

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

Институт инженерных и цифровых технологий

Кафедра материаловедения и нанотехнологий

**Определение путей повышения термостойкости покрытий TiB_2 ,
получаемых PVD методом**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки 22.03.01 материаловедение и
технологии материалов
очной формы обучения, группы 12001516
Одноралова Александра Сергеевича

Научный руководитель
к.ф.-м.н Колпаков Александр
Яковлевич

Оглавление

| | |
|---|----|
| Введение..... | 4 |
| Глава 1 Обзор литературы..... | 6 |
| 1.1 Особенности контакта между титановой заготовкой и режущим инструментом с покрытием..... | 6 |
| 1.2 Покрытия, применяемые при обработке титановых сплавов..... | 7 |
| 1.3 Физико-механические свойства диборида титана..... | 9 |
| 1.3.1 Модуль упругости..... | 9 |
| 1.3.2 Прочность..... | 10 |
| 1.3.3 Устойчивость к разрушению..... | 12 |
| 1.3.4 Твердость..... | 13 |
| 1.3.5 Покрытия TiB_2 | 16 |
| 1.4 Свойства покрытий на основе нитридов металлов..... | 17 |
| 1.5 Методы получения тонких и наноразмерных покрытий..... | 19 |
| 1.5.1 CVD методы осаждения твердых покрытий..... | 19 |
| 1.5.2 PVD методы осаждения твердых покрытий..... | 20 |
| 1.5.3 Катодное распыление..... | 22 |
| 1.5.4 Магнетронное распыление..... | 25 |
| 1.5.5 Вакуумно-дуговое распыление..... | 26 |
| 1.5.6 Покрытия получаемые методом HiPIMS..... | 27 |
| 1.5.7 Вакуумно-дуговой разряд..... | 28 |
| 1.6 Конструкции вакуумно-дуговых распылительных устройств..... | 29 |
| 1.7 Термостойкость (понятия и основные подходы к ее повышению)..... | 30 |
| 1.8 Постановка задач исследования..... | 32 |
| Глава 2 Материал и методика исследования..... | 33 |

| | | |
|--|---|----|
| 2.1 | Материал исследования..... | 33 |
| 2.2 | Методика измерения микротвёрдости по Виккерсу..... | 35 |
| 2.3 | Определение адгезионных свойств | 36 |
| 2.4 | Определение толщины покрытия методом шарового шлифа | 38 |
| Глава 3 Результаты исследований и их обсуждение | | 40 |
| 3.1 | Результаты исследований покрытий диборида титана и диборида титана с прослойками нитрида гафния и нитрида титана в исходном состоянии и после отжига при температуре 500 °С | 40 |
| 3.2 | Результаты исследований композиционных покрытий на основе диборида титана и гафния | 47 |
| 3.3 | Результаты исследований свойств композиционного покрытия на основе диборида титана и гафния | 50 |
| 3.4 | Анализ результатов исследований | 52 |
| Глава 4 Анализ вредных факторов производственной среды | | 53 |
| 4.1 | Электрический ток | 53 |
| 4.2 | Электромагнитное излучение на рабочем месте | 54 |
| 4.3 | Давление..... | 55 |
| 4.4 | Организационные защитные мероприятия..... | 55 |
| Глава 5 Экономическое обоснование..... | | 55 |
| Выводы | | 58 |
| Список литературы | | 59 |

Введение

К конструкционным материалам, применяемым в авиационной промышленности, предъявляются особые требования. Им должна быть присуща высокая прочность, малый удельный вес, а также устойчивость к высокотемпературному воздействию. К подобным материалам относят сплавы на основе никеля, алюминия и титана. Доля сплавов содержащих титан непрерывно возрастает, что в свою очередь обостряет проблему его обработки, так как данные сплавы относят к так называемым «труднообрабатываемым» из-за небольшого срока службы металлорежущего инструмента. На текущий момент широко применяемые тонкие твердые покрытия на основе нитридов титана, алюминия и других металлов не могут обеспечить достаточного эффекта повышения срока службы инструментов, использующихся для обработки титановых сплавов.

В зарубежной литературе приводятся данные о перспективности использования покрытия диборида титана (TiB_2). Для его создания используются наиболее современные методы осаждения покрытий, в частности метод магнетронного распыления высокой мощности (HiPIMS), который обладает целым рядом преимуществ по сравнению с другими методами физического осаждения (PVD). В то же время установлено, что эффективность применения указанного выше покрытия диборида титана при обработке титановых сплавов сильно зависит от режимов обработки и существенно снижается при повышении скорости резания. В связи с этим можно предположить, что это вызвано недостаточной термостойкостью данного покрытия из диборида титана. Таким образом, целью данного исследования является поиск возможных путей увеличения термостойкости покрытий диборида титана. Очевидно, что для достижения этой цели необходимо решить ряд взаимосвязанных задач, в частности, это разработка экспериментальной технологии нанесения покрытия диборида титана с более высокой термостойкостью, а также комплексное исследование его основных свойств

(структуры, механических свойств и т. д.) и их изменения после термического воздействия.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Особенности контакта между титановой заготовкой и режущим инструментом с покрытием

В отличие от большинства материалов, механическая обработка сплавов на основе титана гораздо требовательнее к характеристикам и качеству режущего инструмента, а также имеет множество ограничений. Титановые сплавы обладают определенными свойствами, способными оказывать существенное влияние не только на материал, подвергающийся резанию, но и на процесс обработки.

Некоторые свойства сплавов из титана, в ходе обработки отрицательно влияют на режущую часть инструмента, приводя к быстрому износу режущих частей инструмента. Также, сплавы на основе титана плохо проводят тепло, за счет этого в процессе высокоскоростной обработки заготовки, возникающие в зоне контакта обрабатываемого инструмента и изделия повышенные температуры, разогревают стружку. В связи с этим тепло из зоны резки не уходит.

