

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(НИУ «БелГУ»)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И
ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБЪЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ И
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TiCv.**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки
22.03.01 Материаловедение и технологии материалов
очной формы обучения
группы 07001312
Бычкова Дмитрия Сергеевича

Научный руководитель:
PhD, Колесников Д. А.

БЕЛГОРОД 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	4
ГЛАВА 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	14
2.1 Получение образцов.....	14
2.2 Методики исследования.....	20
ГЛАВА 3. Результаты.....	35
3.1 Исследование структуры спечённых композитов Ti-B-C.....	35
3.2 Исследование структуры Ti-B-C покрытий.....	42
3.3 Трибологические исследования покрытий Ti-B-C.....	50
3.4 Рентгеноструктурный анализ Ti-B-C покрытий.....	59
3.5 Электрические свойства покрытий Ti-B-C.....	62
ВЫВОДЫ.....	65
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	66
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	68

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в обрабатывающей промышленности предъявляются высокие требования к износо- и теплостойкости режущего инструмента. При разработке защитных покрытий для такого рода инструментов необходимо решение важнейших задач: возможность использования инструмента в работах при температуре выше 1000 °С и обеспечение высокой скорости резания.

В последние годы для обработки титановых сплавов используются покрытия на основе боридов титана. Они обладают низким коэффициентом трения и хорошей износостойкостью. Объёмные материалы на основе боридов и карбидов титана, в свою очередь, обладают высокой температурной стойкостью и низким коэффициентом трения в паре с титановыми сплавами, что открывает широкие перспективы использования для авиакосмической промышленности в качестве материалов узлов трения. Современные летательные аппараты по массе в среднем содержат 9% титановых сплавов. Наибольшее применение титановых сплавов отмечается в военной авиации. Таким образом, использование титановых сплавов в аэрокосмической промышленности стремительно растёт.

Цели данной работы:

- 1) Синтез композитов системы Ti-B-C разного состава при помощи метода искрового плазменного спекания, исследование их структуры.
- 2) Получение покрытий с использованием синтезированного материала в качестве катода для распыления ионно-плазменными методами. Исследование их структуры, трибологических и электрических свойств.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Сегодня возрастает количество случаев использования титановых сплавов в аэрокосмической промышленности. И это оправданно, ведь современные летательные аппараты по массе примерно на 9% состоят из титановых сплавов. Особенно часто такие сплавы применяются в военной авиации. В пассажирских самолетах, которые выпускались до 2004 года, применение титана не превышало 6%. Масса самого большого пассажирского самолета в мире Аэробуса А380 – на 14% состоит из титана, а новейшего Боинга В 787 – уже на 18%. Если говорить об отечественных самолетах, то можно отметить, что семейство реактивных пассажирских самолетов Ан148, содержит 13 % титана, а лайнер Sukhoi Superjet 100 – 5%.

Ценность титана и его сплавов как одного из основных авиационных материалов определяется малым удельным весом и высокой прочностью, в частности при повышенных температурах. Именно поэтому титан все чаще вытесняет алюминий и нержавеющую сталь в области самолетостроения и производства авиационных двигателей, так как алюминий, например, при повышении температуры быстро утрачивает свою прочность. Помимо этого, при больших скоростях благодаря аэродинамическому нагреванию происходит повышение температуры до 430° С, и здесь титан обладает явным преимуществом в отношении прочности при температуре. Преимущество замены стали титаном в авиации заключается в снижении веса без потери прочности. Общее снижение веса с повышением показателей при повышенных температурах позволяет увеличить полезную нагрузку, дальность действия и маневренность самолетов. Этим объясняются усилия, направленные на расширение применения титана в самолетостроении при производстве двигателей, постройке фюзеляжей, изготовлении обшивки и даже крепежных деталей.

Однако, несмотря на указанные преимущества, существуют три недостатка при обработке титановых сплавов резанием:

- 1) крайне низкая теплопроводность ($Ti6Al4V = 7,56 \text{ Вт/мК}$; сталь 45 = $51,9 \text{ В/ мК}$);
- 2) сравнительно малый модуль упругости ($Ti6Al4V = 110 \text{ кН/мм}^2$; сталь 45 = 210 кН/мм^2);
- 3) ярко выраженная тенденция к наростообразованию на передней поверхности инструмента.

Тепло, выделяемое в процессе резания, в основном отводится в режущую кромку, а не в стружку, как при обработке стали. Поскольку припуск на обработку невелик, то высокие термические и механические нагрузки действуют на небольшой участок режущей кромки. Малый модуль упругости способствует быстрому возникновению вибраций, а наростообразование на передней поверхности инструмента усугубляет этот эффект. В результате приходится значительно снижать скорость резания. Кроме того, требуется дополнительная чистовая обработка.

Решением вышеперечисленных проблем является нанесение специальных покрытий на режущий инструмент. Такие покрытия обязательно должны обладать низким коэффициентом трения в паре с титаном, а также высокой температурной стойкостью.

Также использование металлорежущего инструмента с предварительно нанесенными тонкими ($1 - 5 \text{ мкм}$) износостойкими покрытиями обеспечивает ряд важных преимуществ:

- повышение производительности обработки резанием на 20 – 200%,
- увеличение срока службы инструмента до 1,5 – 10 раз при обработке конструкционных сталей, до 4 раз – при резании коррозионностойких и жаропрочных сталей, в 1,5 – 2,5 раза — при обработке титановых сплавов.
- снижение расхода сложнопрофильного инструмента (вследствие уменьшения количества его переточек).

Впервые начали применяться и сразу же продемонстрировали экономическую эффективность покрытия TiN. Следующим шагом было создание двухслойных покрытий, состоящих из последовательно нанесенных

слоев карбида титана TiC или карбонитрида титана TiCN и тонкого поверхностного слоя оксида алюминия Al₂O₃. Альтернативным вариантом служили многослойные покрытия типа TiC-TiCN-TiN. Причем понятие «многослойные» во многих случаях весьма условно, поскольку методы напыления позволяют добиться отсутствия четко выраженных межфазных границ между слоями, а также между покрытием и подложкой. Многослойные износостойкие твердые покрытия обладают повышенной трещиностойкостью, улучшенной адгезией, высокой ударной прочностью, меньшим уровнем внутренних напряжений и напряжений на границе «покрытие — подложка» вследствие выравнивания коэффициентов термического расширения. Например, покрытие TiCN имеет многослойную двухфазную структуру TiN-TiCN, что увеличивает прочностные и вязкостные характеристики по сравнению с покрытием TiN.

За последние десять лет были разработаны различные комбинации покрытий с применением тонких внешних твердосмазочных покрытий, которые обеспечивают эффективный вынос стружки и идеальную приработку инструмента. К ним относятся, например, покрытия TiAlN/MoS₂. Активно ведутся разработки аморфных углеродных покрытий в различных модификациях. Низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью обладают высокотвердые алмазоподобные покрытия (diamondlikecarbon coatings — DLC). Однако у них имеется серьезный недостаток: очень высокий уровень внутренних напряжений, приводящий к охрупчиванию и отслаиванию при высоких контактных нагрузках и ограничивающий их эффективную толщину до ~ 1 мкм. Еще одно проблемное свойство таких покрытий — низкая теплопроводность, которая может приводить к их локальной графитизации с последующим вымыванием. Верхний рабочий температурный предел ограничен ~250 °С, и требуется применение смазывающих охлаждающих жидкостей (СОЖ). Покрытия кубического нитрида бора (CBN) также обладают высоким уровнем внутренних напряжений, ограничивающих их толщину до ~ 0,1 мкм.

Свойства наиболее распространенных покрытий						
Покрытие	TiAlN	TiAlCrYN	TiCN	TiN	DLC	MoS ₂
Твердость, HV	2900–3400	2800–3200	2800–3100	2000–2500	4000–7000	30–40
Оптимальная толщина, мкм	1–5	1–5	1–5	1–6	1–2	1–10
Уровень внутренних напряжений, ГПа/мкм	1–2	1–2	1–2	1–2	2–6	0,1–1
Коэффициент трения при сухом резании углеродистой стали	0,3–0,4	0,3–0,4	0,3–0,4	0,4–0,6	0,02–0,1	0,05–0,1
Максимальная рабочая температура (стойкость к окислению), °С	800	950	400	500	250–350	400
Стойкость к абразивному изнашиванию	+++	++	++	+	±	
Стойкость к адгезионному изнашиванию	+++	+++	+	++	±	+++

Рис. 1. Сопоставление свойств наиболее распространённых покрытий.

Главной задачей в использовании покрытий на сегодня является повышение максимальной рабочей температуры покрытий и одновременное понижение коэффициента трения. В этой связи в этом, проявляется повышенный интерес к покрытиям на основе карбидов и боридов титана. Композиционные покрытия на основе Ti-C-B системы применяются в качестве защитных покрытий для режущих инструментов. Это связано с их высокой температурой плавления, химической инертностью, хорошей износо- и коррозионной устойчивостью и электрическими свойствами, высокой твёрдостью, термостойкостью и низким коэффициентом трения по титановым сплавам. В связи с этим, разработка новых материалов покрытий на основе системы Ti-B-C является перспективным научным направлением.

На рисунке 2 приведено сопоставление твёрдости и коэффициента трения для наиболее изучаемых защитных покрытий.

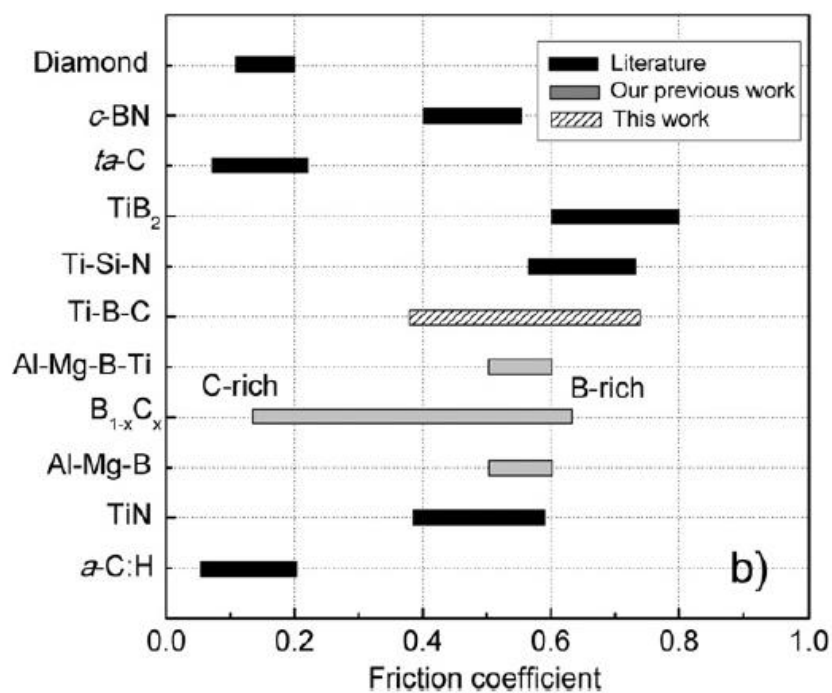
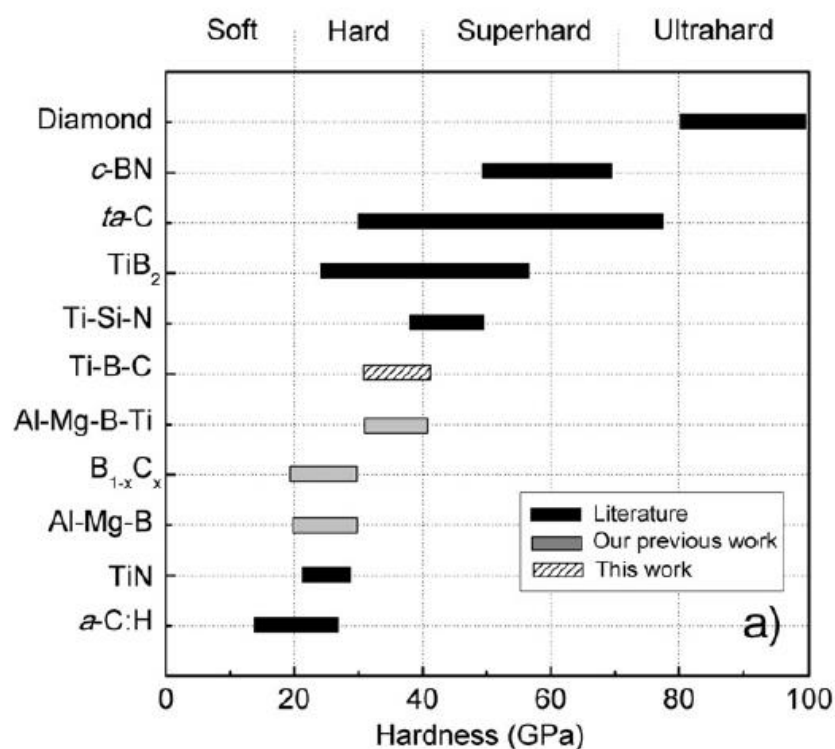


Рис. 2. Механические и трибологические свойства наиболее изучаемых защитных покрытий: а) твёрдость; б) коэффициент трения.

Общий вид рассчитанной фазовой диаграммы системы Ti-B-C в области температур 300-3500 К и поверхностей ликвидуса для псевдобинарных равновесий TiC_y -TiB₂ и B₄C_y -TiB₂ этой системы показан

на рис. 3, 4 [10-12, 13]. Фазовая диаграмма двойной системы Ti-C с учетом упорядочения нестехиометрического карбида титана TiC_y была рассчитана методом функционала параметров порядка; псевдобинарные равновесия (включая $TiC_y - TiB_2$ и $B_4C_y - TiB_2$) были рассчитаны в модели субрегулярных растворов. При расчете равновесий с участием соединений, имеющих разную кристаллическую структуру, в [10-12] использовалась операция приведения молярных объемов.

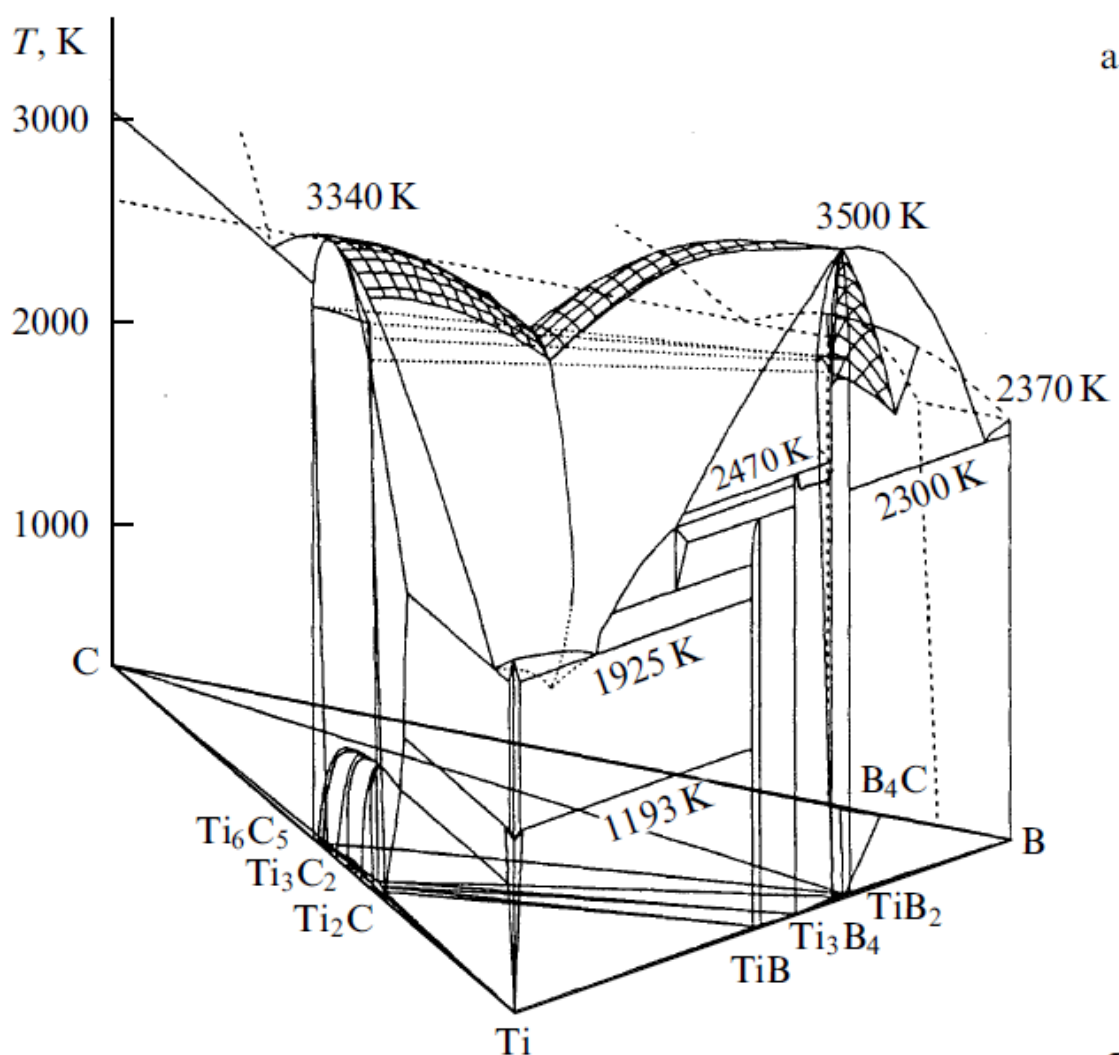


Рис. 3. Пространственная фазовая диаграмма тройной системы Ti- B-C в области температур 300-3500 К [10-12,13]: вид на поверхность ликвидуса в области псевдобинарного равновесия $TiC_y - TiB_2$ (Ti_2C , Ti_3C_2 , Ti_6C_5 — упорядоченные фазы нестехиометрического карбида титана TiC).

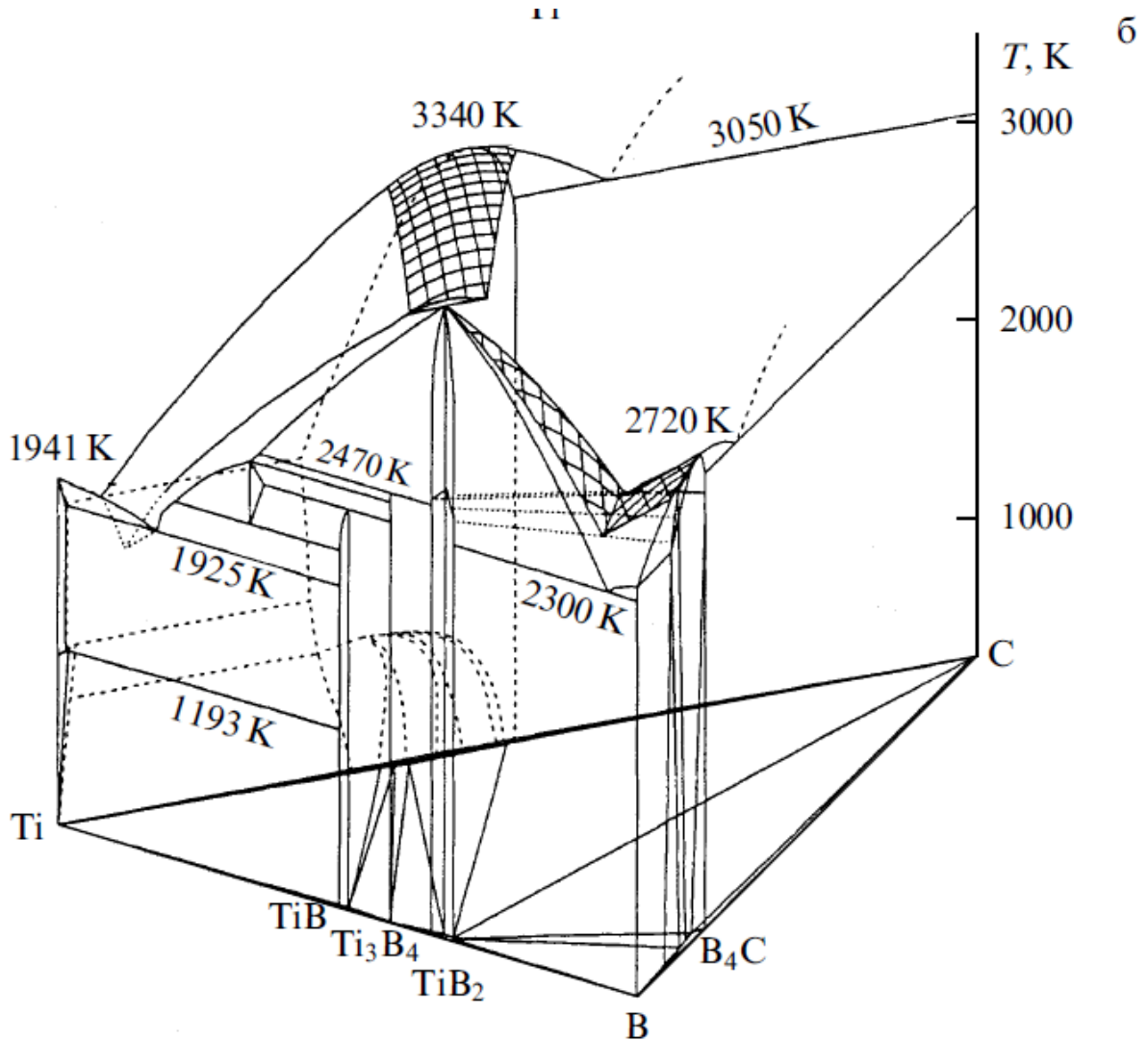


Рис. 4. Пространственная фазовая диаграмма тройной системы Ti- B-C в области температур 300-3500 К [10-12,13]: вид на поверхность ликвидуса в области псевдобинарного равновесия B_4C_y - TiB_2 .

