше электронограммам их можно идентифицировать как карборидную фазу титана. Такая многослойная структура формируемых покрытий может быть связана с архитектурной конструкцией использу-

емых комбинированных катодов и их испарением в катодных пятнах вакуумной электрической дуги. Постоянное перемещение катодных пятен по поверхности катода за счет системы магнитных катушек обеспечивает разновероятное испарение его компонентов с разных участков [15, 16] (рис. 16).

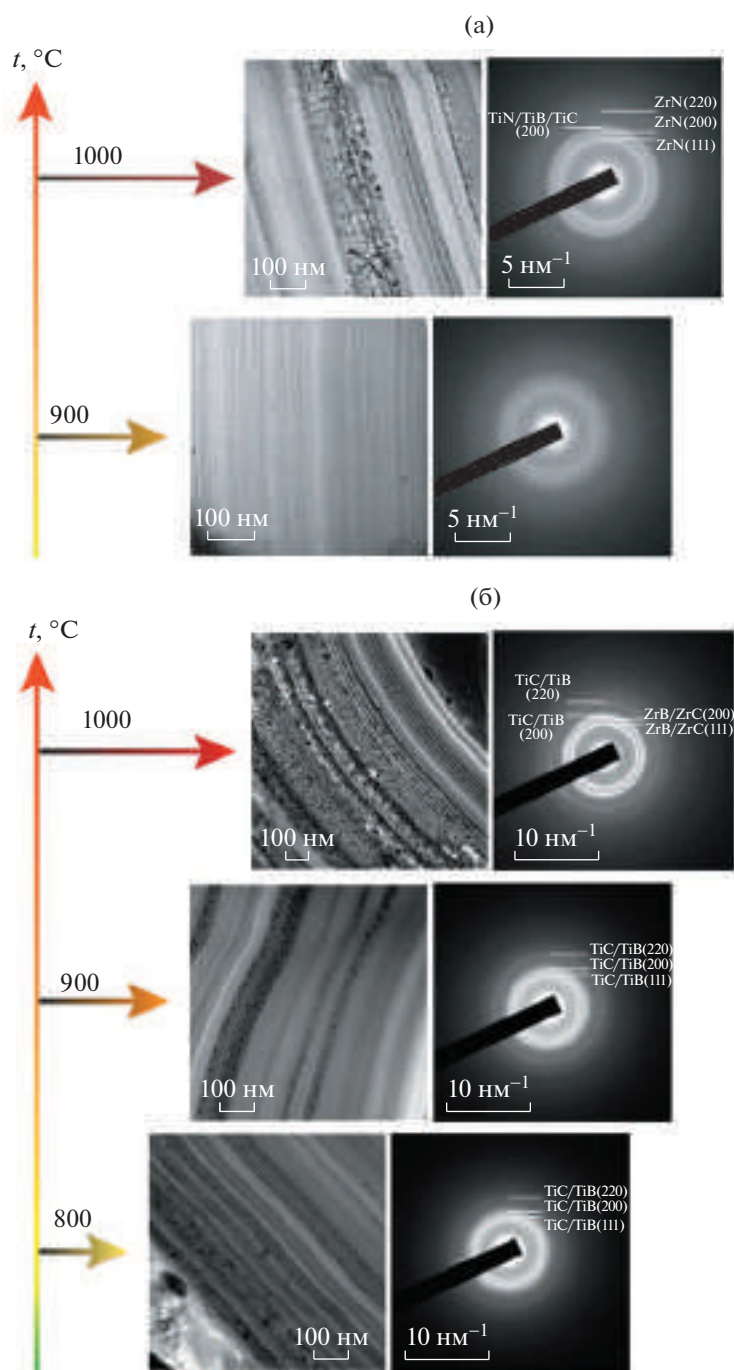


Рис. 6. Изображения структуры покрытий Zr-B-Si-C-Ti-N (а) и Zr-B-Si-C-Ti (б) после отжига в вакууме в течение 1 ч при различных температурах.

При этом образующийся поток плазмы, обогащенный различными компонентами, при взаимодействии с подложкой формирует структурно-фазовую неоднородность покрытия.