Таким образом, для механической обработки титана необходим инструмент, обладающий высокой красностойкостью[2,3,4,5,6]. Также одним из негативных явлений при обработке титановых сплавов является процесс, в котором из-за высокотемпературных условий, созданных в ходе высокоскоростного резания, атомы титана диффундируют в состав режущего инструмента. Исходя из этого, при обработке сплавов на основе титана крайне важно верно подобрать материал для режущего инструмента, а также жаростойкое покрытие. Одним из возможных решений этой проблемы может быть применение инструмента с защитным покрытием, нанесенным PVD либо CVD методами, которые способны существенно повысить эффективность режущей кромки пластины.

1.2 Покрyтия, применяемые при обработке титановых сплавов

Титановые сплавы широко используются для компонентов аэрокосмической промышленности, благодаря их хорошему сочетанию механических свойств (высокая термостойкость, высокая пластичность и ударная вязкость) и коррозионной стойкости при повышенных температурах [1]. Однако обработка этих сплавов вызывает трудности из-за высоких температур, возникающих во время резки в результате интенсивной адгезии материала заготовки к поверхности инструмента. Эти явления делают титановые сплавы трудными для обработки [2]. Механизмы износа инструмента при обработке труднообрабатываемых $TiAl_6V_4$ сплавов достаточно хорошо изучены. Поскольку износ режущего инструмента напрямую зависит от трибологических явлений, происходящих между поверхностями заготовки и режущего инструмента, производительность режущего инструмента тесно связана с условиями процесса обработки.

Модификация поверхностного слоя металлорежущего инструмента путем напыления износостойких покрытий является важным методом улучшения эксплуатационных свойств. В частности, такие свойства включают срок службы и надежность инструмента, особенно при высоких скоростях резания, а также при увеличении температуры. Учитывая тенденцию к увеличению скорости резания и, соответственно, температуры в зоне резания, термостойкость инструментов с покрытием часто становится важным, а иногда ключевым фактором.

В последнее время особое внимание уделяется изучению свойств покрытий при температурах, соответствующих фактическим температурам в зоне резания [1,3,4], поскольку характеристики покрытия значительно варьируются при повышенных температурах и часто резко отличаются от значений, измеренных при комнатной температуре. До настоящего времени несколько исследований рассматривали термостабильность различных покрытий при высоких температурах. В работе [5] установили, что покрытия

TiN и CrN устойчивы до достижения температур 550° С и 600° С соответственно. Покрытия с более сложным составом часто демонстрируют более высокую термостойкость. Покрытия (Ti, Al) N и (Ti, Cr) N являются термически стабильными до примерно 750° С [9], (Ti, Zr) N и (Ti, Ta)N покрытия стабильны до 850 ° С [10]. Покрытие (Ti, Al, Cr) N имеет более высокую термостойкость и стойкость к окислению при более высоких температурах по сравнению с покрытиями TiN и (Ti, Al) N [13]. Было также отмечено, что при температуре 1100° С твердость соединения (Ti, Al, Cr) N и (Ti, Al, Nb) N остаются при 30 ГПа, в то время как твердость (Ti, Al) N снижается до 27,7 ГПа.

Таким образом, одной из наиболее важных проблем поведения режущего инструмента при обработке Ti является низкая эффективность широко используемых PVD-покрытий. Слой покрытия имеет тенденцию отслаиваться от поверхности инструмента во время обработки прочных материалов, таких как Ti сплавы [4]. Из-за этого явления твердосплавные инструменты без покрытия часто превосходят инструменты с покрытием [5].

Напротив, покрытие TiB₂ с оптимизированным набором характеристик показывает большие перспективы для обработки сплавов Ti [6]. Тем не менее, явления резания значительно варьируются во время обработки сплавов Ti при различных условиях обработки [7,8]. Как указано выше, общей особенностью резки титанового сплава является высокая температура резки и, следовательно, короткий срок службы инструмента [9]. Скорость резания, применяемая во время обработки, оказывает большое влияние на температуру поверхности инструмента. Поэтому вполне разумно ожидать различной износостойкости твердосплавного инструмента с покрытием TiB₂. Покрытие TiB₂ очень эффективно при черновой обработке при низких скоростях. В отличие от этого, он показывает аналогичные характеристики износа, как и инструмент без покрытия при чистовой обработке, т. е. при более высоких скоростях и температурах резания.

1.3 Физико-механические свойства диборида титана

Диборид титана TiB_2 — синтетический особо твердый, жаропрочный и тугоплавкий, износостойкий материал, востребованный для производства разнообразных керметов, огнеупоров, защитных покрытий. В сравнении с другими диборидами переходных металлов IV-VI групп, диборид титана TiB_2 имеет максимальную жесткость решетки, это приводит к его высокой твердости и повышенной температуре плавления. Кроме того, невысокий удельный вес характерный для диборида титана, и хорошая химическая стабильность, объясняет то, что он является одним из наиболее перспективных материалов при производстве деталей с повышенной термо- и износостойкостью. Одновременно с этим сильные ковалентные связи, характерные для фазы TiB_2 , приводят к невысокой пластичности и низкой прочности на изгиб и разрыв, что в свою очередь ведет к ограниченности области использования данного материала [15]. В связи с этим в настоящее время одним из самых перспективных является использование его в качестве напыляемого покрытия. Данные покрытия выгодны из-за их высокой твердости и модуля упругости, а также хорошей стойкости к истиранию, повышенной тепловой и электрической проводимости. Перспективные области использования включают в себя высокотемпературные конструкционные материалы, броню, электроды в выплавке металла, режущие инструменты.

Разнообразие условий обработки является значимым фактором в часто изменяющихся значениях свойств, указанных в литературе для поликристаллического TiB_2 .