Состав и температура эвтектики псевдобинарной системы TiC_y - TiB_2 зависят от содержания углерода в карбиде TiC_y . При изменении состава карбида от $TiC_{0,6}$ до $TiC_{0,8}$ температура эвтектики T_e растет от 2910 до 2961 К; дальнейшее повышение содержания углерода в TiC_y приводит к снижению T_e до 2936 К в сечении $TiC_{1,0}$ - TiB_2 (рис 5). Эвтектика содержит 40,1, 40,5 и 40,2 мол.% TiB_2 для сечений $Ti_{0,6}$ - TiB_2 , $Ti_{0,8}$ - TiB_2 и $Ti_{1,0}$ - TiB_2 соответственно.

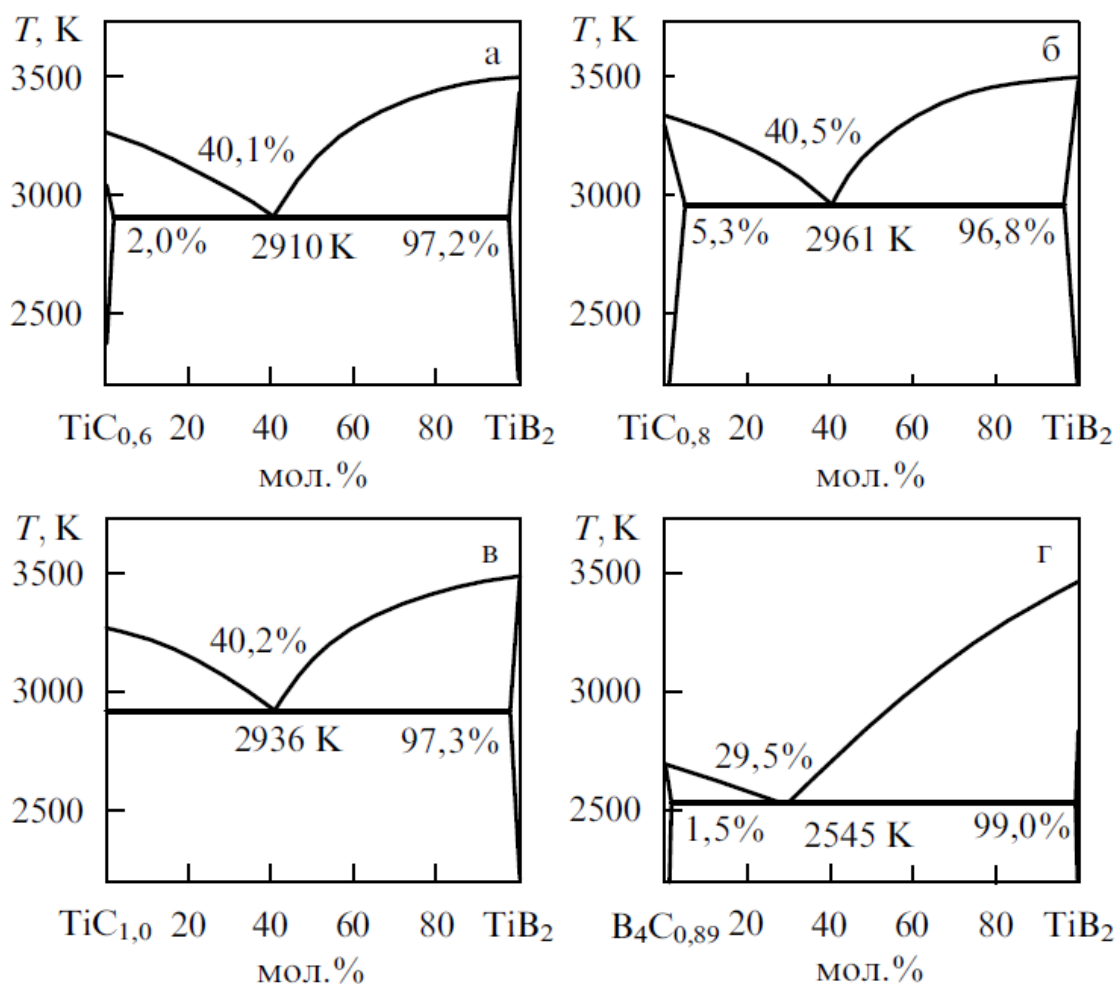


Рис. 5. Политермические псевдобинарные сечения тройной системы Ti–B–C [11, 12]: (а) $\text{TiC}_{0,6}$ – TiB_2 , (б) $\text{TiC}_{0,8}$ – TiB_2 , (в) $\text{TiC}_{1,0}$ – TiB_2 , (г) $\text{B}_4\text{C}_{0,89}$ ($\text{B}_{4,5}\text{C}$)– TiB_2 .

Следует констатировать, что из рассмотренных видов карбида титана конгруэнтно плавится карбид $\text{TiC}_{0,8}$, что, в свою очередь, означает, что плавление происходит без изменения состава. Другие виды карбида титана, характеризующиеся иным содержанием углерода, плавятся инконгруэнтно, то есть плавление происходит с изменением состава. В результате в сечении $\text{TiC}_{0,6}$ – TiB_2 при повышении температуры состав карбида титана, находящегося в равновесии с жидкостью, меняется от $\text{TiC}_{0,6}$ до $\text{TiC}_{0,7}$ (рис. 5а); в сечении $\text{TiC}_{1,0}$ – TiB_2 при росте температуры от 2936 до 3287 К состав карбида, находящегося в равновесии с жидкостью,

меняется от $TiC_{1,0}$ до $TiC_{0,905}$ (рис. 5в).

Значение температуры эвтектики псевдобинарной системы $B_4C_{0,89}$ ($B_{4,5}C$)– TiB_2 равно 2545 К, эвтектика содержит 29,5 мол.% TiB_2 (рис. 5г). При увеличении содержания углерода в составе карбида бора ($B_4C_{0,89}$) температура эвтектики (T_e) псевдобинарного сечения B_4C_y – TiB_2 понижается. Аналогичный процесс происходит и при отклонении состава карбида бора $B_4C_{0,89}$ в сторону уменьшения содержания углерода (температура эвтектики B_4C_y – TiB_2 также понижается). Рассчитанные температуры двойных эвтектик систем TiC_y – TiB_2 и B_4C_y – TiB_2 значительно совпадают с результатами исследований и экспериментов, представленных в [19], а также на 100-200 К больше, чем значения температуры эвтектики (T_e), представленные в работах [14, 15].

Согласно [10-12] температура тройной эвтектики β -Ti + TiB + TiC_y равна 1720 ± 20 К, что близко к опубликованным данным 1783 К [19] и 1808 К [16]. Температуры тройных эвтектик полей (TiB_2 + $TiC_{1,0}$ + C) и (TiB_2 + B_4C_y + C) равны 2650 ± 50 и 2380 ± 50 К; T_e эвтектики (TiB_2 + $TiC_{1,0}$ + C) составляет 2673 К [19] или 2667 К [16], а T_e тройной эвтектики (TiB_2 + B_4C_y + C) равна 2513 К [19] или 2519 К [16].

Внедрение даже небольшого (менее 1 ат.%) количества бора в нестехиометрический карбид титана приводит к его разупорядочению, поэтому в равновесии с боридами титана TiB, Ti_3B_4 и TiB_2 находится неупорядоченный карбид TiC_y . Борид титана TiB_2 сосуществует не только с карбидом титана TiC_y , но также с углеродом C и карбидом бора B_4C . Согласно [10, 12] вид изотермического сечения тройной системы Ti–B–C сохраняется почти неизменным от 300 К вплоть до температуры 1900 К; наиболее существенное изменение связано с разупорядочением низкотемпературных упорядоченных фаз Ti_2C , Ti_3C_2 и Ti_6C_5 карбида TiC_y при $T > 950$ К.

Расчеты фазовых равновесий в тройной системе Ti–B–C и их результаты [10-12] согласуются с данными исследований и экспериментов,

представленных в [16-18]. Они подтверждают возможность применения модели субрегулярных растворов для расчета и построения фазовых диаграмм двойных, псевдобинарных и тройных систем с содержанием стехиометрических и нестехиометрических соединений.

Ti-C-V покрытия, полученные плазмо - химическим методом осаждения из газовой фазы представлены в [2]. Свойства покрытий, полученных методом магнетронного распыления из V_4C_3 , Ti, V и C катодов-мишеней были исследованы [3]. Композитные Ti-C-V покрытия были получены магнетронным распылением двух катодов TiB₂ и C [4,5] с одного многокомпонентного катода Ti-C-V [6-8].

В авиационной промышленности на сегодняшний день имеет место быть проблема, связанная с необходимостью разработки объёмных материалов, обладающих определенными свойствами, в частности – низким коэффициентом трения в паре с титановыми сплавами для использования в узлах трения.

ГЛАВА 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Получение образцов

Для получения объемных композиционных керамических материалов на основе системы Ti-B-C был выбран метод искрового плазменного спекания, который позволяет получать материалы высокой плотности. Из порошков гидрида титана TiH_2 , бора B, углерода (сажа) и воска были изготовлены смеси для синтеза.

Смеси порошков гомогенизировались путем перетирания в керамической ступке с добавлением изопропилового спирта. Предварительно в этом спирте растворялся синтетический воск, который выполнял две функции: с одной стороны, воск являлся пластификатором для лучшего уплотнения керамического порошка под давлением, с другой стороны, выгорая не полностью, он являлся дополнительным источником углерода, который в растворенном виде обволакивал поверхность зерен порошков TiH_2 и B, что обеспечивало быстрое протекание реакций высоко температурного синтеза. Количество углерода, вводимого в смесь порошков, рассчитывалось из расчета, что часть углерода, вводимого в состав образцов, бралось из сажи, а часть - из воска, в котором углерод составляет около 90%. Гомогенизированные и измельченные смеси порошков подвергались сушке при температуре около 100С.

Установка SPS представляет собой пресс, с помощью которого в вакууме в графитовых матрицах проводят спекание под нагрузкой. Максимальное давление, которое можно создать внутри графитовой матрицы – 50Мпа (рис. 6).

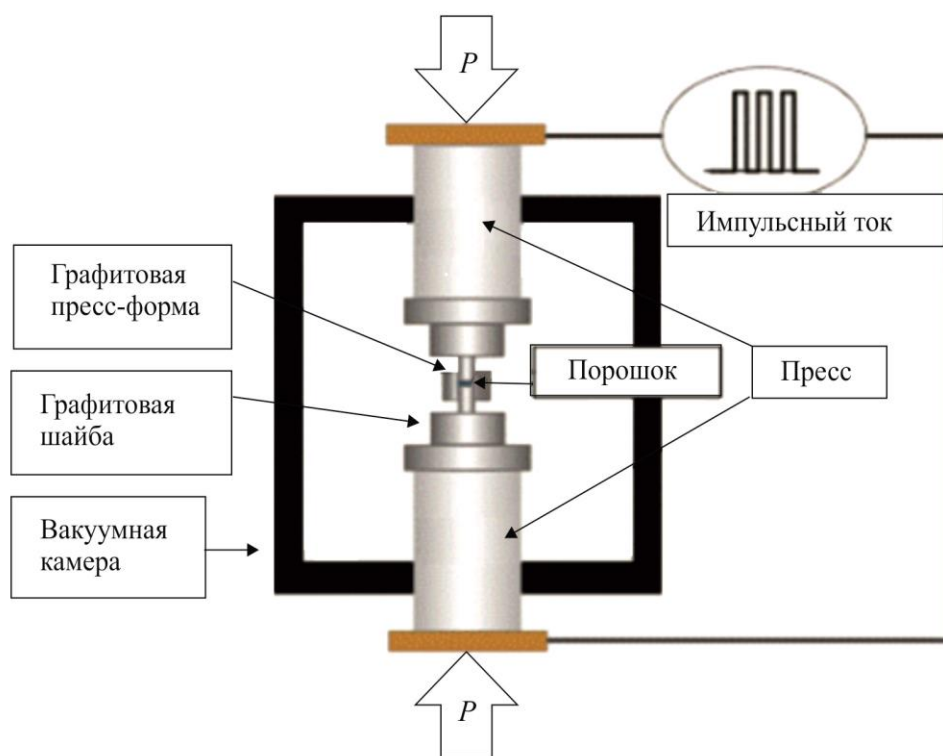


Рис. 6. Схема установки искрового плазменного спекания

Теория искрового плазменного спекания (SPS) основана на явлении электрического искрового разряда, когда импульс тока высокой энергии мгновенно порождает искровую плазму при высоких локальных температурах (до 10000 °С) между частицами. Энергия искры испаряет загрязняющие вещества и оксиды на поверхности частиц до образования перемычки. Джоулево тепло концентрируется на поверхности частиц, вызывая пластическую деформацию, которая способствует достижения высокой плотности. Искровое плазменное спекание проводится под давлением до 50 МПа в вакууме с возможностью использования инертного газа. Контролирование температуры осуществляется при помощи термопары или пирометра.

Преимущества технологии ИПС:

- Равномерное распределение тепла по образцу
- Высокая плотность или контролируемая пористость
- Связующие материалы НЕ требуются

- Равномерное спекание однородных и разнородных материалов
- Короткое время рабочего цикла
- Изготовление детали сразу в окончательной форме и получение профиля, близкого к заданному
- Минимальный рост зерна

Эффективность метода SPS можно объяснить созданием локальных температурных градиентов $\approx 1 \cdot 10^{11}$ К/м. На рисунке 7 показан механизм создания локальных температурных градиентов и направление термодиффузионных потоков при искровом плазменном спекании.

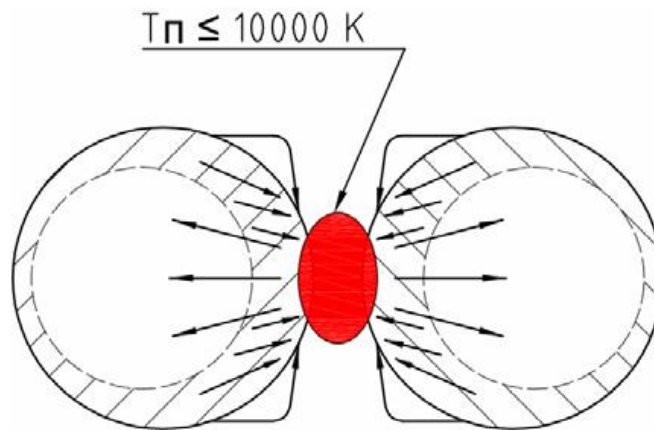


Рис. 7. Направление термодиффузионных потоков

В исходном состоянии частицы соприкасаются друг с другом в одной точке, при приложении напряжения между частицами в зоне их контакта зажигается искровой разряд. Материал порошинок, прилегающий к области разряда, нагревается до высоких температур, что приводит к очистке частиц от адсорбированных молекул газа и возникновению локальных температурных градиентов, достигающих $(108-109)$ К/см. Столь большой температурный градиент вызывает интенсивный термодиффузионный поток ионов на поверхность спекаемых частиц.

Полученные искровым плазменным спеканием композиты использовались в качестве катодов для нанесения покрытий Ti-B-C вакуумно-дуговым и магнетронным методами.

В современной практике достаточно широко используется магнетронный метод распыления для нанесения твердых покрытий, так как он наиболее эффективен из всех существующих методов ионно-плазменного распыления.

Магнетронное распыление является разновидностью диодного катодного распыления. Для распыления материала катода необходимо создать ионизированный газ внутри камеры, чаще всего используется аргон, в случае реактивного распыления, добавляют азот, ацетилен или другие газы. Если на мишень подать отрицательный потенциал величиной нескольких сотен вольт относительно заземленного корпуса камеры, ионы газа будут бомбардировать материал катода, вызывая его распыление. Для увеличения плотности потока ионов на поверхность катода используется система магнитов, которая локализует тлеющий разряд у поверхности мишеней. Электроны плазмы могут перемещаться только вдоль силовых линий магнитного поля. Благодаря этому, степень ионизации плазмы увеличивается. Высокая скорость распыления материала мишени обусловлена высокой плотностью ионного тока, приходящего на мишень. Степень ионизации материала мишени не очень высока и обычно не превышает 5-10%. Этот является основным отрицательным фактором магнетронного распыления. Низкая степень ионизации материала катода не позволяет быстро ускорять распыленный материал мишени. Поэтому магнетронное распыление, несмотря на простоту и другие преимущества не вытеснили окончательно метод дугового распыления. Правда последние годы началась использоваться магнетронное распыление, ассистированное работой источника газовой плазмы высокой плотности, которая увеличивает степень ионизации плазмы материала катода в несколько раз, устраняя этот недостаток магнетронного метода нанесения покрытия

Вакуумно-дуговое распыление – это физический метод нанесения покрытий в вакууме, путём конденсации на подложку материала из плазменных потоков, генерируемых на катоде-мишени в катодном пятне

вакуумной дуги сильноточного низковольтного разряда, развивающегося исключительно в парах материала электрода. Известны несколько названий этого метода: катодно-дуговое осаждение или Arc-PVD, метод КИБ - катодно-ионной бомбардировки или метод конденсации вещества из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности.

Для протекания процесса вакуумно-дугового распыления необходимо возникновение вакуумно-дугового разряда. Его особенность в том, что для его существования нет необходимости в рабочем газе. Этот разряд существует в вакууме и продуктах эрозии одного из электродов, в частности катода для катодной формы дуги. Вакуумная дуга характеризуется низким напряжением горения разряда (10 – 40 В) и большой плотностью тока плазмы у поверхности катода.

Генератором плазмы в вакуумно-дуговом разряде является ярко светящееся катодное пятно на поверхности катода, в котором сконцентрирована практически вся энергия разряда и в котором происходят основные процессы: испарение материала катода, ионизация, превращение в плазму и ускорение ионов. Визуально, катодные пятна находятся в постоянном движении, но это движение связано с погасанием одних пятен и возникновением новых в непосредственной близости от старых.

Катодное пятно обладает внутренней структурой, а именно, оно состоит из отдельных ячеек. Необходимо отметить, что плотность тока в катодном пятне вакуумной дуги порядка 10^7 А/см². Каждое элементарное катодное пятно переносит вполне определенный ток, по мере увеличения тока дуги увеличивается количество катодных пятен.

Экспериментально установлен минимальный пороговый ток существования дугового разряда i_0 , который соответствует току, приходящемуся на одно катодное пятно. Для $Vi \approx 4A$; $Zn \approx 10A$; $Pb \approx 8A$; $Al \approx 25A$; $Cu \approx 100A$; $Ag, Fe \approx 60-100A$; $Cr \approx 70A$; $C \approx 200A$; $Mo \approx 150A$; $W \approx 300A$. В общем случае

$$i_0 \approx T_{кин} \sqrt{\chi}, \quad (1)$$

где $T_{кин}$ - температура кипения материала катода, χ - теплопроводность.

Важной характеристикой вакуумно-дугового разряда является коэффициент эрозии материала катода μ , который измеряется в г/Кл

$$\mu = \frac{m}{Q} = \frac{m}{It}, \quad (2)$$

где m - масса испаренного материала катода, Q - величина заряда, I - ток дугового разряда, t - время существования дугового разряда.

Одним из главных преимуществ вакуумно-дуговых систем получения покрытий является высокая степень ионизации продуктов эрозии материала катода. Это позволяет осуществлять электростатическое ускорение ионов плазмы и использовать магнитное поле, управляя плазменным потоком. Еще одно преимущество заключается в том, что вакуумно-дуговые системы чаще пригодны для реактивных методов получения твердых покрытий, обладающих высокой твердостью и повышенной стойкостью к истиранию.

В качестве основных преимуществ импульсных систем получения покрытий выступает возможность получения плазмы большей плотности по сравнению с устройствами непрерывного действия, а также возможность ускорения плазменного потока за счет больших токов разряда. Также импульсная система способствует возможности дозировать тепловую нагрузку на подложке для поддержания температурного режима.

Общим недостатком вакуумно-дуговых устройств является тот факт, что в следствие большого количества макрочастиц в продуктах эрозии катода, ухудшаются свойства получаемых покрытий. В качестве мер, направленных на устранение данной проблемы, используются различные устройства очистки плазменного потока от макрочастиц на основе электромагнитного разделения заряженных и незаряженных частиц.

2.2 Методики исследования

Образцы покрытий для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии наносились на монокристаллические подложки KCl. Покрытия отделялись от поверхности монокристаллов KCl в воде, как это показано на рис 8.

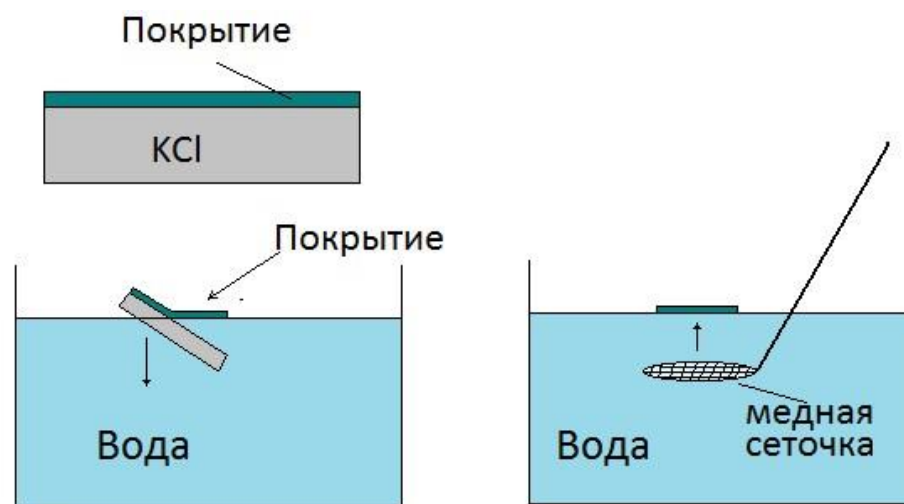


Рис. 8. Схематическое изображение процедуры приготовления образцов оксидных покрытий для исследований в просвечивающем электронном микроскопе.

Исследования проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 (рис. 9).



Рис. 9. ТЕМ JEOL JEM-2100 [4]

Согласно гипотезе де Бройля, движущаяся частица вещества на ряду с корпускулярными свойствами, проявляет так же и волновые свойства. Таким образом, корпускулярно-волновой дуализм, обнаруженный первоначально у световых квантов, оказывается является всеобщим свойством материи. [5]

Волновой процесс, связанный с движущейся частицей, называют волнами де Бройля. Длину волны де Бройля λ , можно определить по соотношению:

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} = \frac{h}{p}, \quad (3)$$

где h – постоянная Планка; m – масса частицы; ν – скорость; p – импульс частицы.