Исследование покрытия Zr-B-Si-C-Ti-N методом РФЭС показывает, что спектральная линия $\text{Zr}3d$ имеет три пика. Основной пик – 180.0 эВ, что соответствует карбиду циркония [17]. Вторым

пик при 180.6 эВ находится вблизи эталонного значения для ZrN (181.0 эВ) [18]. Третий пик с энергией 183.2 эВ может быть обусловлен наличием связей Zr-N и Zr-B [19].

Энергия связи $\text{Si } 2p$, характеризующаяся значением 101.1 эВ, может быть отнесена к карбонитриду. Она больше, чем энергия связи $\text{Si } 2p$ в SiC (100.2 эВ) и меньше значения для Si_3N_4 (101.8 эВ)

[20]. Аналогичный сдвиг характерен для многокомпонентных покрытий Si–N–El, где El является 3-м элементом в системе [21]. Энергия связи Ti $2p_{3/2}$, равная 454.7 эВ, ниже, чем в нитриде титана (454.9 эВ) [22]. Этот эффект связан с возможностью образования наряду со связями Ti–N при осаждения покрытий этой системы также связей Ti–Ti, Ti–B, Ti–C с преобладающей долей связей Ti–N, т.к. с учетом свободной энергии Гиббса образование Ti–N в системе Ti–N–B–C более вероятно ($\Delta G^0(\text{TiN}) = -610$ кДж/моль) [23], чем Ti–C и Ti–B, для которых ΔG^0 равны –205 и –162 кДж/моль соответственно [24, 25]. Энергия связи фотоэлектронов В 1s, равная 188.2 эВ, может быть отнесена к связи бора с цирконием [26], появление которого в исследуемой системе, скорее всего, объясняется образованием боридов с наиболее отрицательными значениями энергии Гиббса (–322 кДж/моль) [27].

Результаты исследования методом РФЭС покрытия Zr–B–Si–C–Ti показывают, что спектр Ti $2p_{3/2}$ (454.8 эВ), как и для предыдущего покрытия, имеет промежуточное значение между энергиями связи Ti–Ti (454.1 эВ) [28], Ti–B (454.3 эВ) [29] и Ti–C (454.9 эВ) [30]. Это свидетельствует, как отмечалось выше, о присутствии титана со смешанным типом связей Ti–Ti, Ti–C, Ti–B, с преобладающей долей связей Ti–C, так как с учетом свободных энергий Гиббса образование Ti–C в системе Ti–C–B более вероятно ($\Delta G^0(\text{TiC}) = -205$ кДж/моль [31], $\Delta G^0(\text{TiB}) = -162$ кДж/моль) [25].

Спектр Zr $3d$ содержит пик при 179.7 эВ. Сравнение с E_b для Zr, ZrB₂ и ZrC (178.9, 178.9, 180.0 эВ [17, 26, 31]) свидетельствует о том, что он ближе к ZrC с добавлением связей Zr–B или Zr–Zr. Спектр бора В 1s, как и для первого состава покрытия, расположен при $E_b = 188.2$ эВ, что свидетельствует о наличии связей Zr–B.

В спектре Si $2p$ максимальная интенсивность соответствует энергии связи 100.2 эВ, что можно отнести к SiC [20]. Второй пик при 101.2 эВ, сдвинутый в сторону более высоких энергий, можно отнести к связям Si–O–C, что понятно, учитывая наличие кислорода в составе покрытия.