1.3.1 Модуль упругости

Для изотропных поликристаллических материалов упругие свойства могут быть выражены через два независимых модуля, модуль упругости E и модуль сдвига G . Значения E [16, 17, 18], определенные при комнатной температуре резонансными методами для разных размеров и плотностей зерна

разделяются примерно на две группы, которые отличаются плотностью, но которые мало заметны в зависимости от размера зерна. Это наблюдение согласуется с многочисленными моделями, которые считают, что упругие свойства принципиально зависят от пористости. В широком диапазоне пористости (до 50%) зависимость хорошо описывается экспоненциальной моделью [27],

$$E = E_s e^{-b\phi} \quad (1)$$

Хотя для более низких степеней плотности модуль уменьшается быстрее [19]. В этом выражении E_s и b являются параметрами, а ϕ - объемной долей пористости. Для широкого круга керамики [29], $b \sim 4,1 \pm 1,8$.

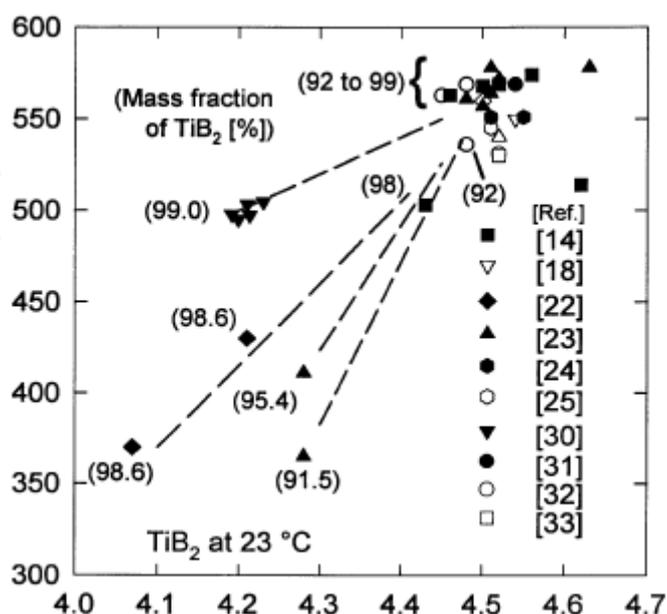


Рис. 1 Зависимость модуля упругости TiB_2 от плотности

1.3.2 Прочность

Значительная зависимость от размера зерна легко видна в результатах при комнатной температуре, показанной на рис. 2 [16, 17, 18].

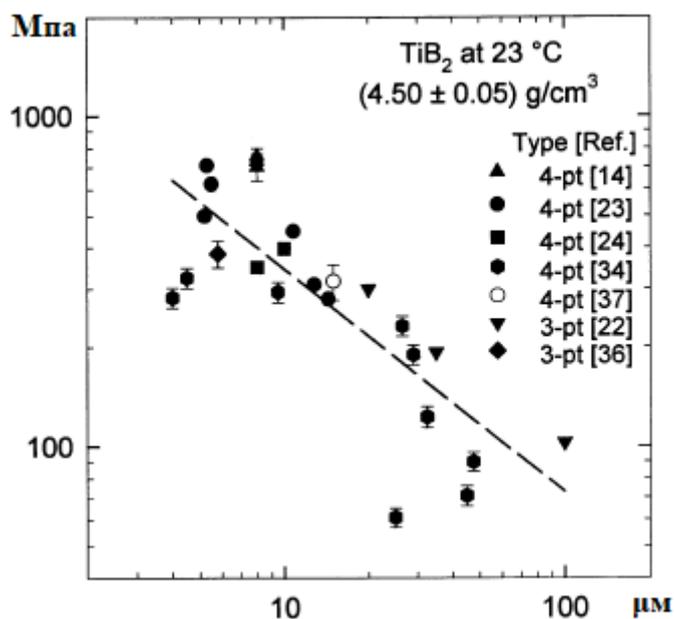


Рис. 2 Зависимость прочности TiB₂ от размера зерна

Хотя эта цифра содержит смесь данных трехточечных и четырехточечных методов испытаний с использованием разных размеров образцов, сравнение явно указывает на то, что прочность уменьшается при увеличении размера зерна. Этот результат согласуется с сообщениями о том, что образцы, приготовленные с размером зерна $d > 15 \mu\text{m}$, демонстрируют спонтанное появление микротрещин [16] в микроструктуре. При повышенной температуре наклон σ_f по отношению к T , рис.7 [17], по-видимому, почти постоянный при температуре ниже 1500°C и не зависит существенно от плотности, размера зерна или метода испытания.

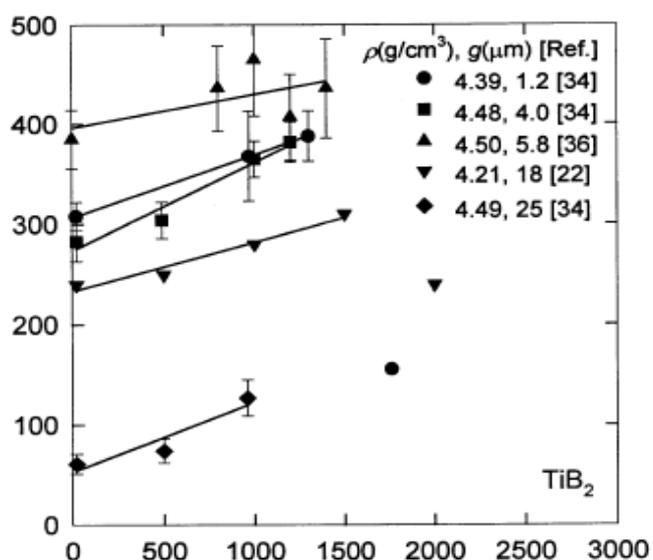


Рис. 3 Зависимость прочности TiB₂ от температуры

Среднее значение наклона $(d\sigma_f / dT) = (0,06 \pm 0,02)$ МПа / К. Для повышения прочности с температурой были предложены два эффекта. Сила может увеличиться в результате релаксации остаточных внутренних напряжений, создаваемых в образцах, путем анизотропного теплового расширения микрокристаллических составляющих частиц [20]. Исчезновение трещин из-за окисления и образование В₂О₃ также может способствовать этому поведению при температуре до 1000° С, но при комнатной температуре прочность образцов, окисленных при более высоких температурах, по-видимому, уменьшается при окислении.