В нерелятивистском случае импульс электрона p с зарядом e , массой m_e , ускоряемого разностью потенциалов ΔU , равен

$$p = \sqrt{2m_e T} = \sqrt{2m_e e \Delta U}, \quad (4)$$

где T – кинетическая энергия электрона.

Из равенств (3) и (4) имеем

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e e \Delta U}}.$$

Подставив в последнее выражение численные значения h, m_e, e получим

$$\lambda = \frac{12,25}{\sqrt{\Delta U}} \quad (5)$$

где λ – длина волны, измеренная в ангстремах Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$).

Для электронов, ускоренных напряжением порядка десятка киловольт, длина волны де Бройля лежит в области длин волн рентгеновского излучения. Дифракция электронов, рассеянных кристаллической решеткой, так же как и дифракция рентгеновских лучей, описывается формулой Вульфа-Брэгга

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda, \quad (6)$$

где θ – угол скольжения, т.е. угол между падающим пучком и кристаллографической плоскостью;

n – положительное число (целое); d_{hkl} – межплоскостное расстояние (рис. 10)

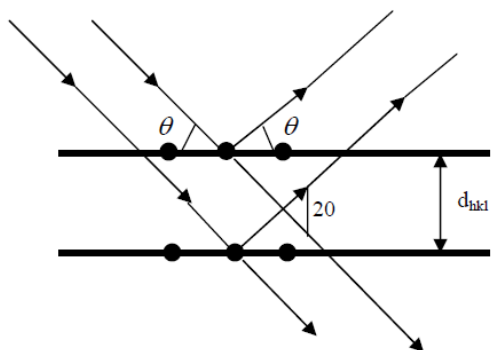


Рис. 10. Схема отражения электронов от кристаллографических плоскостей

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (7)$$

где h, k, l – индексы Миллера, определяющие положение плоскости;

a – межатомное расстояние (длина ребра элементарной кубической ячейки) или период решётки.

Для системы плоскостей, параллельной какой-либо грани кубической решётки, d_{hkl} совпадает с a .

При прохождении монохромного пучка электронов сквозь поликристаллическую пленку, вследствие хаотичности в ориентации монокристалликов в пленке, всегда найдутся системы кристаллических плоскостей, расположенных по отношению к падающему пучку под углами, удовлетворяющими условию (8). Электронные пучки, рассеянные под углом θ , образуют коническую поверхность с осью, направленной вдоль падающего пучка, и углом при вершине, равным 2θ (рис. 11). На экране Э, установленном на пути электронов, рассеянных от каждой системы плоскостей, возникает дифракционное кольцо радиуса r . Поэтому полученная электронограмма представляет собой систему концентрических колец, как, например, электронограмма меди (рис. 11,б). Как видно из рис. 11,а радиус кольца связан с углом θ соотношением

$$r = L \operatorname{tg} 2\theta, \quad (8)$$

где L – расстояние от поликристаллической пленки до экрана.

При малых углах

$$\operatorname{tg} 2\theta \cong \sin 2\theta \cong 2 \sin \theta; \quad \sin \theta = \frac{r}{2L}, \quad (9)$$

Из уравнений (6) и (8) находим

$$d_{HKL} = \frac{\lambda L n}{r}, \quad d_{HKL} = \frac{\lambda L}{r} = \frac{c}{r}, \quad (10)$$

где d_{HKL} – межплоскостное расстояние, равное d_{hkl} , деленное на порядок отражения n ;

$c = \lambda L$ – постоянная прибора.

Используя соотношение (9), получим:

$$d_{HKL} = \frac{a}{n\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{n^2h^2 + n^2k^2 + n^2l^2}}; \quad (11)$$

$$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}$$

Здесь (HKL) индексы интерференции. Они определяются произведением индексов семейства плоскостей (hkl) на порядок отражения n .

$$H = nh, \quad K = nk, \quad L = nl.$$

Таким образом, образующие индексы h, k, l никак не имеют всеобщего делителя, в таком случае, зная индексы интерференции (HKL) этого кольца, можем узнать порядок интерференционного максимума и индексы плоскостей, при отражении от которых получилось данное кольцо. К примеру, кольцо с индексами (HKL) , равными (200) , получилось в следствии отражения второго порядка от плоскостей (100) , а кольцо (400) - благодаря отражению четвертого порядка от тех же плоскостей. Кольцо (420) - результат отражения второго порядка от плоскостей (210) и т.д.

Таблица 1 - Возможные индексы интерференции для первых шести колец электронограммы решеток кубической сингонии

Номер дифракции кольца	КУБИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЁТКА					
	Объёмноцентрированная (ОЦК)		Гранецентрированная (ГЦК)		Типа алмаза	
	HKL	H ² +K ² +L ²	HKL	H ² +K ² +L ²	HKL	H ² +K ² +L ²
1	110	2	111	3	111	3
2	200	4	200	4	220	8
3	211	6	220	8	311	11
4	220	8	311	11	400	16
5	310	10	222	12	331	19
6	222	12	400	16	422	24

Из формулы (11) видно, что каждому значению d_{HKL} соответствуют определенные значения индексов интерференции (HKL) . Определение индексов интерференции производится методом проб разными способами для разных сингоний; исходной формулой во всех случаях является соотношение Вульфа-Брегга. Возможные индексы интерференции для

первых шести колец электронограммы решеток кубической сингонии приведены в таблице 1.

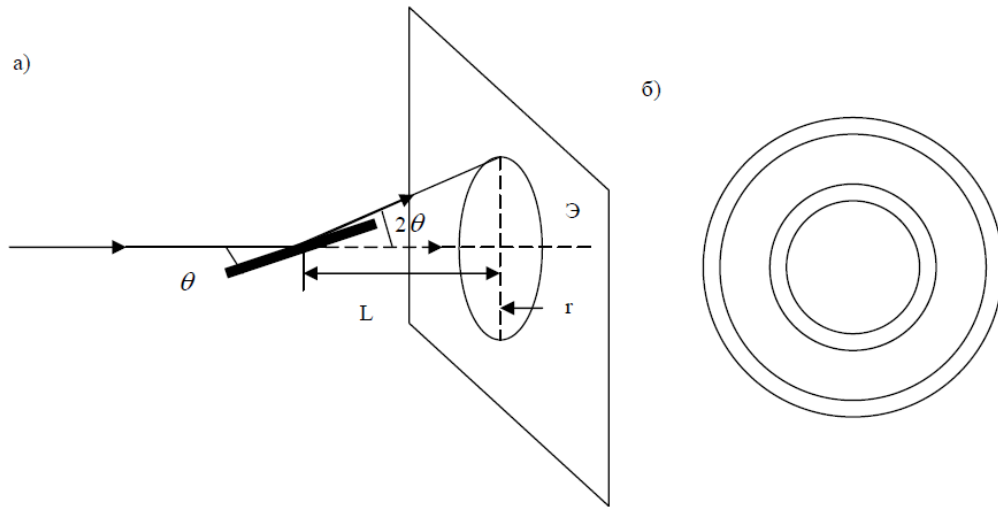


Рис. 11. Отражение электронов от монокристаллической мишени и её электронограмма

Расчет электронограмм поликристаллических образцов сводится к определению межплоскостных расстояний по формуле (9). Для расчета удобно находить отношение Q_i квадрата межплоскостного расстояния первого кольца к квадрату межплоскостного расстояния каждого последующего кольца:

$$Q_i = \frac{d_{H_1K_1L_1}^2}{d_{H_iK_iL_i}^2} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2} = \frac{r_i^2}{r_1^2}$$

Расчет Q_i производится именно по основанию квадрата радиуса i -го кольца ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) к квадрату радиуса первого кольца ($i = 1$)

$$Q_i = \frac{r_i^2}{r_1^2}, \quad (12)$$

Значения отношений Q_i для первых шести колец электронограммы кубических решеток приведены в таблице 2.

Для расшифровки электронограммы нужно найти ряд отношений a_i и на основании таблицы 2 определить тип кристаллической решётки вещества.

Полученные значения a_i могут не совпадать точно с табличными значениями, нужно находить в таком случае наиболее близкий ряд.

Таблица 2 - Значения отношений Q_i для первых шести колец электронограммы кубических решеток

Номер дифракции кольца	КУБИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЁТКА		
	Объемноцентрированная (ОЦК)	Гранецентрированная (ГЦК)	Типа алмаза
1	1	1	1
2	2	1,33	2,66
3	3	2,66	3,67
4	4	3,67	3,33
5	5	4	6,33
6	6	5,33	8

Период кубической решетки рассчитывается по формуле

$$a = \frac{c}{r} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \quad (13)$$

где C – постоянная электронографа, значение C указано на выдаваемой электронограмме;

r – радиус i -го кольца;

$H^2 + K^2 + L^2$ – сумма квадратов индексов интерференции, соответствующих i -му кольцу (табл.1).

Были получены изображения в светлопольном режиме и режиме микродефракции (рис. 9, 10, 11).

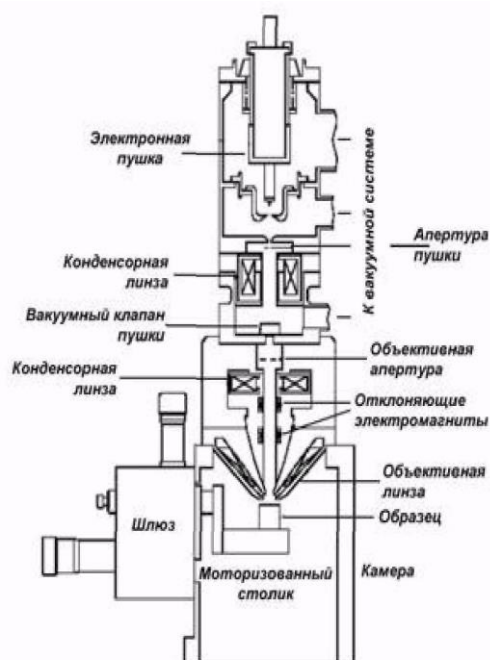
Из светлопольных изображений очевидно, что образец является нанокристаллическим и имеет высокую плотность дислокаций. Для всех трёх образцов размер зёрен находится в интервале 20-50 нм.

Из дифракционных картин можно сделать вывод о наличии текстуры, что связано с особенностями роста кристаллитов. Все параметры, рассчитанные из дифракционных картин приведены в таблицах 1, 2.

Структура и элементный состав образцов определялись с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D. Внешний вид и блок-схема с указанием основных узлов микроскопа приведены на рисунке 12.



а)



б)

Рис. 12. Растровый ионно-электронный микроскоп Quanta 200 3D: (а) внешний вид, (б) блок-схема

Современные электронные микроскопы представляют собой сложное аналитическое оборудование, совмещающее в себе функции микроскопа и различных спектрометров, позволяющее анализировать практически все виды сигналов, возникающие при взаимодействии электронного пучка с исследуемым веществом. Растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D – это микроскоп с вольфрамовым катодом. Микроскоп оснащен детекторами вторичных и обратно рассеянных электронов, энергодисперсионным спектрометром рентгеновского излучения, который позволяет снимать спектры, как тормозного, так и характеристического излучения. Спектрометр позволяет определять элементы от углерода до урана, проводить, как качественный, так и количественный анализ элементного состава образцов. Микроскоп позволяет получать изображения в фазовом, кристаллографическом и топографическом контрастах, измерять линейные размеры объектов. Линейное разрешение микроскопа составляет около 3.5 нм, разрешение рентгеновского спектрометра около 120 Эв.

Микроскоп позволяет работать в режиме низкого вакуума, где в вакуумную камеру продуваются пары воды, так, чтобы давление внутри составляло 60-120 Па. В этом случае избыточный поверхностный заряд, который накапливается на поверхности диэлектриков и плохо проводящих материалов, стекает на землю через паровую фазу. Это позволяет исследовать плохо проводящие материалы.

Анализ элементного состава образцов проводят методом, анализа и математической обработке собранных спектров характеристического рентгеновского излучения, которые возникают в результате взаимодействия электронов пучка с поверхностью исследуемого материала. Спектры снимают с помощью энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX, установленного в микроскопе.

Расчет элементного состава происходит путем наложения собранных спектров на спектры, находящиеся в библиотеке данных. Для корректного

обсчета необходимо собирать спектры при тех же параметрах, при каких были собраны спектры в библиотеке. Это следующие параметры: уровень сигнала должен составлять 4000-5000 импульсов в секунду; мертвое время детектора (время необходимое для обработки одного кванта) должно составлять 25-40% от общего времени работы детектора. Величина уровня сигнала регулируется током пучка, а мертвое время детектора определяется постоянной усиления детектора, которое вводится оператором вручную.

Исследование фазового состава проводят методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Ключевые области использования дифрактометра: размер кристаллитов, остаточные напряжения, степень кристаллизации, функция радиального распределения, идентификация фаз, ориентация и структура тонких пленок, распределение размеров наночастиц и пор, одновременный рентгеноструктурный и калориметрический анализ, фазовый анализ, количественный фазовый анализ, определение областей когерентного рассеяния и микронапряжений, текстурный анализ. Характерные черты дифрактометра серии Ultima IV: радиус гониометра 185 мм на выходной пучок, щели переменной ширины; высокоскоростной рентгеновский детектор D/teX Ultra; Θ/Θ гониометр вертикального типа для всех трех конфигураций; многофункциональная приставка для анализа текстур и остаточных напряжений с поворотными столиками / Multi purpose attachment MPA-IV $\chi(\text{kai})$ - $\varphi(\text{phi})$ - Z stage. Автосменщик образцов (10 кювет); программное обеспечение (качественный и количественный фазовый анализ, база данных дифрактограмм ICDD PDF-2, анализ кристалличности, анализ остаточных напряжений, построение прямых и обратных полюсных фигур, функция распределения ориентировок); источник излучения (максимальная мощность – 3 кВт, напряжение на трубке - 20-60 кВ, ток трубки - 2-60 мА, материал анода трубки – Cu, размер фокуса - 0.4x12 мм). Метод сканирования - независимое сканирование каждой оси Θ_s или Θ_d ; режим сканирования со связанными осями Θ_s/Θ_d . Радиус гониометра – 185 мм;

диапазон углов сканирования в режиме связанных осей Θ_s/Θ_d от -30 до +1620(2Θ); оси Θ_s от -1.50 до +810, оси Θ_d от -950 до +1200; шаг сканирования для оси Θ_s или Θ_d 0.0001 - 60; в режиме связанных осей 0.0002 - 120(2Θ). Скорость сканирования в режиме связанных осей Θ_s/Θ_d 0.020~1000 (2Θ), независимо каждой оси 0.010~500; скорость позиционирования 5000/мин (2Θ).

Для уточнения профиля экспериментальных рентгенограмм используют программный пакет PDXL RIGAKU. Вычитание фона производят методом Сонневельда – Виссера, сглаживание экспериментального профиля методом Савицкого – Голая, разделение компонент $k_{\alpha 1}$ и $k_{\alpha 2}$ методом Рачингера. Для описания дифракционных максимумов используют суперпозицию функции Гаусса и функции Лоренца.

Аппроксимация каждого из рефлексов на дифрактограммах исследуемых образцов функцией псевдо – Войгта позволяет точно определить положение рефлексов с учетом смещения, вызванного перекрытием рефлексов, на половине максимума интенсивности (FWHM) и интенсивность.

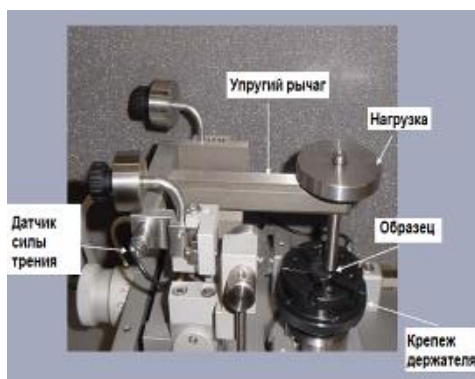
Исследование фазового состава тонких плёнок проводилось на дифрактометре Rigaku SmartLab в режиме параллельного пучка.

Исследование износостойкости покрытий проводилось методами трибологии с помощью автоматизированной машины трения (Tribometer CSM Instruments).

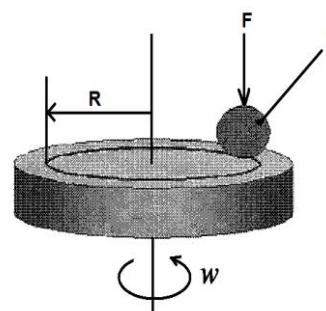
Tribometer CSM Instruments обеспечивает сверхвысокую точность при измерении усилий воздействия (рисунок 13). Трибометр имеет характерную особенность, заключающуюся в том, что при достижении заранее установленной пороговой величины коэффициента трения либо при определенном количестве циклов, происходит автоматическая приостановка эксперимента. Трибометр оснащен датчиком измерения глубины для отображения информации о глубине в реальном масштабе времени, что очень важно для изучения параметров износа материалов в зависимости от

времени. Глубину проникновения штифта или шарика в образец отслеживают в постоянном режиме при проведении испытаний с помощью трибометра. Вертикальное перемещение рычага прибора при проведении испытаний непосредственно связано с глубиной износа места контакта. Прибор производит измерение коэффициента трения как при перемещении вперед, так и назад фазы рабочего хода, а программное обеспечение производит обработку и обобщение данных по частоте Герца, по статическим параметрам и скорости износа образца. Диапазон нагрузок трибометра составляет до 60 Н, разрешение по нагрузке - 30 мН, макс. сила трения - 20 Н, скорость вращения – 0.3-500 об/мин, максимальный испыт. радиус – 30 мм.

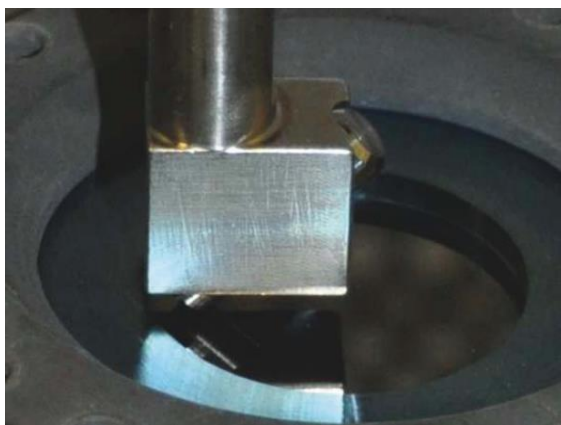
Образец устанавливался в держателе, перпендикулярно плоскости образца закреплялся стержень, на конце которого находится контртело (шарик) (рис. 13). С помощью регулировки датчика перемещения выбирался радиус кривизны износа, еще один датчик компенсирует силу трения и позволяет установить значение коэффициента трения в определенный момент времени.



а)



б)



в)

Рис. 13. Автоматизированная машина трения Tribometer CSM Instruments: а) устройство, б) стандартная схема испытания «шарик-диск», R - радиус кривизны износа; r - радиус, в) титановый штифт в держателе

Подготовка к испытанию включает: калибровку скорости и вращения мотора, калибровку тангенциального смещения датчика, калибровку радиуса; установку параметров испытания с помощью специального программного обеспечения (программа Instrum X for Tribometer) (частота опроса датчика, данные об окружающей среде, величина нагрузки, линейная скорость, длина пробега в метрах или количество циклов, информация о подложке, информация о контртеле).

Важную информацию о механизме разрушения покрытия дает анализ продуктов износа, строение бороздки износа (на образце) и пятна износа (на контртеле - шарике). Для этого применяют микроскопические наблюдения и измерения профиля бороздки износа. Строение бороздок износа на образце и диаметр пятен износа на шарике наблюдают в оптический микроскоп при увеличении $\times(50-1000)$. Измерения вертикального сечения бороздок износа проводят на профилометре в четырех диаметрально и ортогонально противоположных областях и определяют среднее значение площади сечения и глубины бороздки.

В результате проведенных испытаний оценивают интенсивность износа образца и статистического партнера (шарика) по формуле (14):

$$W = V/(P \cdot l), \quad (14)$$

где W – интенсивность износа, $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, V – объем удаленного материала, мм^3 , P – нагрузка, Н , l – путь трения, м .

После испытаний исследуют поверхности разрушения обоих компонентов пары трения: образцов с аморфными композиционными покрытиями и статистического партнера.

Определив диаметр износа шарика с помощью оптического инвертированного микроскопа Olympus GX 51, объем удаленного материала на шарике считают по следующей формуле:

$$V = \pi \cdot h^2 \cdot (r - (1/3)h), \quad (15)$$

где $h = r - (r^2 - [d/2]^2)^{1/2}$, d – диаметр износа, мм ; r – радиус шарика, мм ; h – высота сегмента, мм .

Объем материала, удаленного с поверхности покрытия рассчитывается по формуле (16). Профиль поверхности покрытия в сечении через бороздку измерялся с помощью автоматизированного прецизионного контактного профилометра Surtronic 25

$$V = s \cdot l, \quad (16)$$

где l – длина окружности, мм ; s – площадь поперечного сечения дорожки износа, мм^2 .

Длина окружности, входящая в формулу (16), может не совпадать с истинной, поскольку профиль дорожки трения может быть не симметричным. В результате радиус дорожки трения может отличаться от задаваемого в приборе, однако это отличие обычно не превышает 2-3%. Поэтому им можно пренебречь. Измерение линейного профиля поверхности идет посредством замера вертикального отклонения алмазного наконечника (щупа), перемещающегося под малой нагрузкой с постоянной скоростью в

условиях механического контакта с образцом. Предел допускаемой погрешности ± 0.01 мкм диапазона измерений по параметру R_a (0.03-6.35) мкм; R_y , R_{max} , R_z (0.2-25.3) мкм, относительная погрешность 3%. Surtronic 25 имеет мультифункциональный порт RS-232, с помощью которого возможно передавать данные на компьютер для последующего анализа с использованием дополнительного программного обеспечения Talysurf. Специальные функции программы позволяют получать вертикальное/горизонтальное отражение профиля, искусственно осуществлять срез профиля, тем самым симулировать износ поверхности, увеличивать отдельные участки для более подробного рассмотрения, получать инвертированный профиль, исключать из расчета "нежелательные" участки профиля, удалять форму.