Изучение термической стабильности покрытия Zr–B–Si–C–Ti при нагреве до 800–1000°C в вакууме в течение 1 ч свидетельствует о переходе из аморфно-нанокристаллической структуры в нанокристаллическое состояние при температурах 800°C и выше. Об этом можно судить по ПЭМ-изображениям и видам электронограмм (рис. 6). Для покрытия Zr–B–Si–C–Ti–N устойчивость аморфного состояния сохраняется до более высоких температур. Как видно из ПЭМ-изображений и электронограмм, аморфизация материала покрытия сохраняется вплоть до 1000°C. При этой температуре в нанокристаллическое состояние переходят только участки, богатые титаном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование комбинированного катода ZrB₂–SiC–Ti при ионно-плазменном вакуумно-дуговом осаждении в остаточной атмосфере аргона и азота позволило сформировать arc-PVD-покрытия Zr–B–Si–C–Ti и Zr–B–Si–C–Ti–N. Фрактографическое исследование изломов покрытий показало большую склонность к хрупкому разрушению второго покрытия. Это связано с большей степенью его аморфизации по сравнению с покрытием Zr–B–Si–C–Ti, для которого характерна аморфно-нанокристаллическая структура. В покрытии Zr–B–Si–C–Ti аморфная составляющая формируется на основе фаз Zr–B–C и Si–C. Нанокристаллическая составляющая образуется в системе Ti–B–C. Покрытие Zr–B–Si–C–Ti–N имеет преимущественно аморфную структуру на основе нитрида титана с наличием связей Ti–B и Ti–C, карбоборнитрида, борида циркония и карбонитрида кремния.

Послойная неоднородность состава и структуры покрытий связана с испарением в различные периоды времени разных компонентов комбинированного катода “керамическая вставка–металл” из-за перемещения катодного пятна электрической дуги по поверхности катода. Повышенная степень аморфизации структуры покрытия Zr–B–Si–C–Ti–N определяется более высокой скоростью охлаждения при его формировании за счет повышенной теплопроводности остаточной атмосферы азота по сравнению с аргоном. Покрытие Zr–B–Si–C–Ti–N имеет повышенную термическую стабильность аморфной структуры, о чем свидетельствует ее присутствие в объеме материала после отжига в вакууме в течение 1 ч при 1000°C. Покрытие же Zr–B–Si–C–Ti в этих условиях полностью переходит в нанокристаллическое состояние.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00555, <https://rscf.ru/project/19-19-00555/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Monteverde F., Scatteia L.* Resistance to Thermal Shock and to Oxidation of Metal Diborides–SiC Ceramics for Aerospace Application // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. P. 1130–1138. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01589.x>
2. *Chamberlain A., Fahrenholtz W., Hilmas G., Ellerby D.* Oxidation of ZrB₂–SiC Ceramics under Atmospheric and Reentry Conditions // Refract. Appl. Trans. 2005. V. 1. № 2. P. 2–8.
3. *Воронов В.А., Лебедев Ю.Е., Чайников А.С., Ткаленко Д.М., Шавнев А.А.* Влияние вискерсов карбида кремния на физико-механические свойства керами-