1.3.3 Устойчивость к разрушению

Более четкое указание на роль размера зерна в оптимизации механических свойств TiB₂ обеспечивается вязкостью разрушения, измеренной коэффициентом интенсивности критического напряжения K_{Ic} . Для образцов имеющих массовую долю TiB₂ ≥ 98% при комнатной температуре, рис. 4 [16, 17, 18, 20, 21, 22].

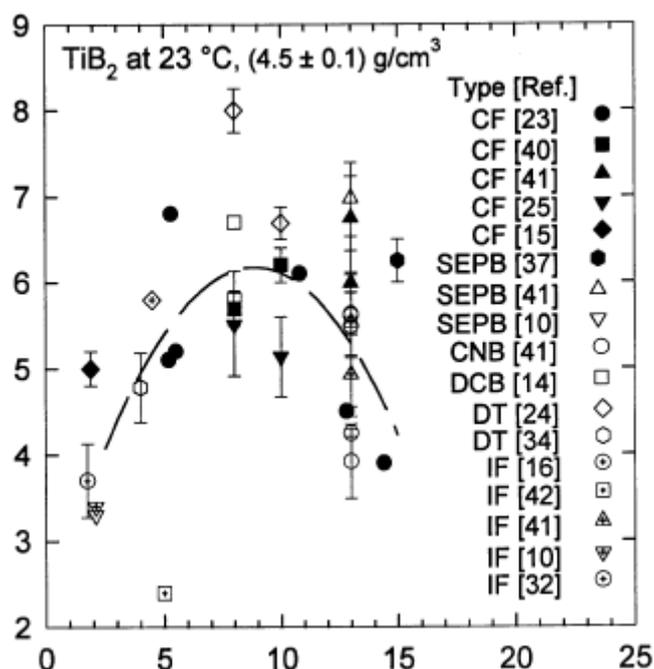


Рис. 4 Зависимость K_{Ic} от размера зерна

K_{Ic} , по-видимому, имеет максимальное значение для среднего размера зерна в диапазоне $5 \mu\text{m} \leq d \leq 12 \mu\text{m}$. На значения, приведенные на рисунке 4, могут влиять три фактора: размер зерна, метод измерения и содержание химических примесей. Анализ этих данных показывает, что 75% изменчивости от среднего можно объяснить изменением среднего размера зерна. Роль остаточных примесей Ni была рассмотрена явно в работе [16] и [20], где, в случае пренебрежения влиянием размера зерна, оказалось, что ударная вязкость увеличивается с содержанием Ni. Однако, принимая во внимание влияние размера зерна, основное влияние рассматривается как скорее микроструктурное, чем химическое. Объединив этот результат с наблюдением на рисунке 6, необходимо, чтобы $gd < 10 \mu\text{m}$ для оптимизации σ_f , оптимальный размер зерна для TiB_2 должен находиться в диапазоне $5 \mu\text{m} \leq d \leq 10 \mu\text{m}$. При оптимальном $K_{Ic} = (6,2 \pm 0,5) \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

1.3.4 Твердость

Учитывая, как прочность зависит от плотности и размера зерна, можно было бы ожидать что пластическая деформация материала при индентировании также будет иметь зависимость от плотности и размер зерна. Поэтому несколько удивительно, что анализ данных для твердости по Виккерсу [25]

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (2)$$

TiB₂ не имеет непосредственной заметной зависимости от плотности, либо размера зерна [16, 17, 18]. P - приложенная нагрузка, а d - длина диагонали отпечатка. Однако существует значительный разброс данных, который, по-видимому, является главным следствием различий в измерениях, особенно использование различных нагрузок, как показано на рисунке 5.

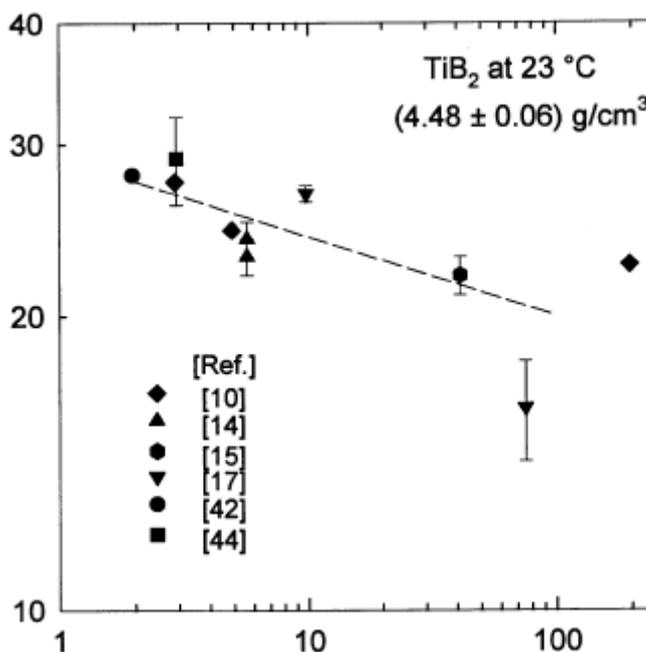


Рис. 5 Зависимость твердости от нагрузки

Данные на рисунке 5 согласуются с законом Мейера [23], который выражается формулой $P = \zeta d^\eta$ (9) где ζ и η - параметры. Следовательно, для оценки влияния плотности и размера зерен на твердость, мы должны одновременно разрешить зависимость нагрузки от наблюдаемых значений.