ГЛАВА 3. Результаты

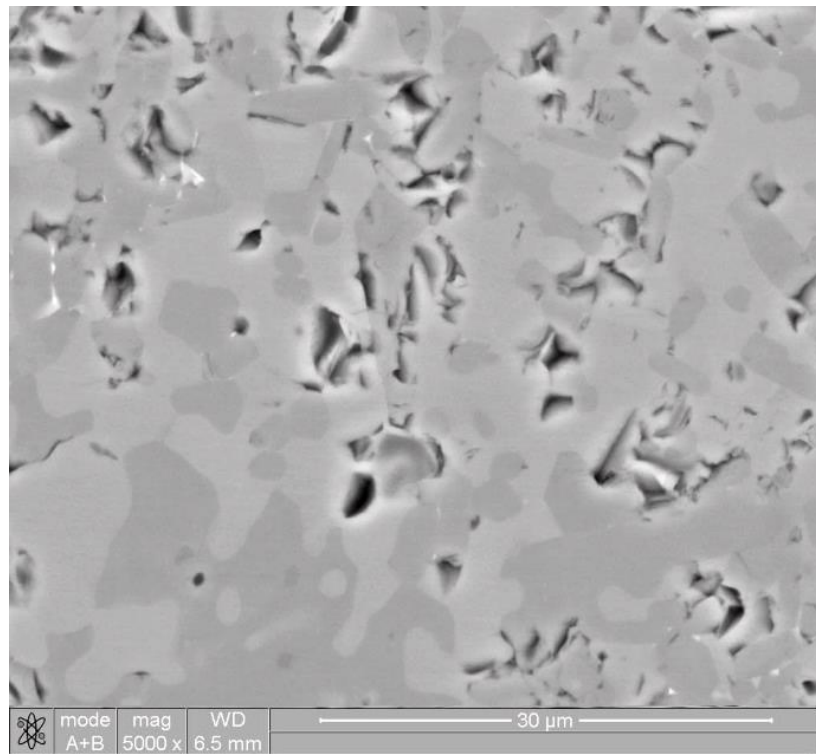
3.1 Исследование структуры спечённых композитов Ti-B-C

Была получена серия образцов разных составов, которые спекались в различных условиях (табл. 3).

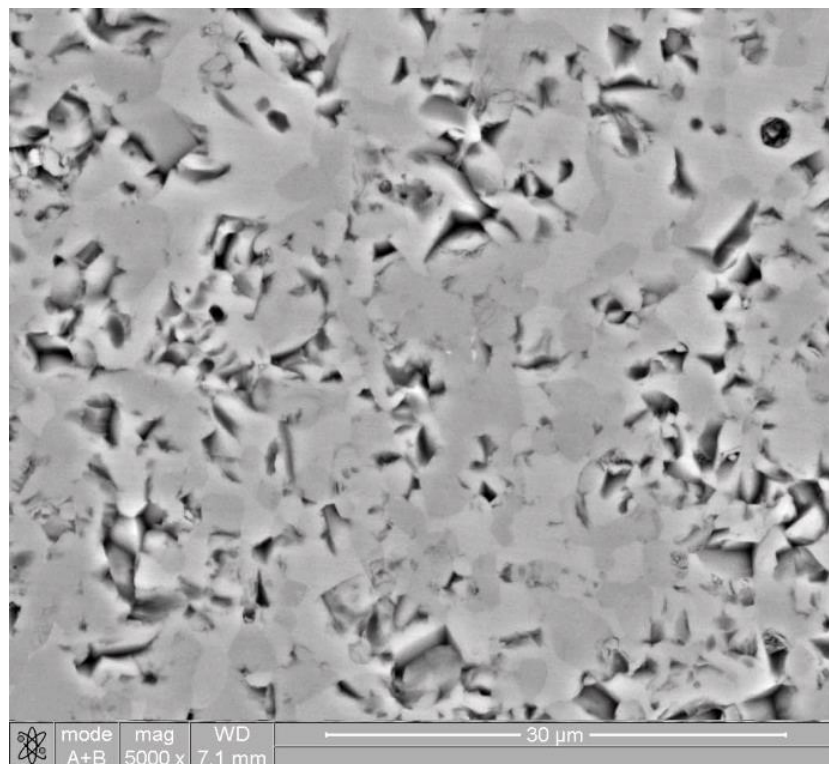
Таблица 3 – Составы и параметры синтеза композитов Ti-B-C

№ образца	Состав	Температура, °С	Давление, МПа
1	$3\text{TiH}_2+\text{B}+1,3\text{C}$	1750	40
2	$2\text{TiH}_2+\text{B}+\text{C}$	1750	40
3	$3\text{TiH}_2+2\text{B}+\text{C}$	1750	40
4	$3\text{TiH}_2+\text{B}+2\text{C}$	1200	40
5	$3\text{TiH}_2+\text{B}+2\text{C}$ (без воска)	1200	40

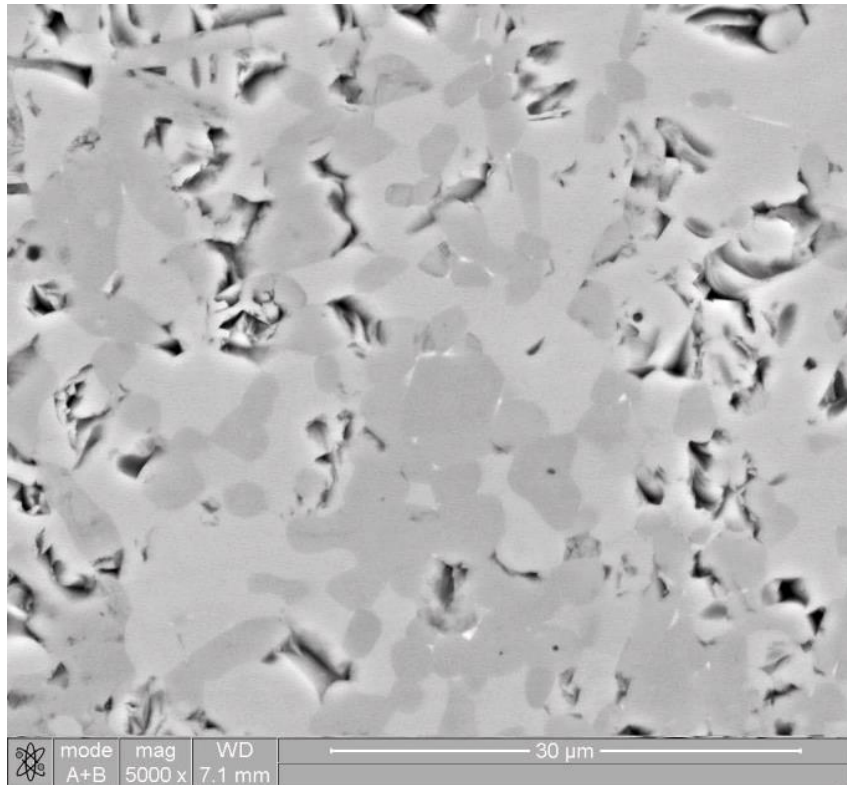
На рисунке 14 представлены изображения структуры образцов, полученные при помощи растровой электронной микроскопии с использованием детектора обратнорассеянных электронов (фазовый контраст).



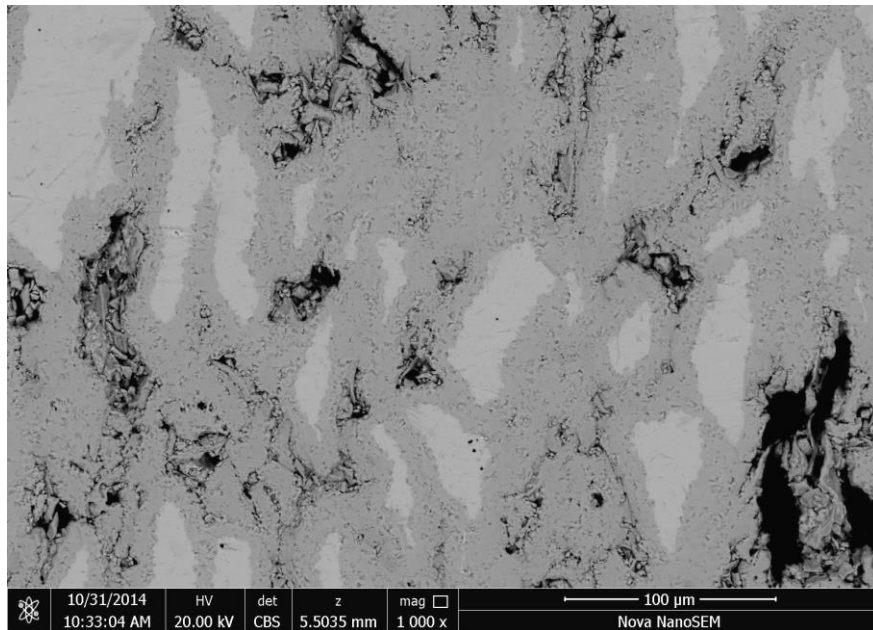
$2\text{TiH}_2+\text{B}+\text{C}$



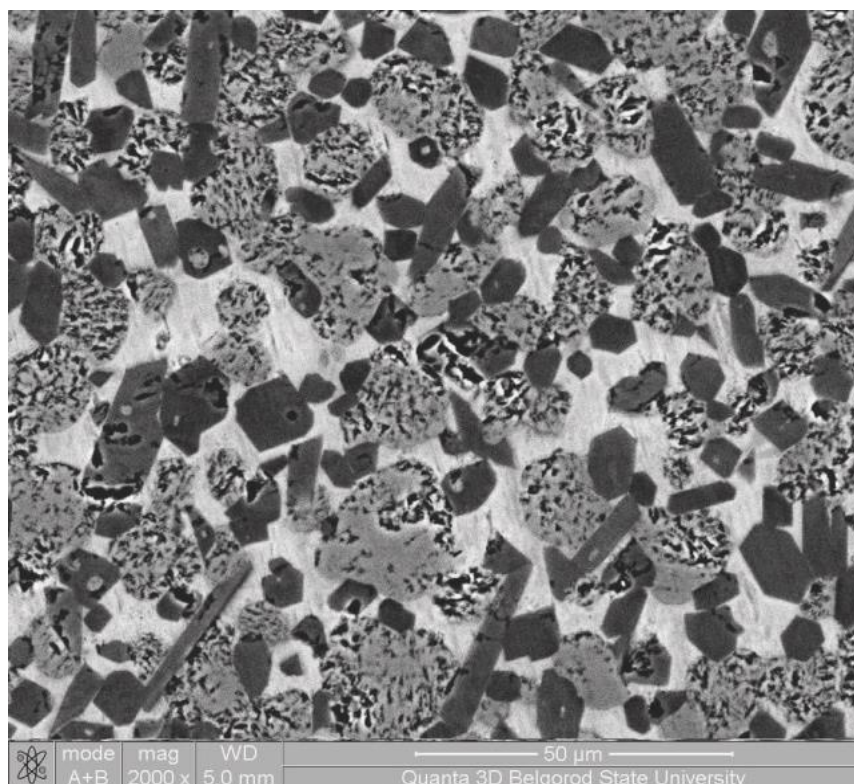
$3\text{TiH}_2+2\text{B}+\text{C}$



$3\text{TiH}_2+\text{B}+1,3\text{C}$



$3\text{TiH}_2+\text{B}+2\text{C}$



$3\text{TiH}_2+\text{B}+2\text{C}$ (без воска)

Рис. 14. Структура образцов, полученных на SPS

В образцах 1-4 в основном структура представлена двумя фазами (TiB и TiC), что доказано рентгеноструктурным анализом (рис. 14). Но в образцах 2 и 3 имеются макронеоднородности (рис. 15). Тёмные фазы имеют большую концентрацию бора.

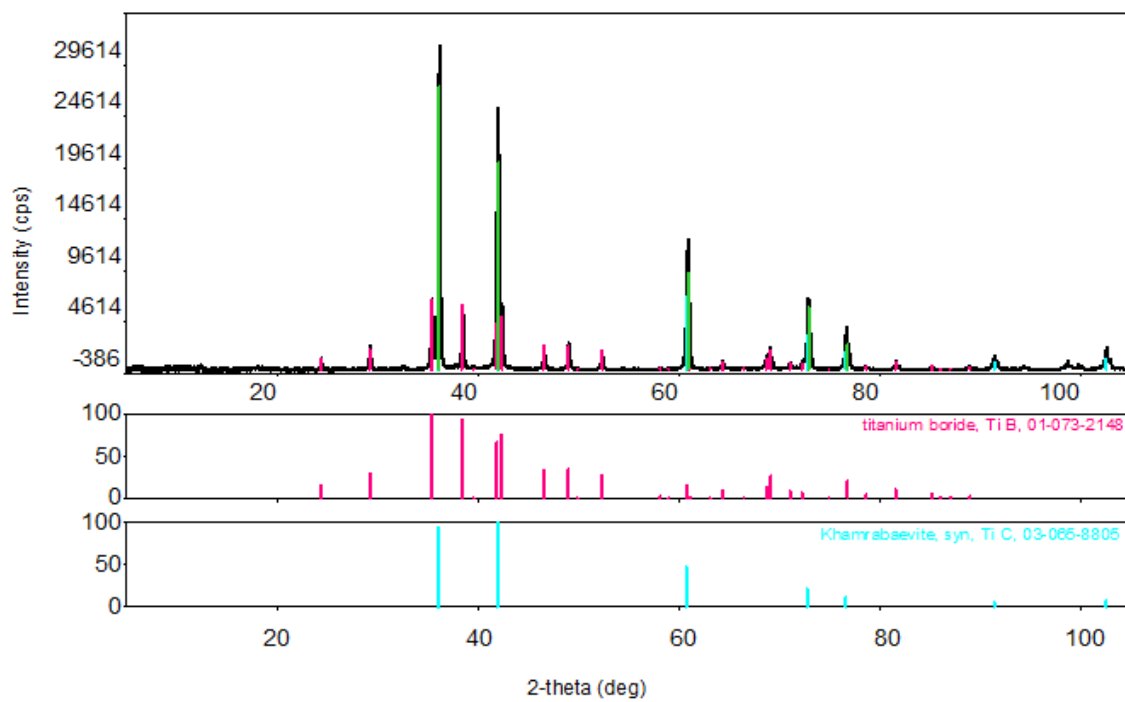
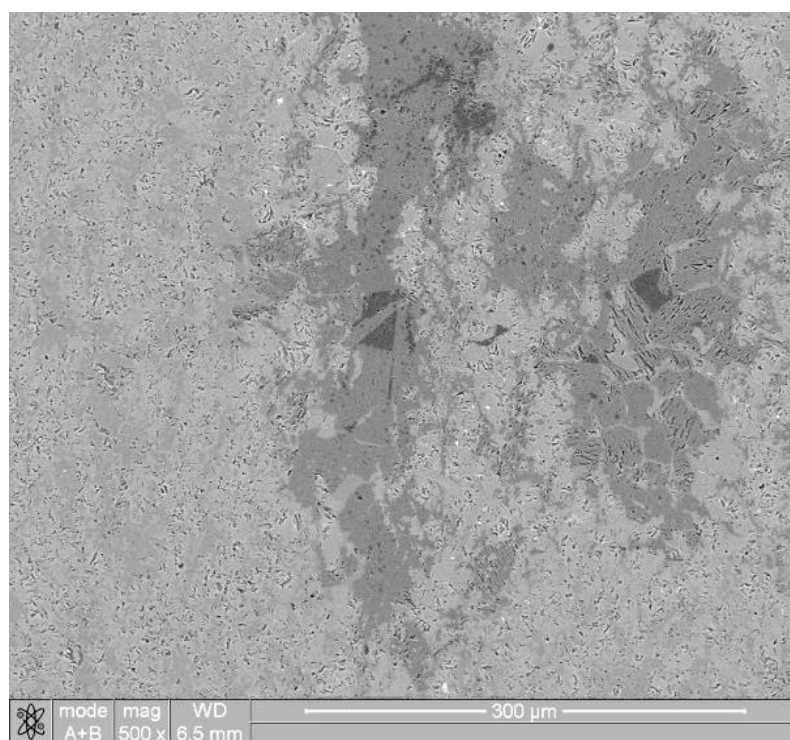


Рис. 15. Дифрактограмма образца 3TiH₂+B+1,3C



2TiH₂+B+C

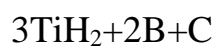
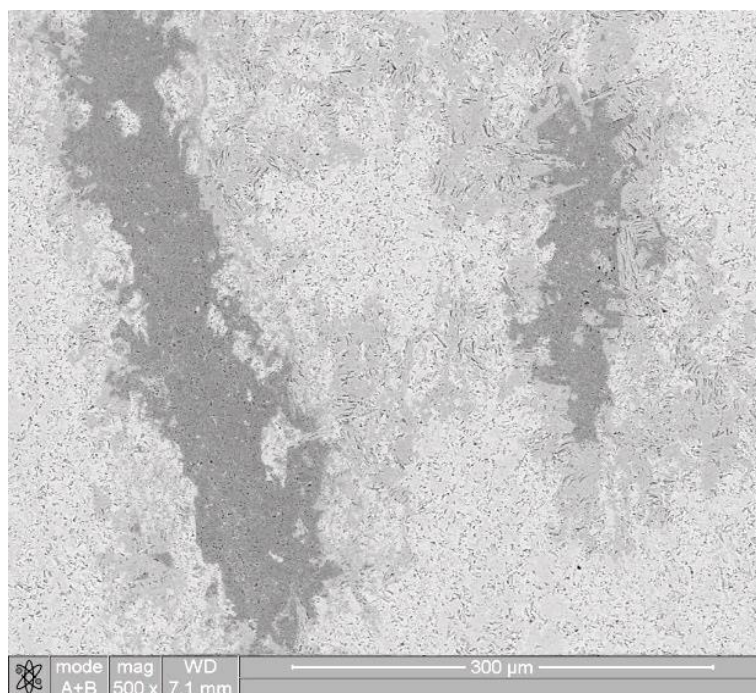
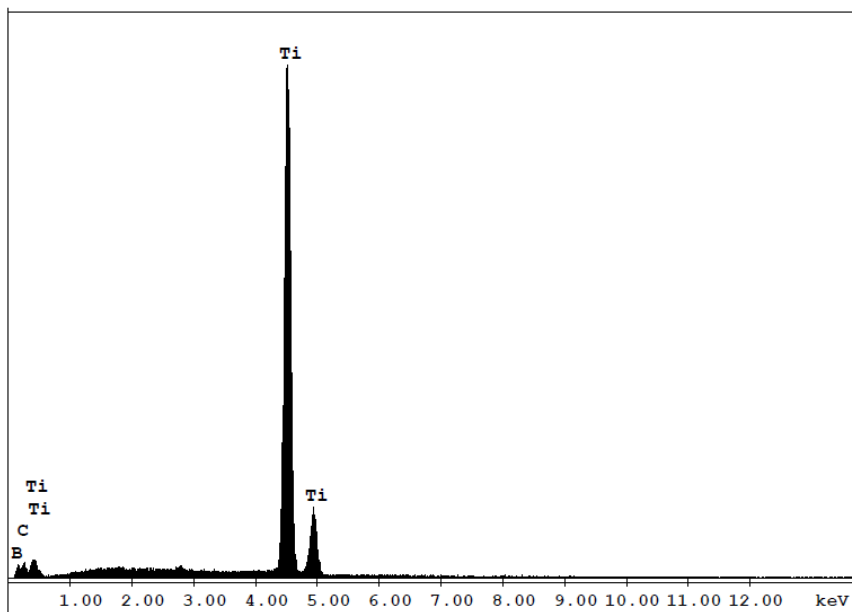


Рис. 16. Фазы с большей концентрацией бора.

Образец 5 был синтезирован без использования сажи. Структура представляет собой трехфазную систему: свободный титан – светлая матрица, TiB – темная фаза с огранкой, TiC – серая пористая фаза.

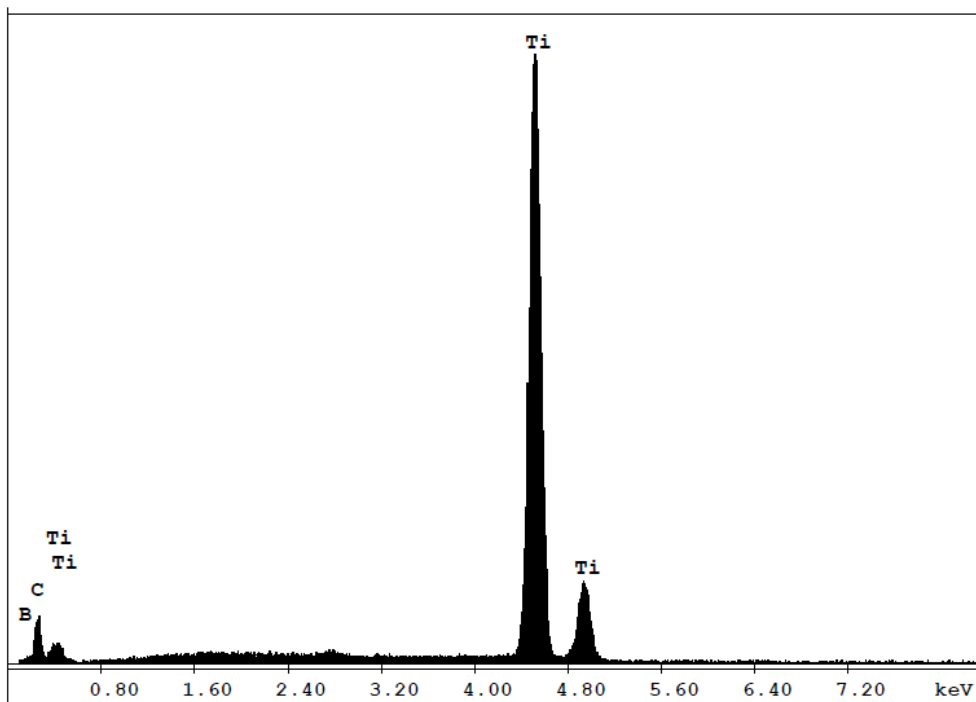
На рис. 17 а,б представлены спектры характеристического рентгеновского излучения фаз с большим содержанием бора (а) и большим содержанием углерода (б).

a



Element	Wt %	At %
B K	27.95	56.55
C K	7.73	14.07
TiK	64.33	29.38
Total	100.00	100.00

b



Element	Wt %	At %
B K	16.65	35.90
C K	16.19	31.42
TiK	67.17	32.69
Total	100.00	100.00

Рис. 17. Спектр характеристического рентгеновского излучения, снятый с темной фазы (богатой бором) (а) и светлой фазы (богатой углеродом) (б) с образца, полученного из шихты $2\text{TiH}_2+\text{B}+\text{C}$.