- ческого композиционного материала ZrB_2/SiC // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 1. С. 110–116. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22010134>
4. Yang X., Wei L., Song W. ZrB_2/SiC as a Protective Coating for C/SiC Composites: Effect of High Temperature Oxidation on Mechanical Properties and Anti-Ablation Property // Composites, Part B. 2013. V. 45. P. 1391–1396. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.07.007>
 5. Wang D., Zeng Y., Xiong X. Preparation and Ablation Properties of ZrB_2-SiC Protective Laminae for Carbon/Carbon Composites // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 14215–14222. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.010>
 6. Zou X., Fu Q., Liu L. ZrB_2-SiC Coating to Protect Carbon/Carbon Composites Against Ablation // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 226. P. 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.027>
 7. Krella A. Resistance of PVD Coatings to Erosive and Wear Processes: A Review // Coat. 2020. V. 10. P. 921. <https://doi.org/10.3390/coatings10100921>
 8. Brown I.G. Cathodic Arc Deposition of Films // Ann. Rev. Mater. Sci. 1998. V. 28. P. 243–269. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.243>
 9. Anders A.A. Review Comparing Cathodic Arcs and High-Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 257. P. 308–325. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.043>
 10. Takikawa H. Review of Cathodic Arc Deposition for Preparing Droplet-Free Thin Films // Int. Symp. on Discharges and Elect. Insulation in Vac. 2007. V. 35. P. 992–999. <https://doi.org/10.1109/TPS.2007.897907>
 11. Sanders D.M., Anders A. Review of Cathodic Arc Deposition Technology at the Start of the New Millennium // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 133–134. P. 78–90. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00879-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00879-3)
 12. Ian C., Madsen I., Nicola V.Y., Scarlett I., Arnt K. Description and Survey of Methodologies for the Determination of Amorphous Content via X-ray Powder Diffraction // Z. Kristallogr. 2011. V. 226. P. 944–955. <https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1437>
 13. ASM Metals Handbook. V. 12. Fractography, ASM, 2002.
 14. David B.W., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science: N.Y.: Springer, 2009.
 15. Jutter B., Kleberg I. The Retrograde Motion of Arc Cathode Spots in Vacuum // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33 P. 2025–2036. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/16/315>
 16. Beilis I. Vacuum Arc Cathode Spot Theory: History and Evolution of the Mechanisms // IEEE Trans. Plasma Sci. 2019. V. 47. P. 3412–3433. <https://doi.org/10.1109/TPS.2019.2904324>
 17. Craciun V., McCumiskey E., Hanna M. Very Hard ZrC Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 2223–2226. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.001>
 18. Badrinarayanan S., Sinha S. XPS Studies of Nitrogen Ion Implanted Zirconium and Titanium // J. Solid State Chem. 1989. V. 49. P. 303–309. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(89\)85018-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(89)85018-2)
 19. Chen L., Goto T., Hirai T. State of Boron in Chemical Vapour-Deposited SiC–B Composite Powders // J. Mater. Sci. Lett. 1990. V. 9. P. 997–999. <https://doi.org/10.1007/BF00727857>
 20. Didziulis S., Fleischauer P. Effects of Chemical Treatments on SiC Surface Composition and Subsequent MoS_2 Film Growth // Langmuir. 1990. V. 6. P. 621–627. <https://doi.org/10.1021/la00093a017>
 21. Yan S., Fu T., Wang R., Tian C., Wang Z., Huang Z., Yang B., Fu D. Deposition of CrSiN/AlTiSiN Nanomultilayer Coatings by Multi-Arc Ion Plating Using Gas Source Silicon // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 2013. V. 324. P. 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.084>
 22. Dreiling I., Raisch C., Glaser J., Stiens D., Chassé T. Characterization and Oxidation Behavior of MTCVD Ti–B–N Coatings // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. P. 479–486. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.067>
 23. Ettmayer P., Lengauer W. Nitrides // Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem. 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a17_341
 24. Shatynski S.R. The Thermochemistry of Transition Metal Carbides // Oxid. Met. 1979. V. 13. P. 105–118. <https://doi.org/10.1007/BF00611975>
 25. Li Y.-F., Xu H., Xia Q.-L., Liu X.-L. First-Principles Calculation of Structural and Thermodynamic Properties of Titanium Boride // J. Cent. South Univ. Technol. 2011. V. 18. P. 1773–1779. <https://doi.org/10.1007/s11771-011-0901-5>
 26. Zhu Y., Cheng L., Li M., Ma B., Liu Y., Zhang L. The Synthesis and Characterization of CVD ZrB_2 Coating from $ZrCl_4-BCl_3-H_2-Ar$ System // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 2002–2010. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.145>
 27. Peshev P. A Thermodynamic Estimation of the Chemical Vapor Deposition of Some Borides // J. Solid State Chem. 2000. V. 154. P. 157–161. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8828>
 28. Prieto P., Kirby R.E. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Difference between Reactively Evaporated and Direct Sputter-Deposited TiN Films and Their Oxidation Properties // J. Vac. Sci. Technol., A. 1995. V. 13. P. 2819. <https://doi.org/10.1116/1.579711>
 29. Mavel G., Escard J., Costa P. ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) Study of Metal Borides // J. Cast., Surf. Sci. 1973. V. 35. P. 109–116.
 30. Galuska A.A., Uht J.C., Marquez N. Reactive and Non-reactive Ion Mixing of Ti Films on Carbon Substrates // J. Vac. Sci. Technol., A. 1988. V. 6. P. 110–122. <https://doi.org/10.1116/1.574992>
 31. Chastain R.C., King Jr. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy // N.Y.: Perkin-Elmer, 1992.