Чтобы оценить одновременное влияние плотности, размера зерна и нагрузки, рассмотрим эмпирическое выражение

$$H = h_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{h_1} \left(\frac{g}{g_0}\right)^{h_2} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{h_3} \quad (3)$$

где h_i - регулируемые параметры, а ρ_0 , g_0 и P_0 - масштабные коэффициенты, чтобы сделать h_1 , h_2 и h_3 безразмерными. Применяя уравнение (3) к данным при комнатной температуре, принимая $\rho_0 = 4,5$ г / см³, $g_0 = 10$ м, а $P_0 = 10$ Н, дает $h_0 = 23$ ГПа, $h_1 = -4,1$, $h_2 = -0,034$ и $h_3 = -0,072$, и полученная подгонка имеет относительную неопределенность в значение H всего 9%. Значение H зависит от ρ , g и P , температурная зависимость твердости [14] показана на рис.6 для нагрузки 5,65 Н и двух условий плотности и размера зерна. Как часто встречается для структурной керамики HV имеет экспоненциальную зависимость по температуре

$$HV = H_0 \exp [-(T-T_0)/\tau] \quad (4)$$

где H_0 , T_0 и τ - параметры. Принимая $T_0 = 296$ К, значение τ можно найти из рисунка 6, равным $\tau = 580$ К. Используя уравнение (3) наилучшая оценка для H_0 с $\rho = 4,5$ г / см³, $g = 10$ нм и $P = 5$ Н равна $H_0 = (24 \pm 2)$ ГПа.

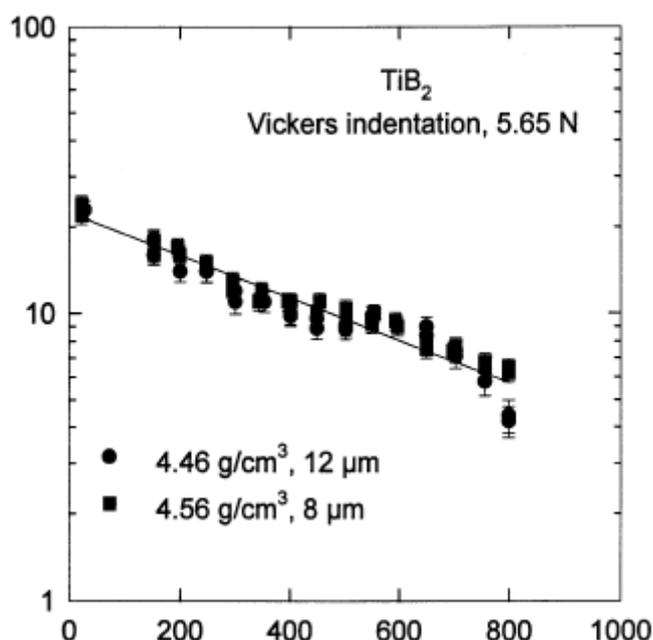


Рис. 6 Зависимость твердости от температуры

1.3.5 Покрyтия TiB₂

Разработка пленок TiB₂ обусловлена отличными механическими свойствами и высокой термохимической стабильностью сыпучего TiB₂. Пленки TiB₂ синтезируются различными методами осаждения, такие как CVD, импульсное лазерное осаждение (PLD) и магнетронное распыление. Значения твердости пленок TiB₂ находятся в диапазоне от 30 до 48 ГПа, что намного выше, чем у объемного TiB₂. Влияние условий распыления и температуры подложки на микроструктуру и механические свойства пленок TiB₂ рассмотрены в работе 14. Установлено, что значения твердости пленок TiB₂ изменяются в диапазоне 34–73 ГПа, а максимальное остаточное напряжение при сжатии составляет примерно 5,4 ГПа, как показано на рисунке 7.

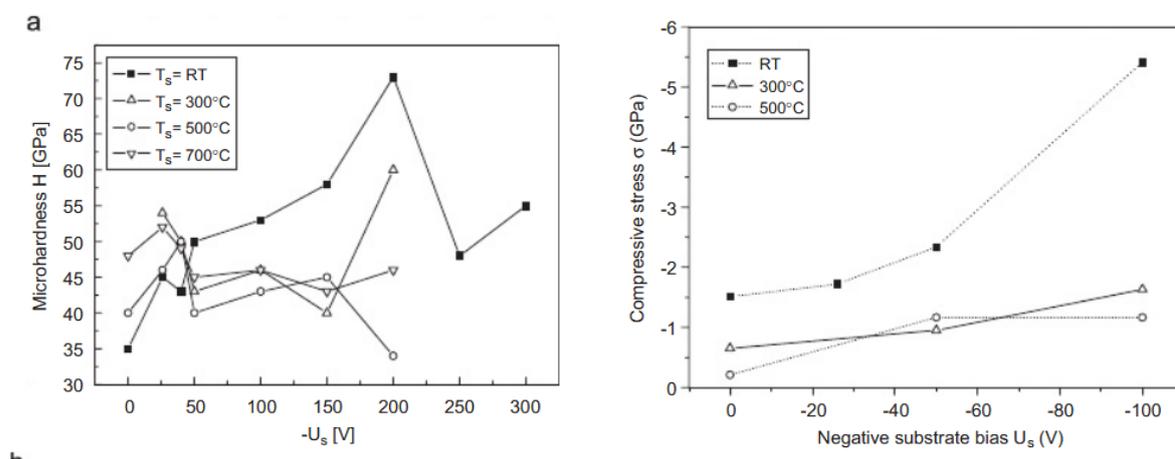


Рис. 7 Зависимость твердости и остаточного напряжения покрытия от температуры подложки и напряжения смещения

Пленки TiB₂ имеют предпочтительную ориентацию (001). Сверхтвердость пленок TiB₂ может быть получена только для стехиометрических пленок TiB₂, имеющих столбчатую структуру. Сверхтвердость коррелирует с образованием наноклоночной структуры. Следовательно, сверхтвердость пленки TiB₂ можно объяснить наноклоночной структурой.