Необходимо отметить, что обе фазы не соответствуют по составу чистым соединениям TiC и TiB, а содержат как углерод, так и бор каждая, но в различных пропорциях, хотя имеют решетку этих соединений. На самом деле эти фазы представляют собой твердые растворы TiC и TiB, причем, судя по всему, доля этих соединений может меняться от фазы к фазе в достаточно широких пределах.

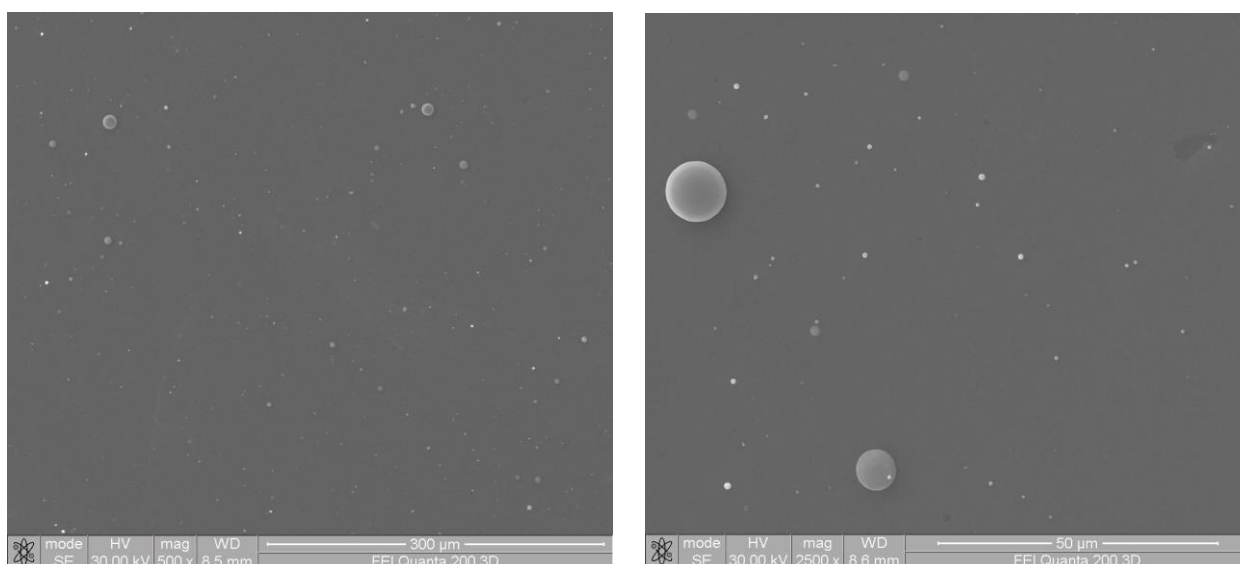
Следует также отметить, что состав катода не вполне соответствует составу шихты. Это может быть связано с несколькими факторами:

- СВС синтез проводится в графитовых матрицах, поэтому часть титана может взаимодействовать с углеродными матрицами.
- Не весь гидрид титана разлагается и соединяется с бором и углеродом вследствие неоднородности шихты.
- Часть углерода может связываться с остатками кислорода в вакуумной камере.

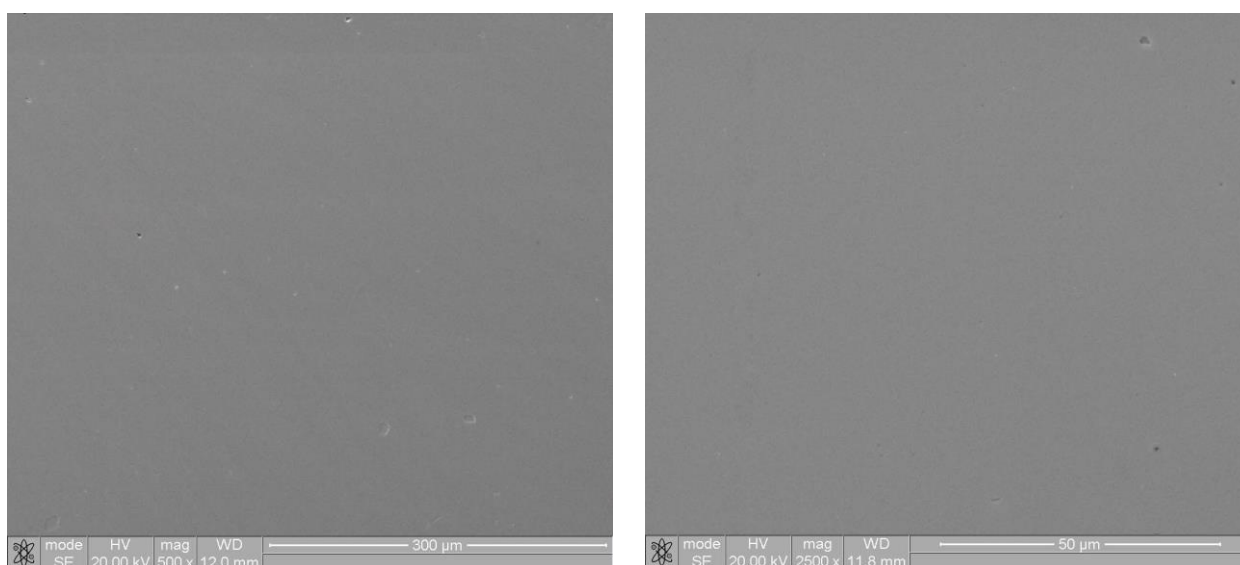
3.2 Исследование структуры Ti-B-C покрытий

На рисунке 18 представлены снимки морфологии поверхности покрытий Ti-B-C, полученных вакуумно-дуговым (а) и магнетронным методами (б). На рисунке 18 представлены снимки морфологии поверхности покрытий Ti-B-C, полученных вакуумно-дуговым (а) и магнетронным методами (б). Оба вида покрытия обладают высокой степенью однородности.

Однако небольшое скопление капельной фракции наблюдается на поверхности покрытия, полученного вакуумно-дуговым методом (а). Это предопределяет специфику данного метода нанесения в установках, не оборудованных сепаратором для предотвращения попадания крупных расплавленных частиц катода на поверхность образца



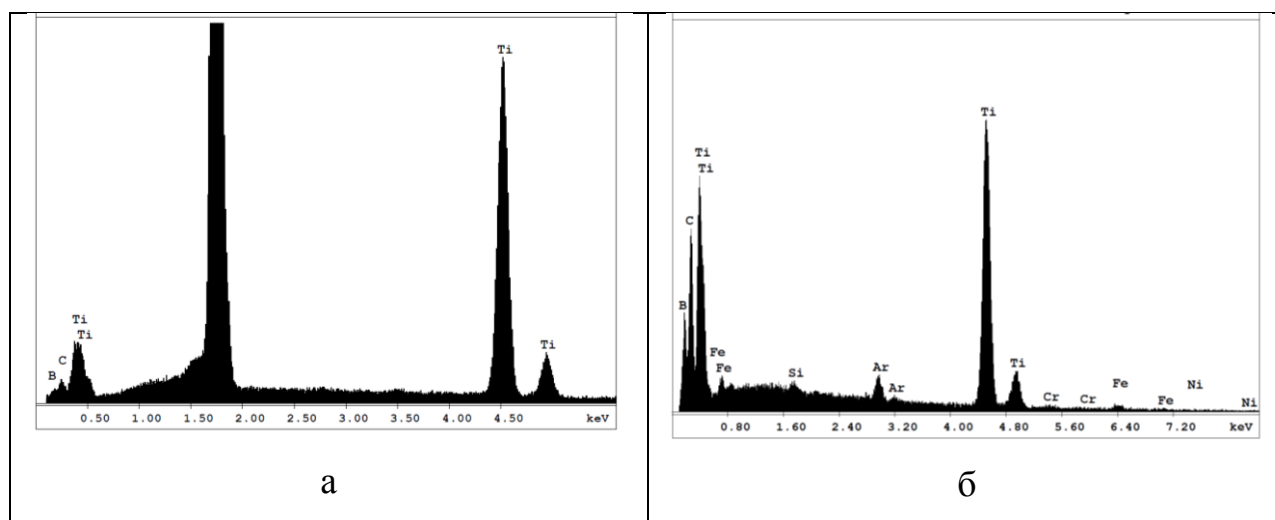
а



б

Рис. 18. Морфология поверхности покрытий Ti-B-C, полученных вакуумно-дуговым (а) и магнетронным методами (б)

На рисунке 19 представлены энергодисперсионные спектры покрытий. Их составы отличаются друг от друга. Данный факт связан в первую очередь с разной упругостью паров различных фаз, которые входят в состав катодов. Это приводит к тому, что для получения необходимого состава покрытий в условиях производства необходимо строить эмпирические закономерности, связывающие состав катодов и покрытий в зависимости от параметров нанесения. Кроме того, метод рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии не позволяет точно определять долю лёгких элементов, таких как углерод и бор, что вносит значительную погрешность в результаты по составу боридных и карбидных покрытий.

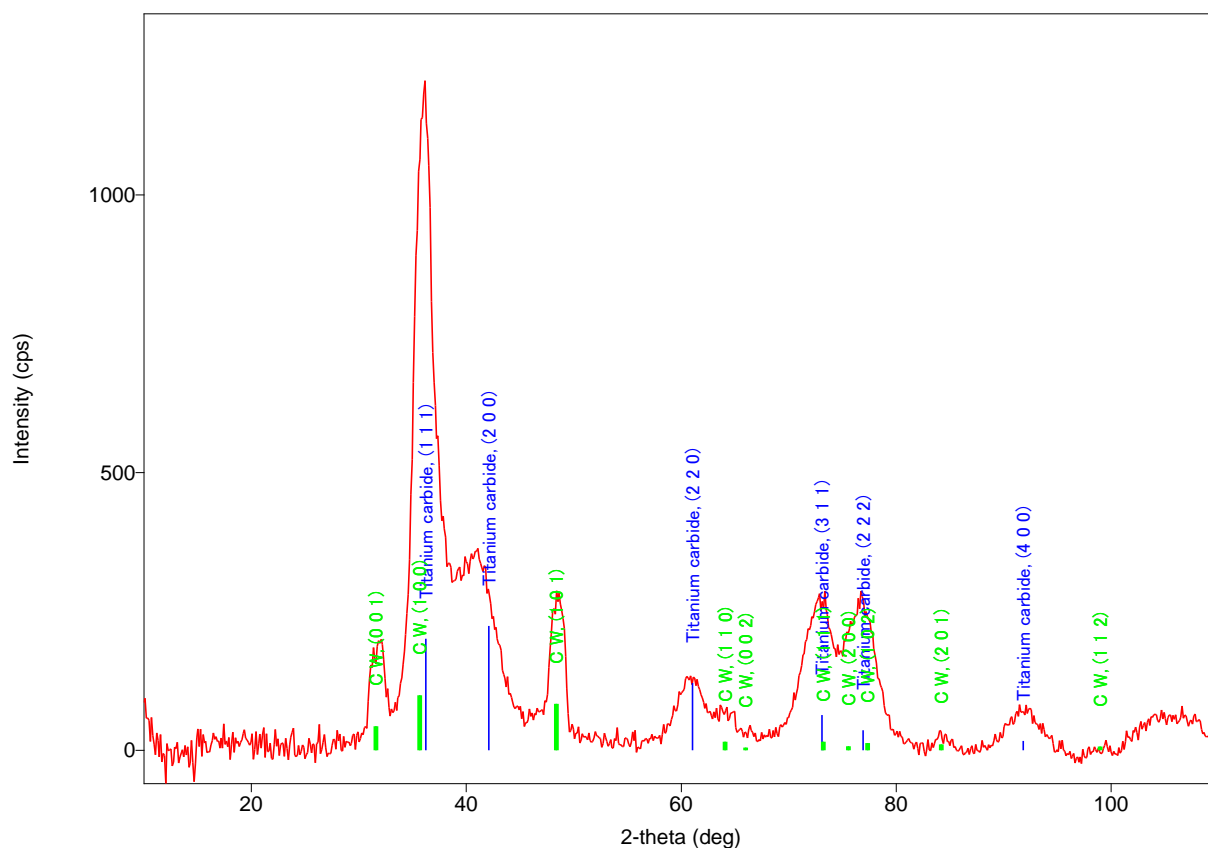


Метод нанесения	Элемент	Wt %	At %
Вакуумно- дуговой	Ti	75,56	41,70
	B	18,46	45,13
	C	5,98	13,16
Магнетронный	Ti	50,68	19,74
	B	30,73	53,04
	C	17,06	26,51
	Ar	1,53	0,71

Рис. 19. Результаты энергодисперсионного анализа покрытий Ti-B-C, полученных вакуумно-дуговым (а) и магнетронным методами (б)

В покрытиях, полученных вакуумно-дуговым методом соотношение бора к углероду значительно ниже. В покрытиях, полученных магнетронным методом содержится 0,69% аргона, используемого в процессе нанесения. На спектрах также присутствуют пики с подложек

По результатам рентгеноструктурного анализа покрытия, нанесённого вакуумно-дуговым методом, можно сделать вывод, что оно является совокупностью соединений титана с бором и углеродом, имеющих ГЦК решётку (рис. 20). В связи с высокой идентичностью свойств решётки карбидов и боридов титана весьма сложно однозначно определить и разделить фазы. Помимо этого, на рентгенограмме присутствуют пики от подложки из твёрдого сплава



No.	2-theta	d	Height
	(deg)	(ang.)	(cps)
1	31.7692	2.81437	113.106
2	36.2118	2.47863	697.134
3	41.0099	2.19903	68.5492
4	48.56(7)	1.873(3)	183.983
5	60.8242	1.52167	83.193
6	64.3783	1.44598	81.9984
7	72.93(9)	1.2961(14)	159(7)
8	76.82(13)	1.2399(17)	169(7)
9	84.548	1.14512	219.227
10	91.8(2)	1.073(2)	53.2463
11	105.51(13)	0.9676(9)	42.97

Рис. 20. Дифрактограмма покрытия Ti-B-C, полученного вакуумно-дуговым методом.

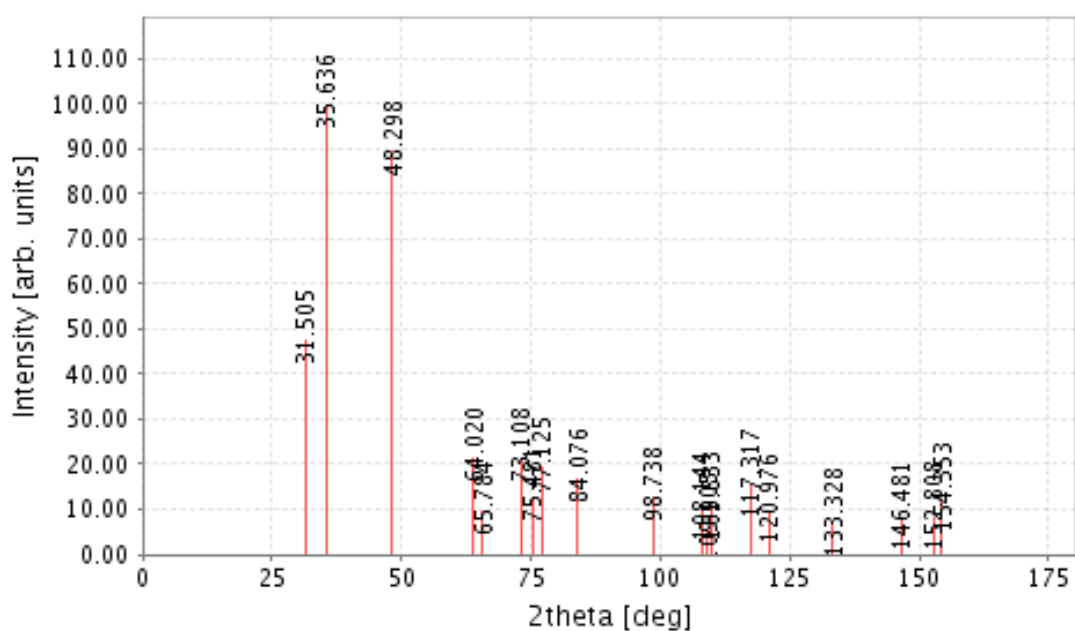


Рис. 21. Теоретические пики WC

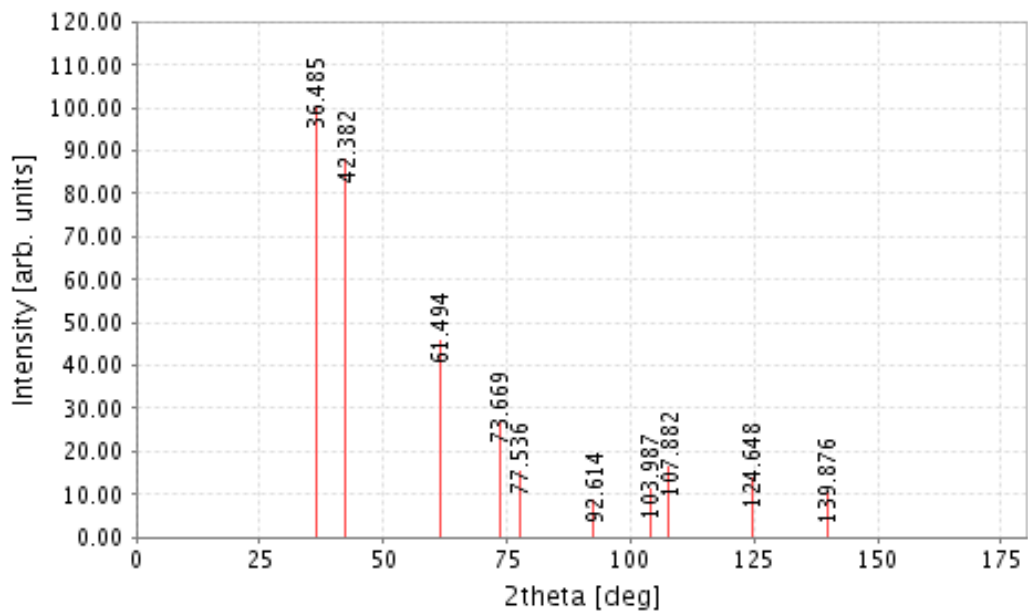


Рис. 22. Теоретические пики TiV (Fm-3m)

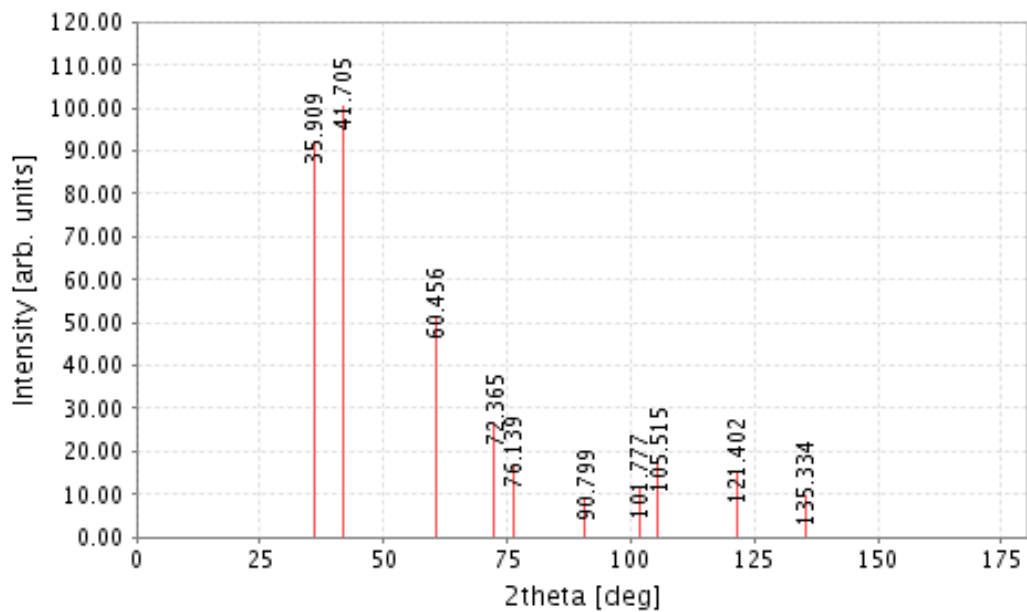


Рис. 23. Теоретические пики TiC (Fm-3m)

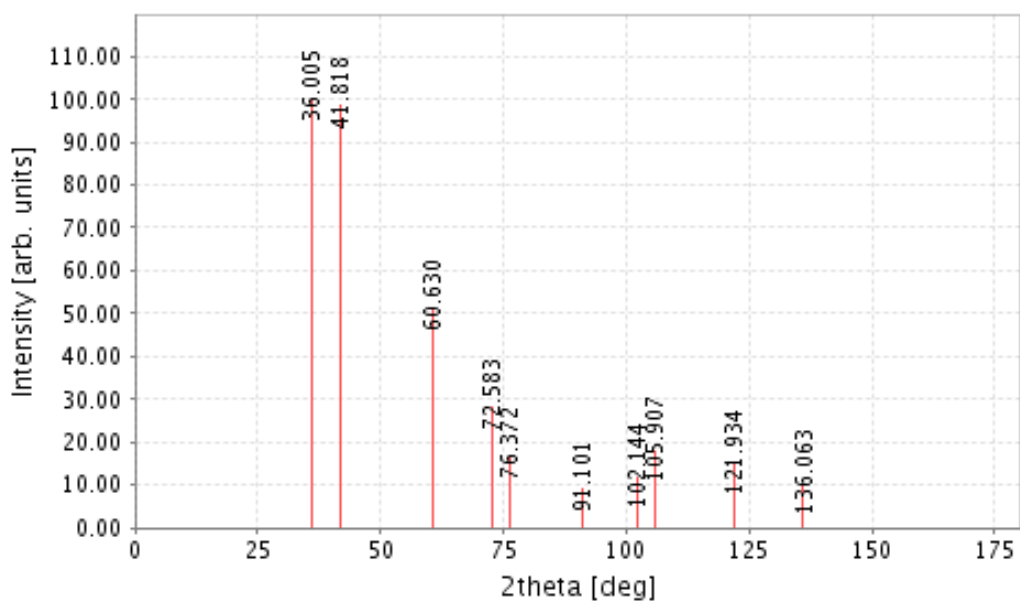


Рис. 24. Теоретические пики $TiV_{0.5}C_{0.5}$

На рисунке 25 представлена дифрактограмма покрытия, полученного магнетронным методом.