1.4 Свойства покрытий на основе нитридов металлов

В текущий момент наиболее изученными среди покрытий, получаемых при помощи как PVD, так и CVD методами являются покрытия на основе нитрида титана. Свойства TiN существенно зависят от содержания азота в нитриде, это возможно объяснить за счет широкой области гомогенности TiN. В случае высокой скорости распыления покрытий возможно получение мелкозернистой структуры, что в свою очередь вызывает дополнительное искажение, а также получение метастабильных фаз, в то время при низких скоростях формируется чешуйчатая структура [7]. Микротвердость покрытий на основе TiN варьируется в пределах от 20 до 40 ГПа в зависимости от особенностей строения структуры и содержания азота. Высокая твердость пленок TiN обуславливается повышенным уровнем внутренних напряжений. В случае покрытий, формируемых PVD методами, как правило, возникают сжимающие напряжения порядка 10^9 - 10^{10} Па. Существование данных напряжений можно доказать благодаря увеличению параметра решетки a . В случае стехиометрических пленок в основном приводятся данные о величине $a = 0,425$ нм (для массивного TiN $a = 0,424$ нм). Величина данного параметра характеризуются рядом факторов: в случае увеличения содержания азота, а также со снижением толщины пленки и ростом внутренних напряжений отмечается увеличение параметра a .

В случае потребности в увеличении износостойкости, в частности, для режущего инструмента, зачастую применяются пленки стехиометрического либо близкого к нему состава. Двух- и многофазные пленки аналогично субстехиометрическим, содержащие тетрагональную ϵ -Ti₂N фазу, несмотря на впечатляющую твердость, являются недостаточно пригодными в связи с экстремальной хрупкостью. В то же время имеются данные о том, что двухфазные пленки Ti+Ti₂N имеют высокую износостойкость в сравнении с однофазным TiN. Также необходимо отметить большую зависимость от условий осаждения, в случае формирования двух- и многофазных пленок.

Данных о покрытии ZrN встречается гораздо меньше в литературе. Имеются данные об использовании данных покрытий для создания диффузионных барьеров в интегральных схемах, а также для улучшения характеристик режущего инструмента. Формировались они при этом с помощью дугового испарения [8] и распыления [9]. Микротвердость пленок ZrN превосходит данное значение для массивного ZrN стехиометрического состава также как и в случае с конденсатами TiN. В работе [7] сообщается о значении 26 ГПа и 15 ГПа. В случае применения реактивного распыления параметр кристаллической решетки пленок ZrN, с увеличением концентрации азота возрастает и после достижения стехиометрического состава выравнивается со значением, массивного ZrN (0,456 нм). Данная зависимость от содержания азота для параметра решетки в покрытиях отличается от характера изменения a в случае массивного материала.

Нитриды металлов V группы (TaN и NbN) как правило не используются для повышения износостойкости, несмотря на то, что исследовались достаточно подробно. NbN распыляется в основном с целью использования его сверхпроводящих свойств.

В работе [7] приводятся такие механические характеристики, как износ, микротвердость и структура NbN и Nb₂N-пленок, сформированных используя высокочастотное распыление, микротвердость в зависимости от условий распыления варьируется в пределах от 7,6 до 40 ГПа. Авторы делают вывод о том, что пленки из NbN с искаженной решеткой обладают максимальной твердостью в случае поддержания повышенной температуры подложки.

Наиболее хорошо изученными среди нитридов металлов VI группы с точки зрения износостойкости является CrN. В системе нитрида хрома содержатся две фазы - Cr₂N (гексагональная структура) и CrN (B1 - NaCl структура) [10]. Рост монослойных пленок затруднен поскольку металлы VI группы имеют невысокое химическое сродство к азоту, по сравнению с

металлами IV и V групп. Зачастую покрытия нитрида хрома, являются двухфазными и содержат Cr и Cr₂N. За счет реактивного магнетронного распыления в работе [11] формировались двухфазные пленки Cr+Cr₂N и однофазные моонитридные. Пленки обладали твердостью 23 и 25 ГПа, что значительно превосходит твердость массивного материала. Создание покрытий CrN с использованием химических методов не описывается в литературе. Также стоит отметить, что покрытия CrN имеют достаточно большую износостойкость.

1.5 Методы получения тонких и наноразмерных покрытий

На данный момент имеется достаточно много разнообразных методов получения тонких и наноразмерных покрытий, которые подразделяются на физические методы осаждения или PVD – методы (Physical Vapor Deposition) и химические методы осаждения или CVD – методы (Chemical Vapor Deposition). PVD – методы основаны на переходе вещества покрытия из кристаллического состояния в газообразное в процессе испарения при воздействии тепловой энергии, либо в ходе распыления благодаря кинетической энергии образующейся при столкновении частиц вещества. CVD распыление происходит при напуске в камеру для нанесения покрытия газовой смеси, в которой при высокой температуре (около 1100 °C) возникают химические реакции. Повышенная температура, в то же время, сокращает количество материалов, на которые возможно наносить CVD-покрытие, но обеспечивает частичную диффузию распыляемого вещества в основу, увеличивая за счет этого адгезию подложки и покрытия.

1.5.1 CVD методы осаждения твердых покрытий

На первоначальном этапе использования твердых покрытий на твердосплавных пластинах, широко применяемых в инструментальной промышленности, покрытия получали химическим методом газофазного

осаждения или Chemical Vapor Deposition (CVD) – химический процесс, используемый для получения высокочистых твёрдых материалов.

CVD метод основан на химических реакциях в парогазовой среде в специальных печах. В этот момент детали нагревают до температур порядка 1000°C. В качестве исходных продуктов реакции используются газообразные галогениды, которые взаимодействуют с другими газами (водородом, аммиаком, окисью углерода и т.д.). Зачастую также образуется газообразный продукт реакции, удаляемый из камеры с потоком газа.

При помощи CVD-процесса изготавливают материалы разнообразных структур: монокристаллы, поликристаллы, аморфные тела и эпитаксиальные. Примеры материалов: углеродное волокно, углеродное нановолокно, углеродные нанотрубки, кремний, SiO₂, карбид кремния, нитрид кремния, вольфрам, нитрид титана, различные диэлектрики, а также синтетические алмазы.

CVD – методы обладают рядом преимуществ:

- высокая скорость осаждения с одновременным сохранением высокого качества покрытия.
- простота реализации;
- возможность нанесения однородных по составу и толщине покрытий на детали сложной конфигурации;

Среди недостатков CVD-методов выделяют: высокую температуру процесса, токсичность применяемых газов, хрупкость твердых покрытий, сформированных на деталях, которые могут быть изготовлены только из материалов с высокой термостойкостью, например, из твердого сплава.

1.5.2 PVD методы осаждения твердых покрытий

Physical vapour deposition или PVD распыление является одним из методов обработки поверхности металла в вакуумной среде, при помощи

воздействия молекулами других веществ. Данный способ позволяет придавать поверхности заготовки повышенные прочностные характеристики.

PVD – методы базируются на переходе материала покрытия из кристаллического состояния в газовое в процессе испарения из-за воздействия тепловой энергии либо в ходе распыления благодаря воздействию кинетической энергии, возникающей при столкновении частиц вещества. В процессе физического метода осаждения температура достигает в среднем порядка 450 °С, благодаря этому разнообразие материалов, на которые возможно наносить покрытие практически не ограничено. Качество покрытия, нанесенного в результате физического осаждения, зависит от чистоты исходных материалов и реакционного газа, уровнем вакуума и т. д.

Среди физических методов также выделяют две группы: 1) термическое испарение и 2) ионно-плазменное распыление. В процессе термического испарения наносимый материал разогревают до высокой температуры, при которой часть атомов и молекул приобретают энергию достаточную для того, чтобы разорвать химические связи и покинуть вещество. Во время ионно-плазменного распыления поверхность мишени бомбардируется атомами, ионами либо молекулами, обладающими энергией, превышающую энергию связи атомов в мишени. Зачастую для бомбардировки применяются ионы благородных газов, в связи с тем, что их достаточно легко разогнать до необходимой энергии в электрическом поле, вдобавок они химически инертны. При этом продукты распыления в виде атомарного или молекулярного потока конденсируются на подложке. Выделяют две главные разновидности ионно-плазменного распыления, на основании характеристик получаемой плазмы: катодное, магнетронное, вакуумно-дуговое.

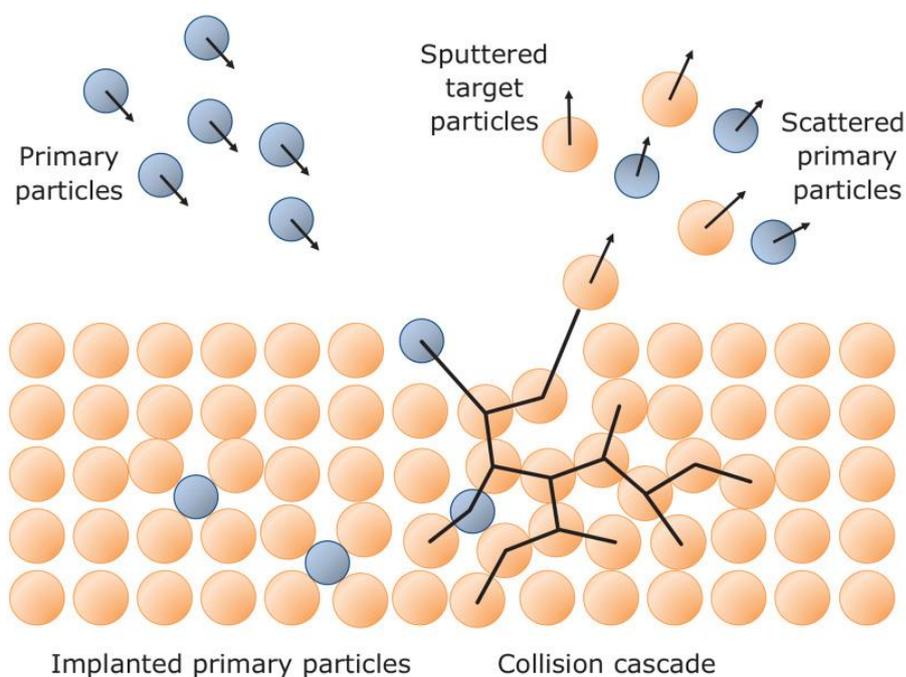


Рис. 8 Процесс распыления;

1.5.3 Катодное распыление

Катодное распыление является, пожалуй, наиболее простым способом среди ионно-плазменных методов, в нем для получения плазмы применяется самостоятельный тлеющий разряд в среде рабочего газа, как правило, аргона. Данный вид разряда существует при давлении газа около 1 – 10 Па, это объясняется длиной свободного пробега электронов, обладающих энергией, необходимой для ионизации газа в разрядном промежутке между анодом и катодом. Ускоренные в прикатодной области ионы бомбардируют мишень, на которую подается отрицательный ускоряющий потенциал около 0,5 – 1,0 кВ относительно корпуса вакуумной камеры, который в свою очередь является анодом. В дальнейшем атомы или молекулы материала распыляемой мишени осаждаются на подложке и образуют покрытие.