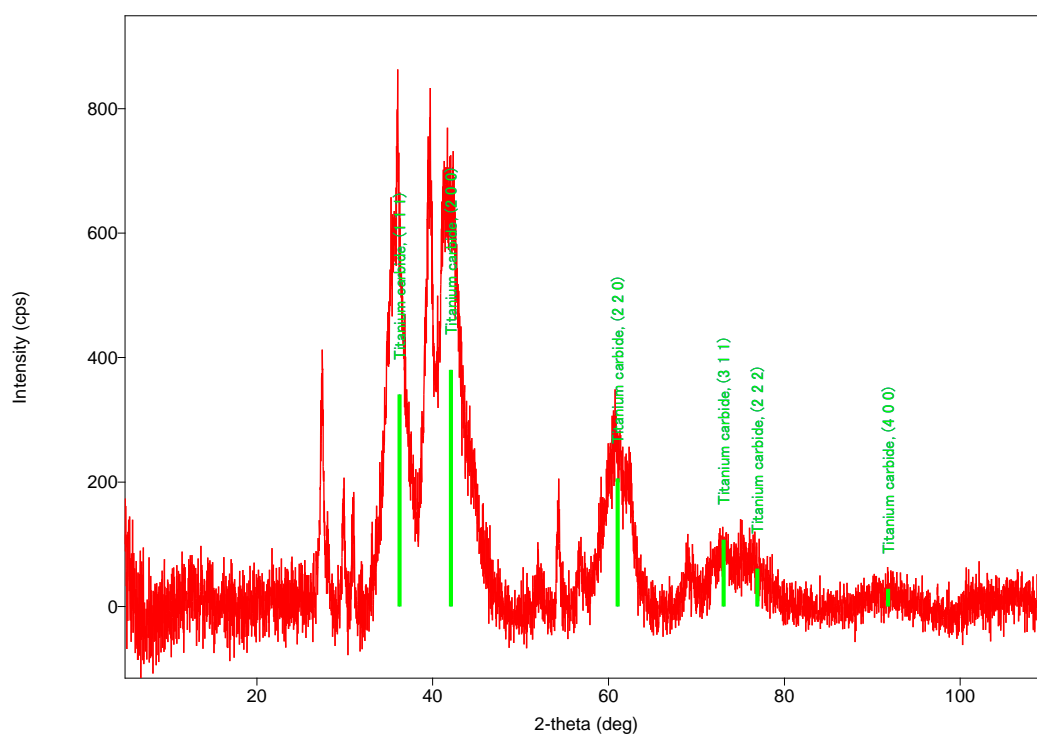


Рис. 25. Дифрактограмма покрытия $Ti-V-C$, полученного магнетронным методом.

Рентгеноструктурный анализ так же показывает, что структуры покрытий, полученных магнетронным и вакуумно-дуговым методами, идентичны друг другу. Прочие пики на дифрактограмме соответствуют фазам подложки (ситал).

Данные результаты согласуются с результатами просвечивающей электронной микроскопии (рис. 26).

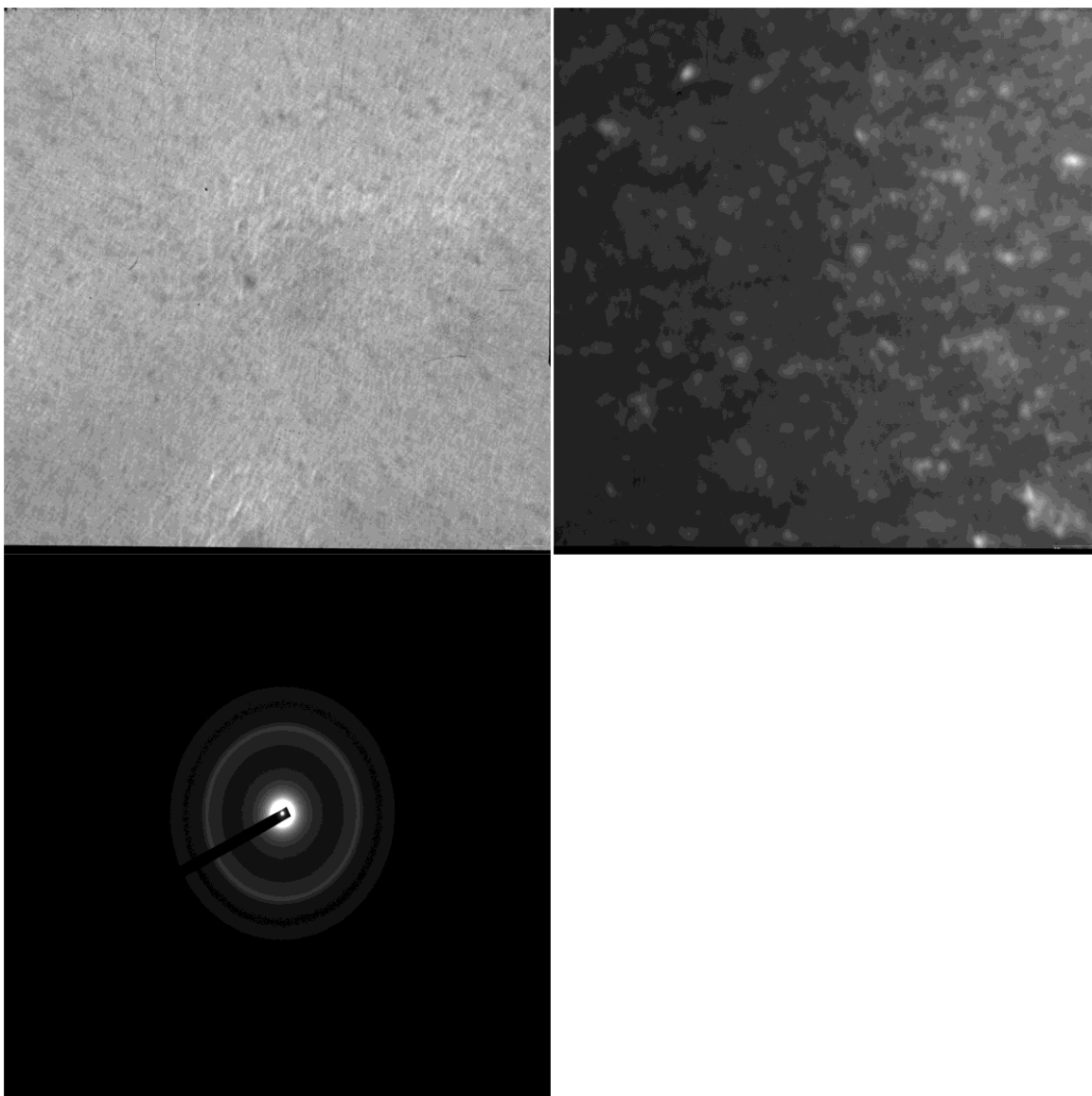


Рис. 26. Результаты просвечивающей электронной микроскопии.

Материал покрытия имеет нанокристаллическую структуру с ГЦК решёткой и хаотичной ориентацией кристаллитов (текстура отсутствует).

3.3 Трибологические исследования покрытий Ti-B-C

Структура покрытий, нанесенных путем распыления, не соответствуют составам катодов, из которых они получались. Данный факт объясняется разной упругостью паров каждой фазы, входящей в состав катодов. В результате данных обстоятельств, для того, чтобы получить нужный состав покрытия, необходимо определять эмпирические закономерности, которые связывают состав катодов и покрытий в зависимости от параметров нанесения.

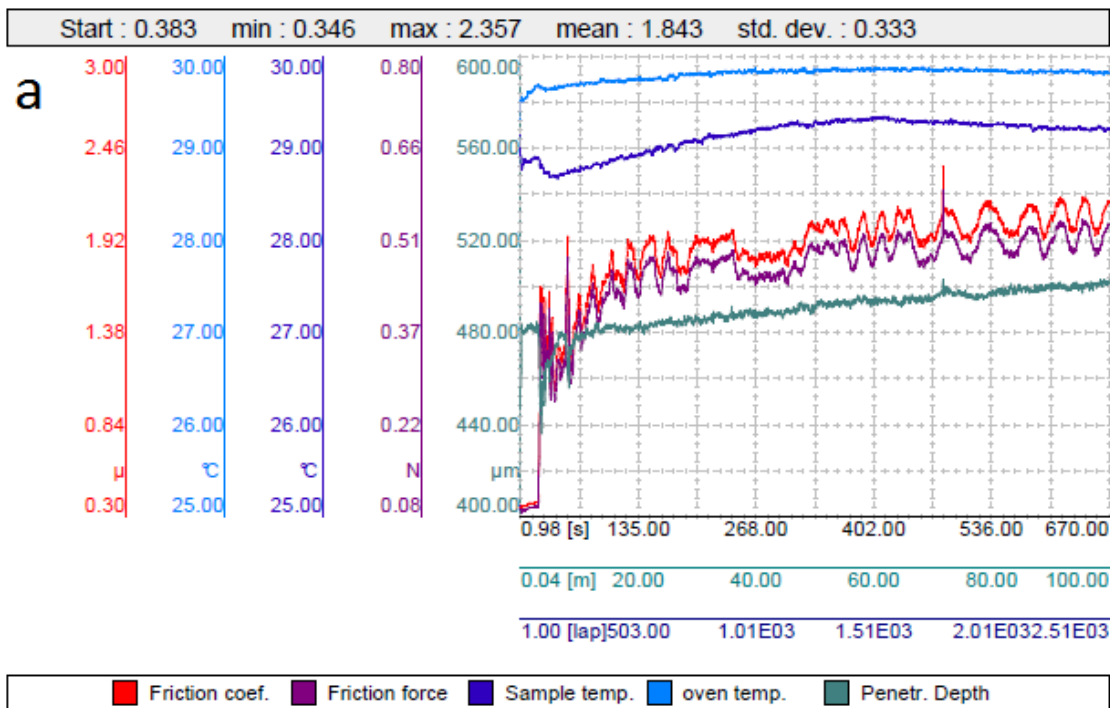
Были проведены сравнительные трибологические исследования, свойств покрытий на основе системы Ti-B-C, полученных импульсным вакуумно-дуговым и ВЧ магнетронным распылением.

Для импульсного вакуумно-дугового напыления использовались следующие технологические параметры. Емкость накопителя составляла 4000 мкФ при напряжении 300 В. Частота и длительность импульсов разряда составляли 5 Гц и 2 мс соответственно. Максимальный ток разряда 800 А. Рабочий вакуум при котором проходило распыление поддерживался на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Поверхность подложки перед нанесением покрытия очищалась аргоновой плазмой с помощью ионного источника. Напряжение, подаваемое на источник, составляло 1,5 кэВ. Расстояние между катодом и подложкой было примерно 200 мм.

Осаждение покрытий методом высокочастотного магнетронного распыления проводили в атмосфере аргона. Рабочее давление аргона в вакуумной камере составляло $7 \cdot 10^{-1}$ Па. Расстояние подложки до катода-мишени составляло 50 мм. Диаметр мишени составлял 70мм. В обоих случаях, как для вакуумно-дугового, так и магнетронного распыления материал катодов был абсолютно идентичен по структуре и составу.

В качестве материала контртела были выбраны шары из искусственного спеченного корунда (Al_2O_3) и из стали Ас100Сг6 диаметром 6 мм. Нагрузка на контртело составляла 0.25 Н а линейная скорость вращения образца $15 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

Измеренные коэффициенты трения для образцов, полученных разными методами близки, хотя немного меньше для покрытий методом магнетронного распыления. Кривые трения для шарика из синтетического Al_2O_3 и покрытия Ti-C-N представлены на рисунке 27 а,б. Это справедливо как для испытаний как корундовым контртелом, так и для контртела из стали Ас100Сr6.



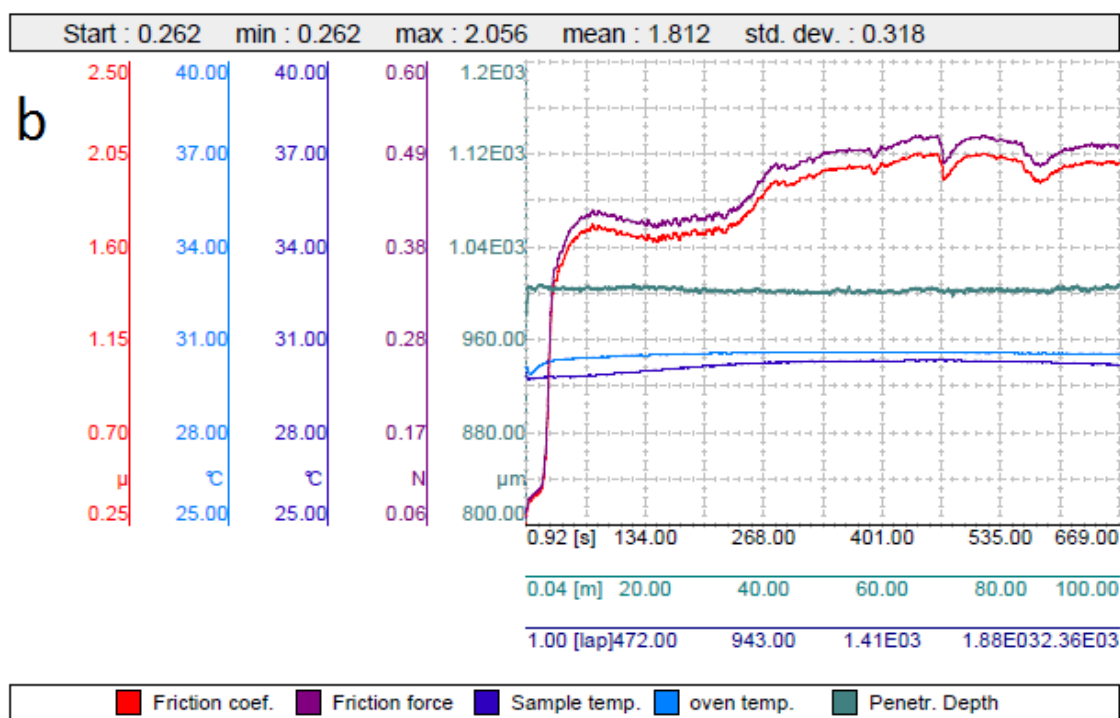


Рис. 27. Кривые силы трения и коэффициента трения (красные и фиолетовые линии) для Ti-C-V покрытий, наносимых методом импульсного вакуумно-дугового (а) и ВЧ магнетронного распыления (b) с контртелом Al₂O₃.

Что касается исследования скорости износа, было выяснено, что износостойкость покрытий, полученных методом магнетронного распыления был выше, чем у аналогичных покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом. Результаты измерения скорости истирания представлены в таблице (4).

Таблица 4 - Скорость износа Ti-C-V покрытий и контртел.

Образец	Материал контртела	Скорость износа образца, mm ³ /n/m	Скорость износа контртела, mm ³ /n/m
Магнетронное распыление	Al ₂ O ₃	6.228·10 ⁻⁵	5.16·10 ⁻⁶
	Ac100Cr6	4.879·10 ⁻⁵	4.169·10 ⁻⁵
Вакуумно-дуговое осаждение	Al ₂ O ₃	2.932·10 ⁻⁴	1.683·10 ⁻⁵
	Ac100Cr6	2.058·10 ⁻⁴	1.816·10 ⁻⁴

Результаты измерений скорости износа согласуются с профилями поверхности по пути трения и с размерами пятна износа. На Рисунке 28, 29 представлены изображения пятна износа на Al_2O_3 (a) и $Ac100Cr6$ (b) контртеле.

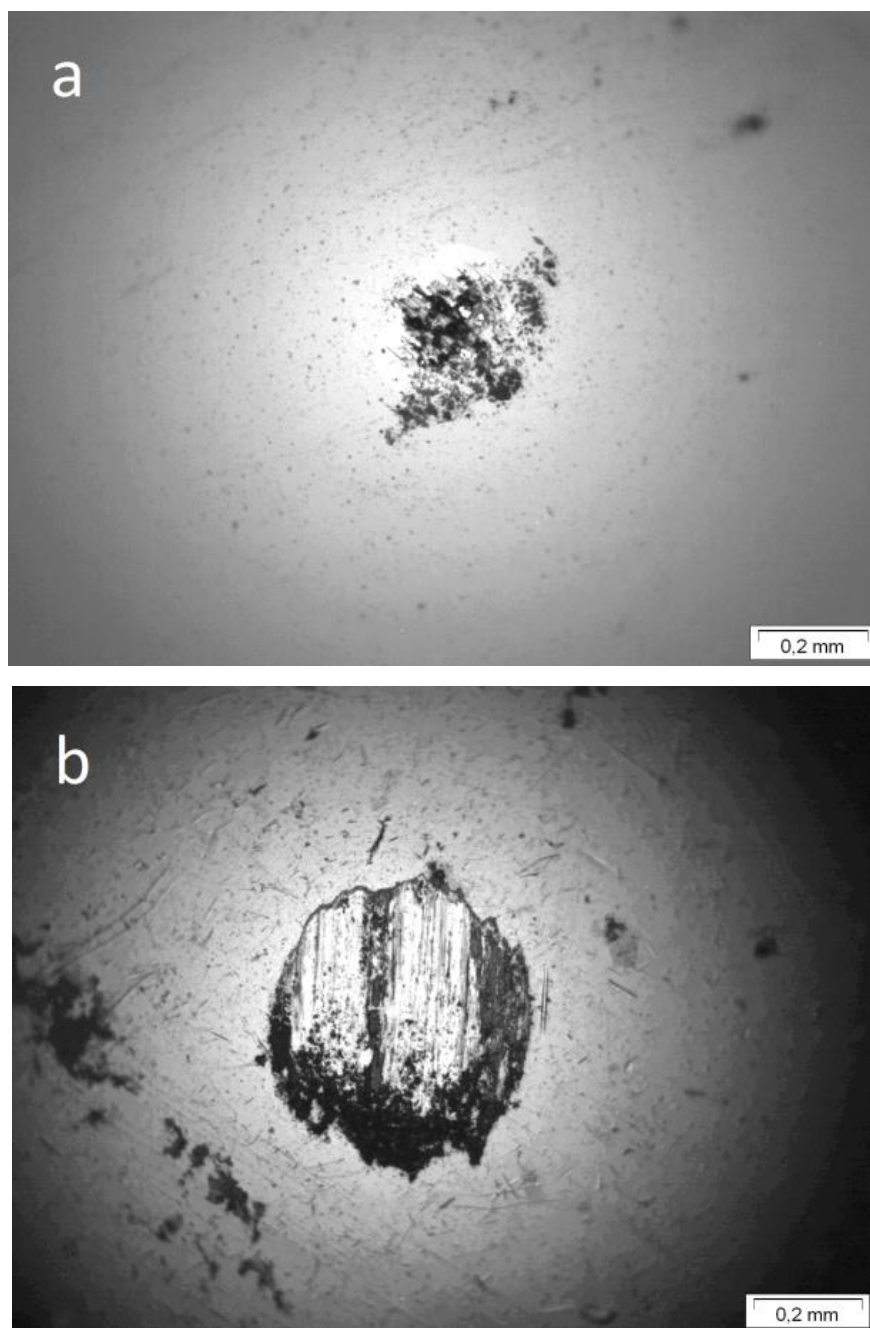


Рис. 28. Изображения пятна износа Al_2O_3 (a) и $Ac100Cr6$ (b) контртел после трибологических исследований покрытий Ti-C-V, полученных методом магнетронного распыления.

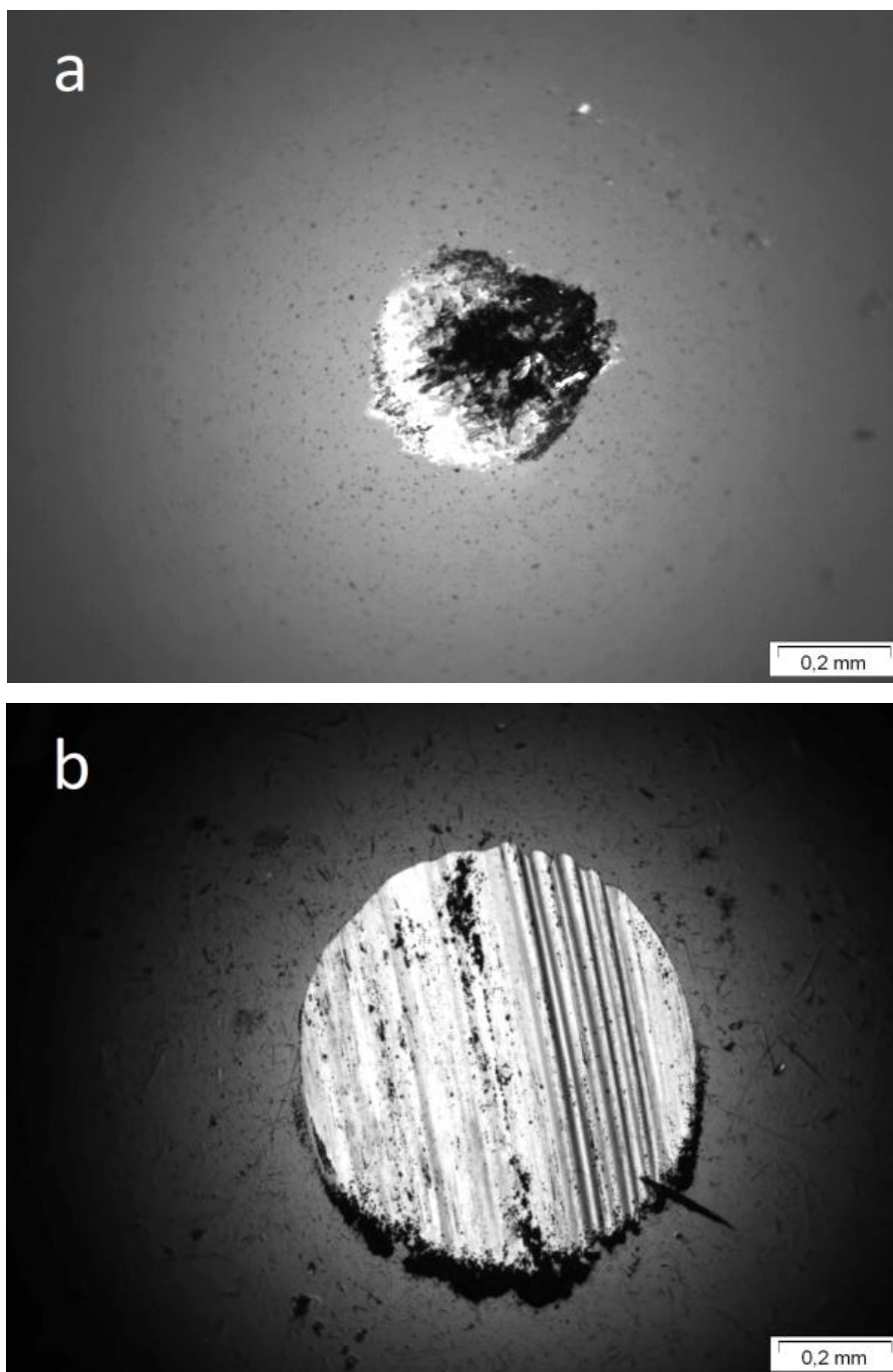


Рис. 29. Изображения пятна износа Al_2O_3 (a) и $Ac100Cr6$ (b) контртел после трибологических исследований покрытий $Ti-C-V$, полученных методом вакуумно-дугового осаждения.

Рисунки 30 a,b и 31 a,b демонстрируют профили поверхности измеренные поперёк дорожек трения на покрытиях, полученных выкумно-дуговым методом и методом магнетронного распыления соответственно.

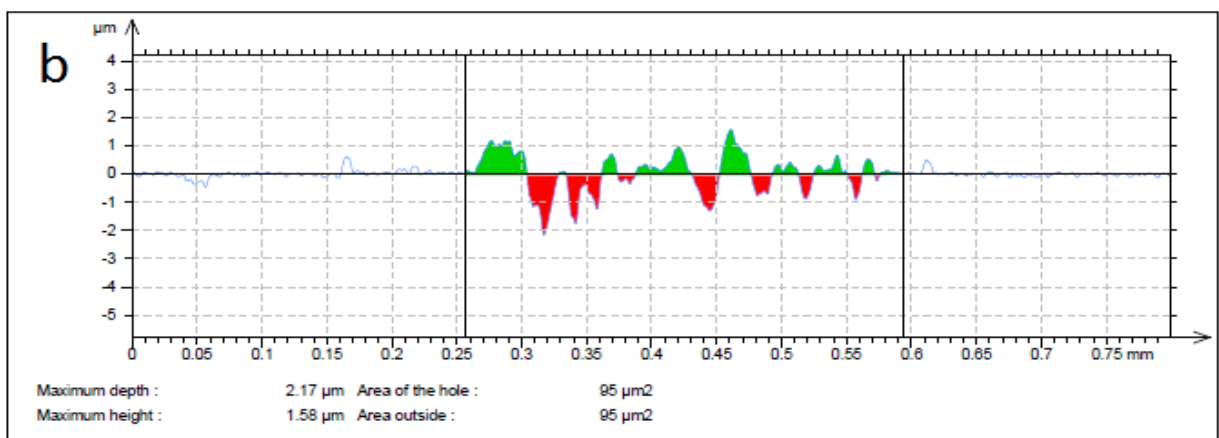
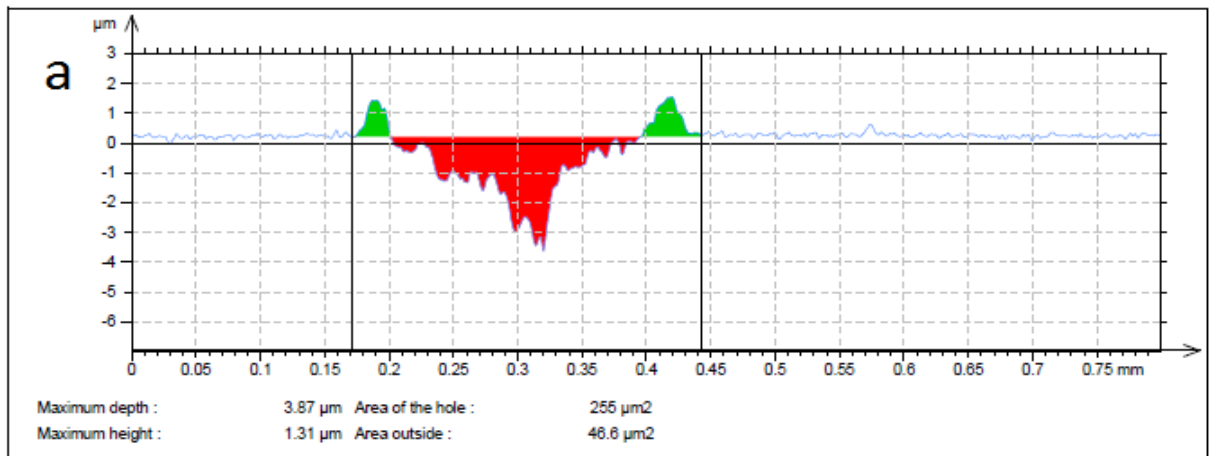
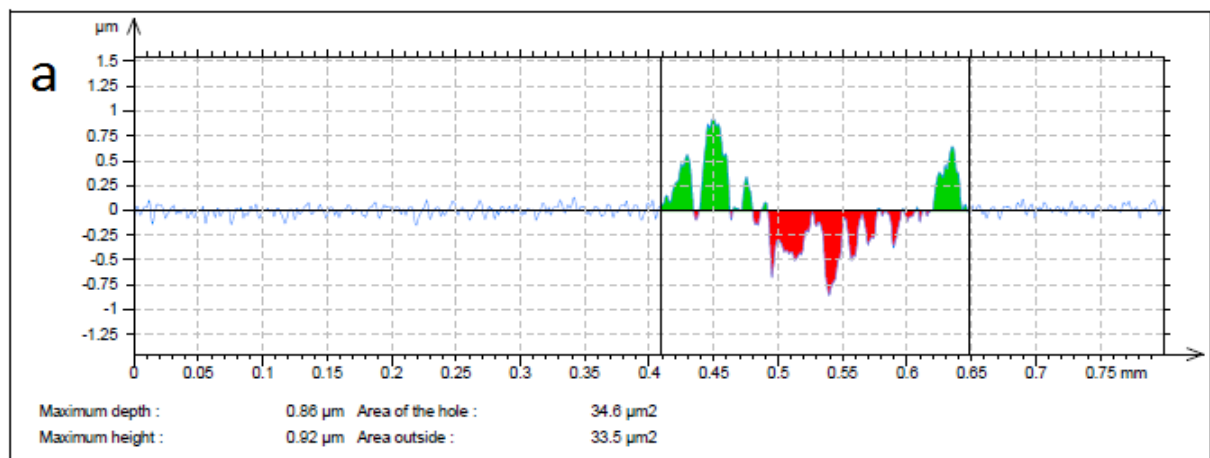


Рис. 30. Профили поверхности, измеренные поперёк дорожек трения для покрытия Ti-C-V, полученного методом вакуумно-дугового осаждения а) для контртела из Al₂O₃; б) для контртела из Ac100Cr6.



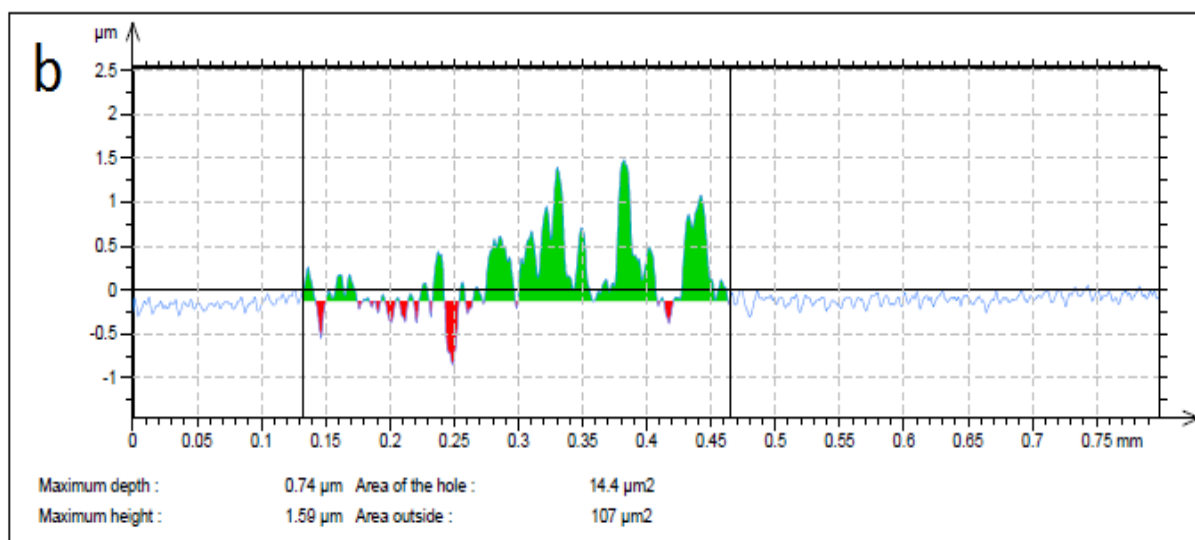


Рис. 31. Профили поверхности, измеренные поперёк дорожек трения для покрытия Ti-C-V, полученного методом ВЧ-магнетронного распыления а) для контртела из Al₂O₃; б) для контртела из Ac100Cr6.

Наглядно представлено, что ширина и глубина канавок после трибологических испытаний для покрытия, полученного методом магнетронного распыления в 2-3 раза меньше.

На рисунке 32 (а, б) и рисунке 33 (а, б) показаны микрофотографии дорожек трения, полученные при помощи растровой электронной микроскопии.

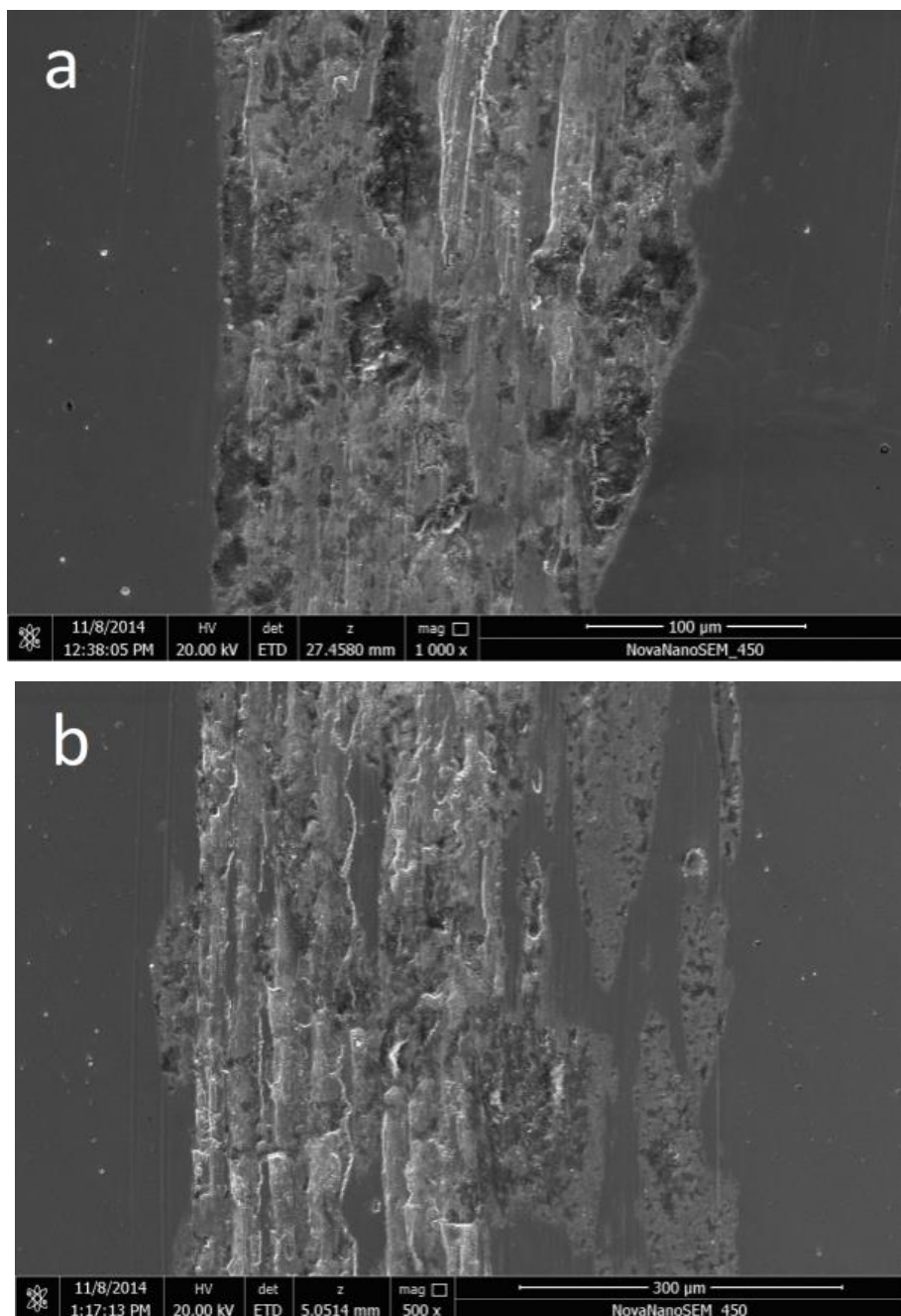


Рис. 32. РЭМ-изображения структуры дорожек трения на поверхности покрытия Ti-C-V, полученного методом вакуумно-дугового осаждения в паре с контртелом из Al₂O₃ (a) и с контртелом из Ac100Cr6 (b)

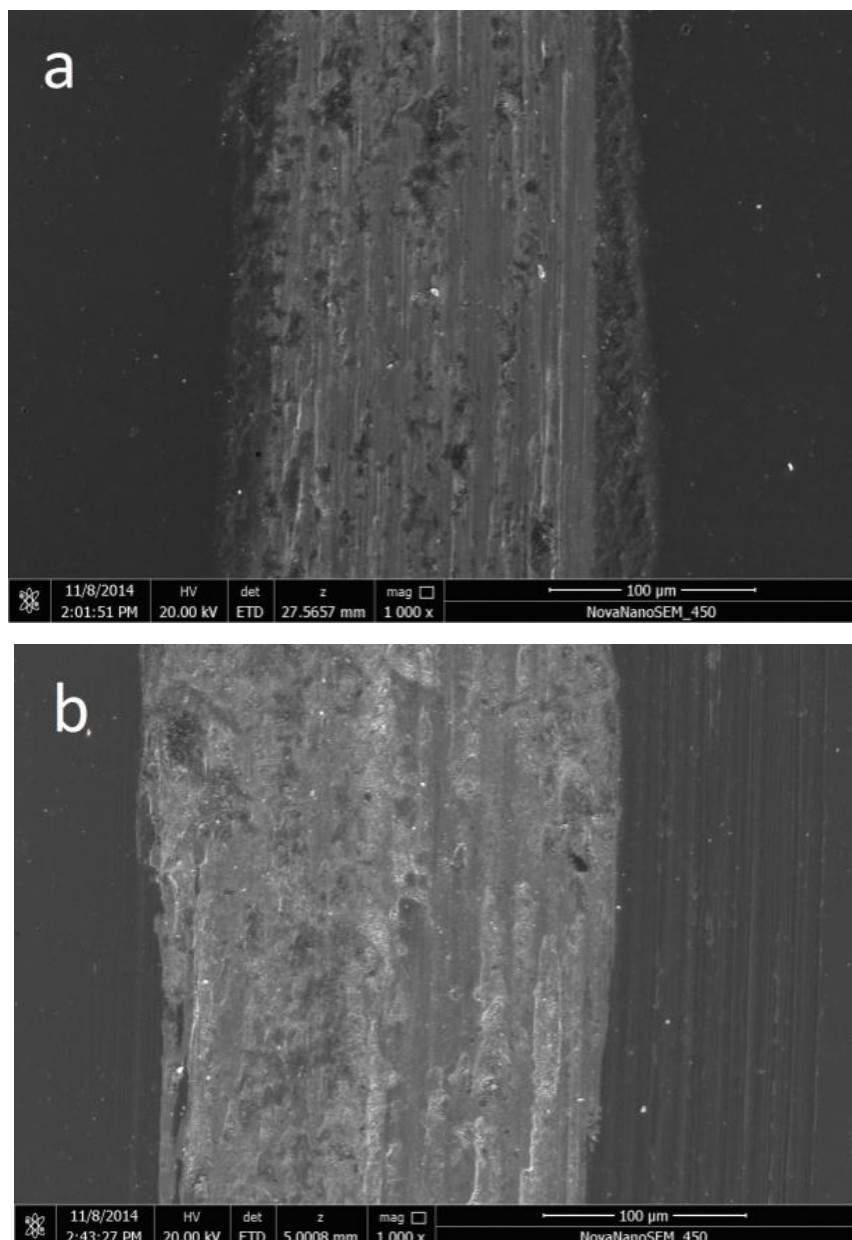


Рис. 33. РЭМ-изображения структуры дорожек трения на поверхности покрытия Ti-C-V, полученного методом магнетронного распыления в паре с контртелом из Al_2O_3 (a) и с контртелом из Ac100Cr6 (b)

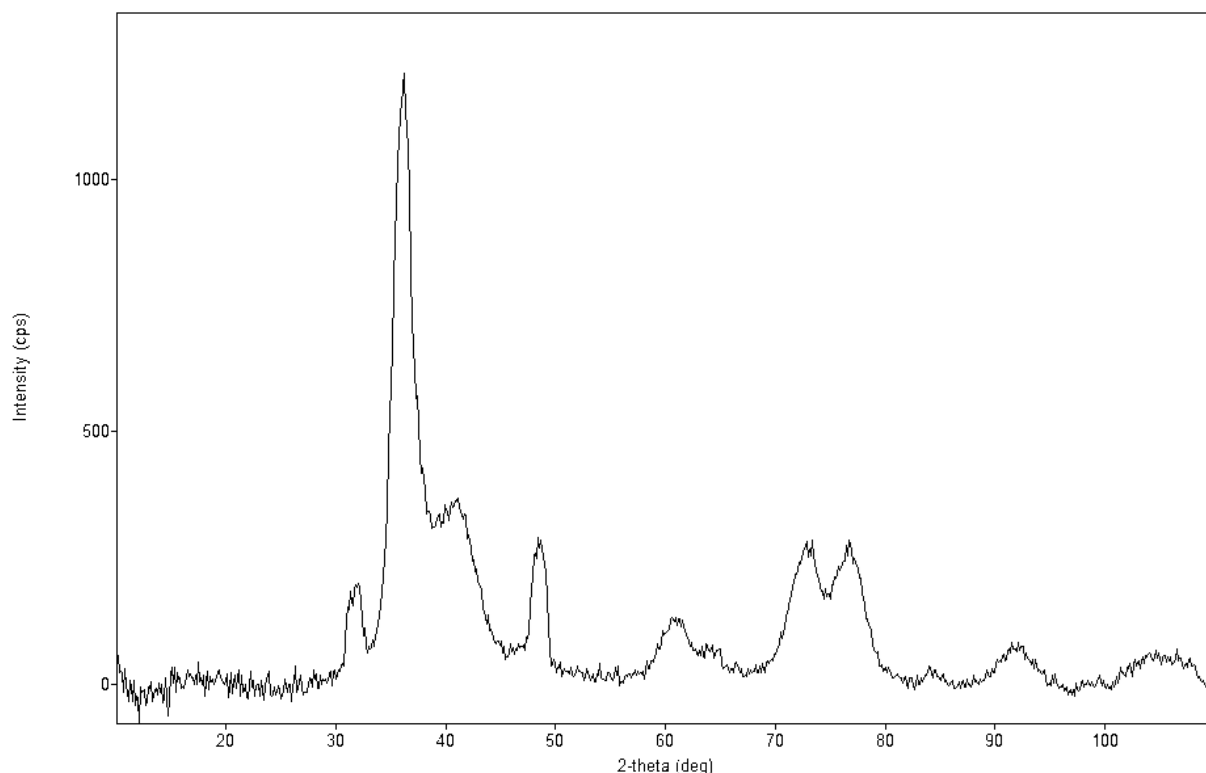
При анализе структуры дорожек, представленных на рисунках, следует констатировать, что разрушение покрытия вызвано процессом истирания, а не отслаиванием.

На основании всего выше указанного, можно сделать следующие выводы. В случае реактивного распыления нитридных покрытий с использованием металлического катода в атмосфере азота, вакуумно-дуговое

распыление дает лучшие результаты, так как в этом случае свойства пленки зависят от стехиометрии азота. Это происходит потому, что степень ионизации и энергия ионов в плазме дуги выше. Но в нашем случае, материал покрытия и катода при магнетронном распылении не только не уступает, но и дает лучшие результаты.

3.4 Рентгеноструктурный анализ Ti-B-C покрытий

Методом рентгеновской дифрактометрии было обнаружено, что покрытия, нанесенные вакуумно-дуговым методом, представляют собой однофазную систему с ГЦК решёткой (рис 34). Дополнительные пики, присутствующие на рентгенограмме, соответствуют подложке. Также на рентгенограмме присутствуют пики от подложки.



No.	2-theta	d	Height
	(deg)	(ang.)	(cps)
1	31.7692	2.81437	113.106
2	36.2118	2.47863	697.134
3	41.0099	2.19903	68.5492
4	48.56(7)	1.873(3)	183.983
5	60.8242	1.52167	83.193
6	64.3783	1.44598	81.9984
7	72.93(9)	1.2961(14)	159(7)
8	76.82(13)	1.2399(17)	169(7)
9	84.548	1.14512	219.227
10	91.8(2)	1.073(2)	53.2463
11	105.51(13)	0.9676(9)	42.97

Рис. 34. Дифрактограмма покрытия Ti-B-C

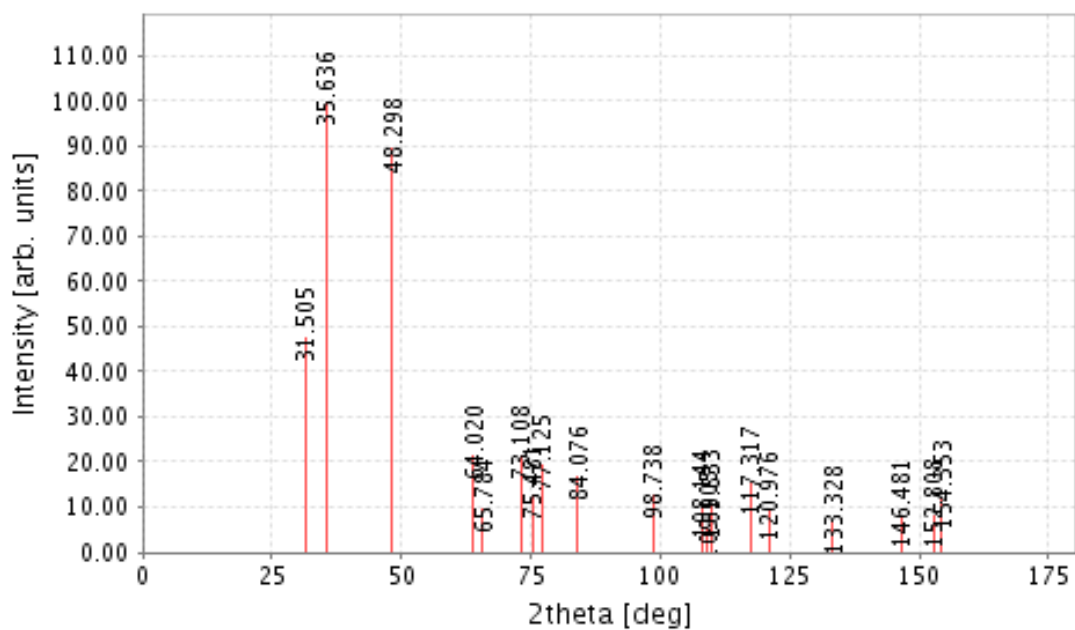


Рис. 35. Теоретические пики WC

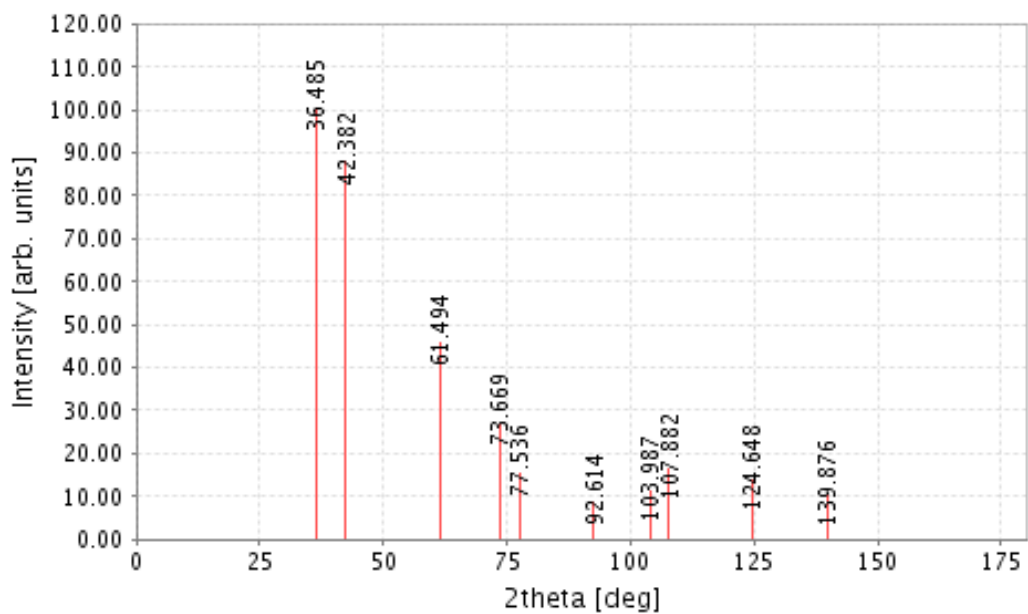


Рис. 36. Теоретические пики TiV (Fm-3m)

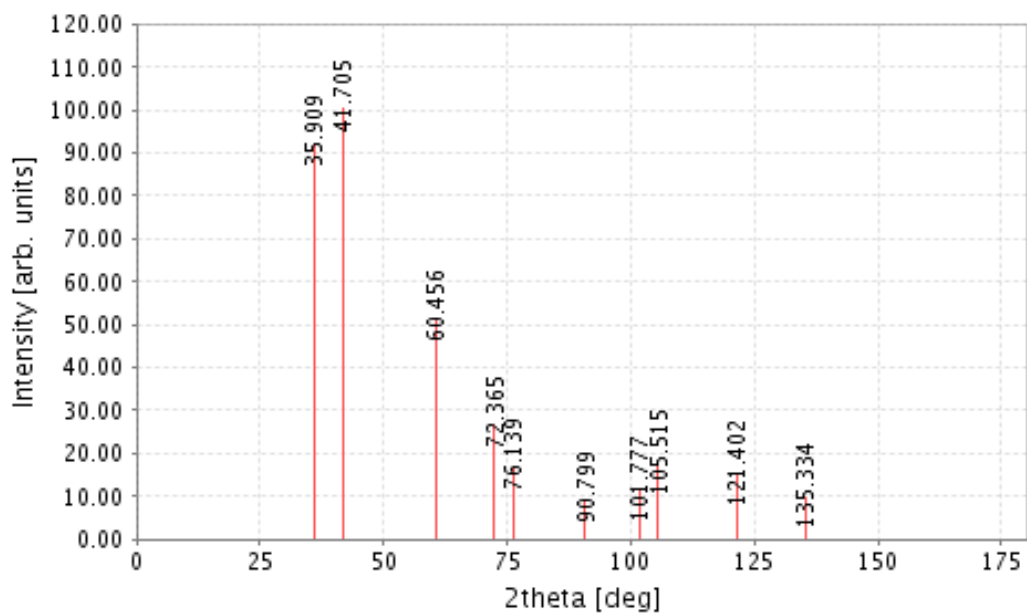


Рис. 37. Теоретические пики TiC (Fm-3m)

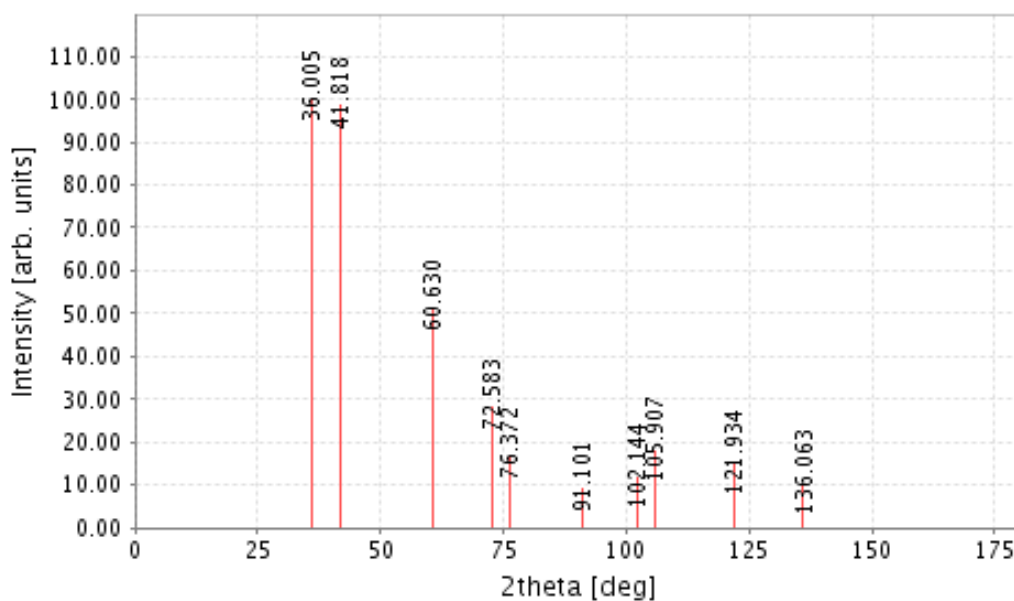


Рис. 38. Теоретические пики $TiV_{0.5}C_{0.5}$

3.5 Электрические свойства покрытий Ti-V-C

Исследования температурной зависимости электропроводности и подвижности носителей в покрытиях Ti-V-C, нанесенных вакуумно-дуговым методом, проводились стандартным 6-зондовым методом в конфигурации, когда магнитные поля ($I^{\wedge}B$) перпендикулярны друг другу. Измерения проводились в интервале температур от 10 К до 320 К на установке с криогенным комплексом (производитель - компания JENIS).

На основании результатов проведенных измерений, учитывая геометрию образца, была построена температурная зависимость проводимости σ (Т) в выше указанном интервале температур (см. рис 39). Можно заметить, что измеренная удельная электропроводность монотонно возрастает вплоть до температуры 250 К. На графике выделяются два максимума: первый максимум при 175 К, а второй при температуре 250 К. Наличие этих максимумов, вероятнее всего, связано с активацией двух типов примесей. После 250 К наблюдается резкое уменьшение удельной проводимости, которое, скорее всего, можно связать с истощением

примесной проводимости. Значения подвижности носителей заряда меняют знак при температуре около $T = 225$ K (рис. 39).

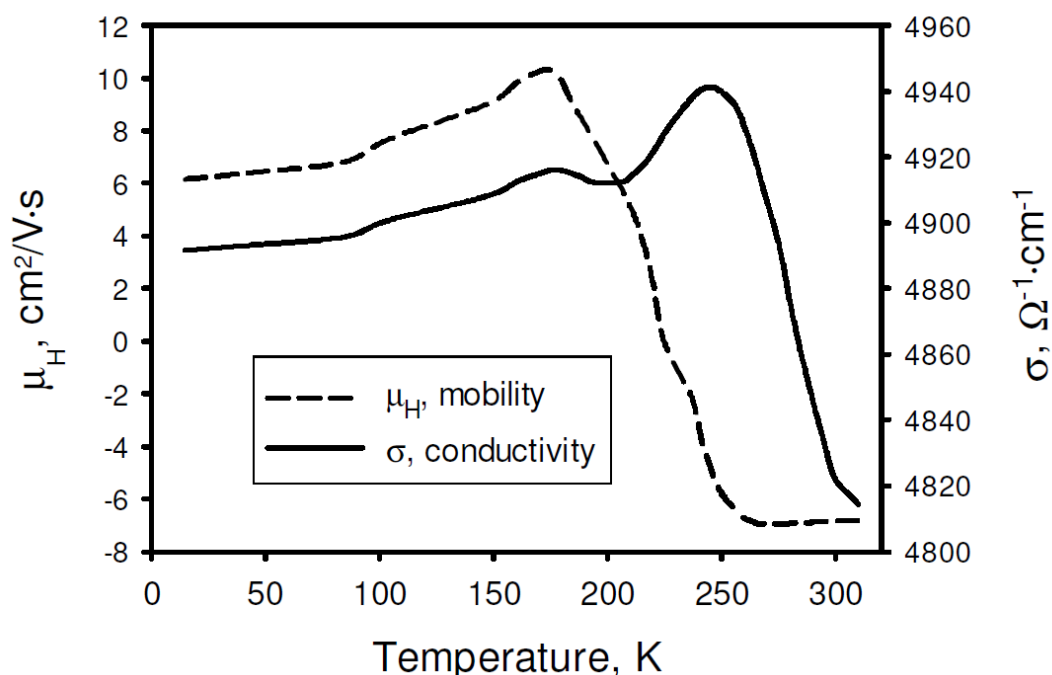


Рис. 39. Температурная зависимость электропроводности и подвижности носителей заряда

В процессе напыления (синтеза) покрытий на основе Ti-B-C практически невозможно получить стехиометрические фазы, из-за высокой скорости процессов кристаллизации. Поэтому, вероятнее всего, в общую проводимость, вклад вносят свободные носители заряда противоположных знаков. Выяснение механизмов проводимости в системе, где практически все фазы являются нестехиометрическими, является отдельной очень сложной задачей, значительно превосходящей объем данной работы. Поэтому в работе не была предпринята попытка выяснения этих механизмов. Скорее всего, изменение знака проводимости связано с изменением доли вклада тех или иных носителей в общую проводимость, которая может меняться с температурой.

Необходимо отметить, что концентрация свободных носителей заряда n практически не меняется с температурой. Можно считать, что на всем

интервале температур её значение примерно равно $N = 1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, причем это справедливо для обоих температурных интервалов до и после изменения знака основных носителей заряда. Первый максимум на кривой σ (Т) (рис. 39), который соответствует температуре $T = 175 \text{ К}$ совпадает с максимумом для кривой подвижности μ (Т) (рис. 39). Это можно объяснить тем, что при этой температуре меняется тип носителей заряда, вносящих основной вклад в общую проводимость, что, в свою очередь, меняет значение подвижности и, скорее всего, механизмы рассеивания. Резкое снижение удельной проводимости в интервале температур $250 \div 325 \text{ К}$ соответствует изменению температурной зависимости подвижности зарядов и вывода их на горизонтальную прямую (см. рис. 39). Необходимо отметить, что электропроводность полученных покрытий имеет достаточно высокое значение ($\sigma = 4,8 \cdot 10^3 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), хотя подвижность зарядов остается невелика (значение μ составляет около $6 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$). Такой факт можно объяснить, с одной стороны, высокой концентрацией носителей, которая была измерена $n = 1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, а с другой стороны, высокой концентрацией дефектов кристаллической решетки. В полупроводниковых покрытиях на основе карбидов и боридов величина сжимающих напряжений, связанное с разницей параметров решеток и коэффициентов термического расширения материала подложки и покрытий, может достигать 10 ГПа . Размер зерен в таких покрытиях чаще всего не превышает 50 нм . Высокая плотность дислокаций и межзеренных границ приводит к таким низким значениям подвижности, при достаточно высоких концентрациях носителей.

Как и все карбидные и боридные системы, покрытия на основе Ti-B-C, обладают неплохой термической стабильностью и хорошими трибологическими свойствами. Высокая электропроводность таких покрытий позволяет их использовать в электронике, а также для изготовления контактов, способных работать в условиях высоких температур и в агрессивных средах. материал для изготовления высокотемпературных контактов.

ВЫВОДЫ

1. Были получены образцы композиционных материалов разных составов на основе системы Ti-B-C, исследованы их структура и фазовый состав.
2. Полученные композиты имеют трехфазную структуру. Фазы представляют собой соединения Ti, C, B в различных пропорциях. Что доказано при помощи рентгенофазового анализа.
3. Получены образцы покрытий на основе системы Ti-B-C при помощи вакуумно-дугового и магнетронного распыления.
4. Покрытия представляют собой однофазную систему с ГЦК решеткой.
5. Трибологические испытания показали, что покрытия, полученные методом магнетронного распыления, обладают более высокой износостойкостью.
6. Покрытия Ti-B-C обладают высокой электропроводностью, но низкой подвижностью зарядов. В интервале температур 250-300 К меняется тип проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения данной работы методом горячего прессования с высоко частотным импульсным нагревом (ИПС) были получены образцы композитного керамического материала на основе системы Ti-B-C различных составов в виде дисков диаметром 40, 70 и 100 мм. Были проведены исследования микроструктуры и элементного состава материала полученных образцов методом растровой электронной микроскопии. Из анализа структуры и состава можно сделать вывод, что спечённые композиты состоят из двух фаз: твердых растворов на основе TiC и TiB. Состав этих фаз меняется в зависимости от состава исходных компонентов (Ti, B и C), в достаточно широких пределах.

Полученные композитные диски использовались в качестве катодов – мишеней для нанесения покрытий ионно-плазменными методами. Методом вакуумно-дугового и магнетронного распыления этих катодов были нанесены покрытия на поверхность подложек из быстрорежущей стали Р6М5. Методом рентгеновской дифрактометрии исследовался фазовый состав этих покрытий. Было обнаружено, что покрытия на основе системы Ti-B-C представляют собой однофазную систему с ГЦК решёткой. Трибологические свойства покрытий, нанесенных вакуумно-дуговым и магнетронным методами, исследовалось в паре трения с корундовым контртелом. Как правило, в случае реактивного распыления нитридных покрытий с использованием металлического катода в атмосфере азота, вакуумно-дуговое распыление дает лучшие результаты, так как в этом случае свойства пленки зависят от стехиометрии азота. Это происходит, так как степень ионизации и энергия ионов в плазме дуги выше. Но в нашем случае, материал покрытия и катода при магнетронном распылении не только не уступает, но и дает лучшие результаты. Образцы покрытий, полученные магнетронным распылением, обладают лучшей стехиометрией, имеют более гладкую поверхность, что приводит к лучшим трибологическим свойствам

по сравнению с покрытиями, нанесенными дуговым методом. Анализируя структуру дорожек можно отметить, что разрушение покрытий обусловлено истиранием. Отслаивания покрытий не наблюдалось.

Исследования электрических свойств покрытий показали, что покрытиям присуща высокая электропроводность. Обычно в таких полупроводниковых материалах связано с нестехиометрией состава, что приводит к появлению свободных носителей – электронов. Изменение типа проводимости можно объяснить изменением эффективного заряда носителей. При низких температурах, скорее всего, преобладает электронная проводимость, а при высоких - ионная. В совокупности с высокими значениями термо- и износостойкости это позволяет использовать данные покрытия не только для защиты режущего инструмента, но и в качестве материала для изготовления контактов, а также дорожек микросхем, работающих в условиях повышенных температур и в агрессивных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Veprek, A.S. Argon. "Mechanical properties of superhardnanocomposites," *Surface and Coatings Technology*, vol.146–147 pp.175–182, 2001.
DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01467-0
2. J.T. Ok, I.W. Park, J.J. Moore, M.C. Kang, K.H. Kim. "Syntheses and mechanical properties of Ti–B–C coatings by a plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol.200 pp. 1418–1423, 2005. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.078
3. J. Lauridsena, N. Nedforsb, U. Janssonb, J. Jensena, P. Eklunda, L. Hultmana. "Ti–B–C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 9907–9912, 2012.
DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.06.049
4. M.Y. Liu, J.Y. Yan, S. Zhang, L. Dong, M. Cao, X.Y. Deng, D.J. Li. "The Effect of Deposition Temperature and Work Pressure on Ti–B–C Nanocomposite Coating Prepared by Multitarget Magnetron Cosputtering," *IEEE Transactions on plasma science*, vol. 39, no. 11, pp. 3115–3119, 2011.
DOI: 10.1109/TPS.2011.2162081
5. R. Knotek, F. Breidenbach, Jungblut, F. Loffler. "Superhard Ti-B-C-N coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 43–44, pp. 107–115, 1990.
DOI 10.1023/A:1016533913894
6. J.C. S´anchez-L´opez, M.D. Abad, A. Justo, R. Gago, J.L. Endrino, A. Garc´ıa-Luis and M. Brizuela. "Phase composition and tribomechanical properties of Ti–B–C nanocomposite coatings prepared by magnetron sputtering," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45 pp. 375–401, 2012.
DOI:10.1088/0022-3727/45/37/375401.
7. E.A. Levashov, V.I. Kosayanin, L.M. Krukova, J.J. Moore, D.L. Olson. "Structure and properties of Ti-C-B composite thin films produced by sputtering of composite Tic-TiB₂ targets," *Surface and Coatings Technology*, vol. 92 pp. 34–41, 1997.

DOI: 10.1016/S0257-8972(96)03083-6

8. M.D. Abad, D. Caceres, Y.S. Pogozev, D.V. Shtansky, J.C. Sanchez-Lopez. "Bonding Structure and Mechanical Properties of Ti-B-C Coatings," *Plasma Process and Polymer*, vol. 6, pp. 107–112, 2009.

DOI: 10.1002/ppap.200930403

9. А. И. Гусев. Превращение беспорядок–порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях. *УФН*, 2000, т. 170, № 1, с. 3–40.

10. Гусев А. И. *ДАН* 350 209 (1996)

11. Гусев А. И. *ЖФХ* 71 1177(1997)

12. Gusev A I *J. Solid State Chem.* 133 (1) 205 (1997)

13. Gusev A I, in *Proc. of the ISBB'96 — 12th Intern. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds (25-30 August 1996, Baden, Austria) (Wien (Austria): Universitat Wien, 1996) p. 23*

14. Орданьян С С, Унрод В И, Августинник А И *Порошковая металлургия* (9) 40 (1975)

15. Портной К И, Самсонов Г В, Фролова К И *ЖПХ* 33 577 (1960)

16. Duschaneck H, Rogl P, Lukas H L J. *Phase Equilibria* 16 (1) 46 (1995)

17. Schouler M, Dicarroi M, Bernard C *Rev. Intern. Hautes Temp. Refr.* 20 (4) 261 (1983)

18. Villars P, Prince A, Okamoto H *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams Vol. 5 (Metals Park, Ohio, USA: ASM Publication, 1995) p. 5373*

19. Rudy E *Compendium of Phase Diagram Data. Final Tech. Report AFML TP-65-2 Part V (Wright-Patterson Air Force Base) (Ohio, USA: Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, 1969)*

20. J.C. Qian, Z.F. Zhou, W.J. Zhang, K.Y. Li, I. Bello, L.Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha *Microstructure and tribo-mechanical properties of Ti-B-C nanocomposite films prepared by magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology Volume 270, 25 May 2015, Pages 290-298*