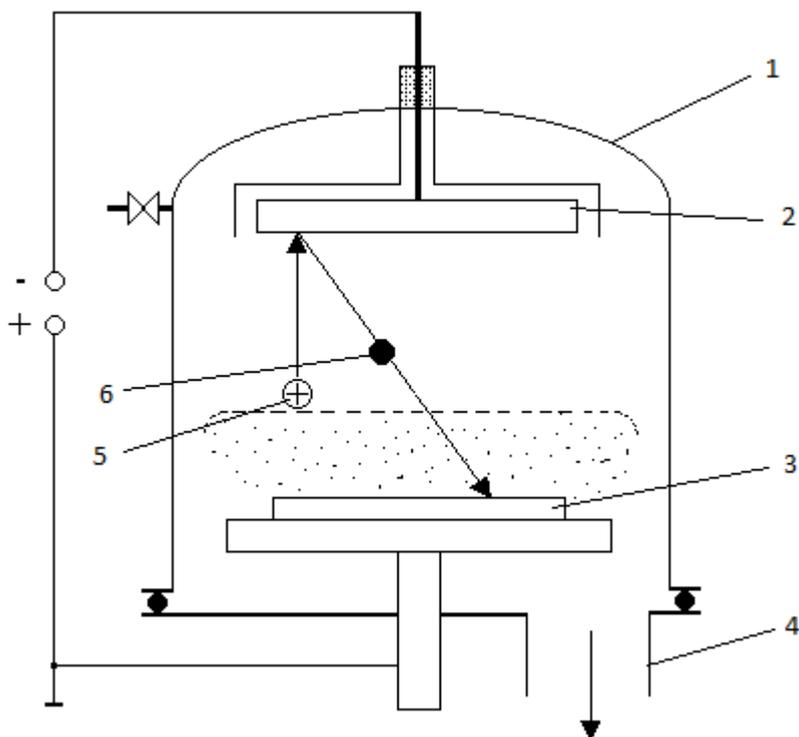


Рис. 9 Двухэлектродная схема катодного распыления: 1 –вакуумная камера; 2 – катод; 3 – подложка; 4 – патрубок к вакуумной системе; 5 – ионы рабочего газа; 6 - осаждаемые частицы;

К недостаткам двухэлектродной системы катодного распыления относят: низкую скорость нанесения покрытия, которая объясняется невысокой плотностью ионного тока, а также большое рассеяние продуктов распыления на газе и загрязнение создаваемого покрытия остаточным газом.

Таким образом, катодному распылению присущи следующие преимущества:

- 1) невысокое тепловое воздействие на заготовку (разогревается только поверхность катода);
- 2) процесс безынерционен, это означает, что при прекращении подачи потенциала на катод газовая фаза также практически моментально прекращает генерироваться;
- 3) возможность распыления тугоплавких металлов;

4) при получении покрытий из сплава состав сохраняет свою стехиометричность.

5) возможность получения покрытий разнообразного химического состава (например, с помощью реактивного катодного распыления);

6) высокая равномерность нанесения покрытий;

К основным недостаткам катодного распыления относят:

1) достаточно высокая загрязненность покрытий атомами газовой фазы;

2) небольшие значения энергии частиц и степень их ионизации, как следствие этого недостаточная адгезия данных покрытий;

3) невысокие скорости осаждения покрытия (до 1 нм/с);

4) присутствие в покрытии большого числа радиационных дефектов, причиной возникновения которых является воздействие на поверхность электронами обладающими высоким значением энергии, а также отрицательными ионами.

Для снижения степени загрязненности покрытий, а также повышения их адгезии следует сохранять повышенную температуру подложки в процессе осаждения. С целью получения качественных покрытий применяется бомбардировка осаждаемого покрытия ионами инертного газа, это осуществляется при помощи подачи на подложку отрицательного потенциала или использованием дополнительного ионного источника.

При подаче на подложку потенциала смещения вместе с процессом роста покрытия происходит распыление наносимого покрытия, которое, зачастую, является неоднородным и зависит от структуры поверхностного электрического поля. Таким образом, при определенных условиях возможно протекание селективного распыления или даже полное удаление слоя в некоторых областях. Иной особенностью данного метода получения покрытий является большое уменьшение скорости нанесения покрытия в случае реактивного распыления в результате формирования на мишени химического соединения, обладающего невысокой электрической проводимостью.

В связи с тем, что скорость осаждения покрытий при катодном распылении является невысокой, оно используется, зачастую, для создания тонких защитных либо антифрикционных покрытий на прецизионных деталях машин и приборов.

1.5.4 Магнетронное распыление

На данный момент наибольшее распространение среди методов нанесения покрытий имеет магнетронный метод распыления. Эта технология обладает наибольшей эффективностью среди существующих методов ионно-плазменного распыления и в связи с этим применяется большинством компаний, производящих оборудование для создания твердых износостойких покрытий.

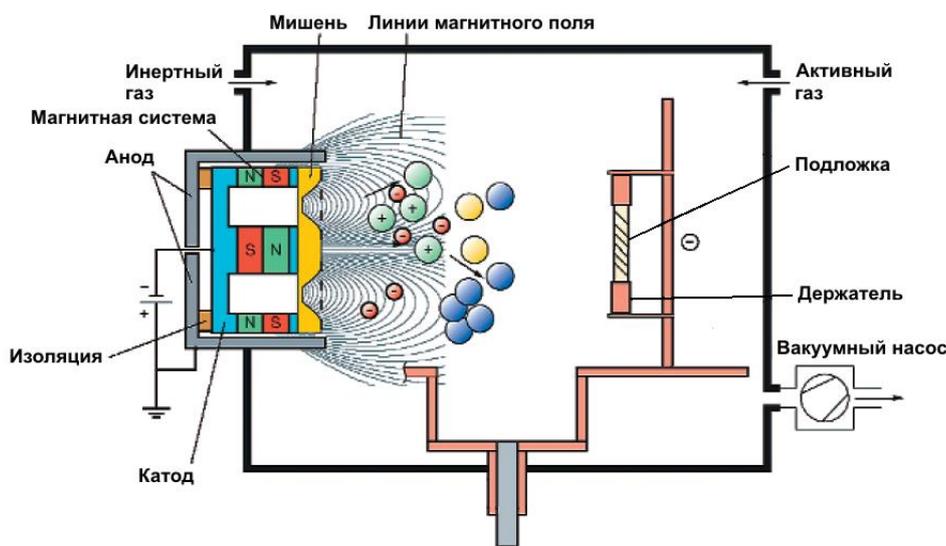


Рис. 10 Схема магнетронного распылительного устройства

Магнетронный метод нанесения покрытий – одна из разновидностей диодного катодного распыления. Распыление материала мишени происходит при помощи ионов рабочего газа, зачастую аргона. На мишень подается отрицательный потенциал порядка 300 – 1000 В относительно корпуса вакуумной камеры, который обычно заземляется. При помощи системы

магнитов формируется магнитное поле арочного типа, которое локализует аномальный тлеющий разряд рядом с поверхностью мишени. Электроны плазмы намагничены, и благодаря этому перемещаются исключительно вдоль силовых линий магнитного поля, что серьезно повышает степень ионизации плазмы.

Повышенная скорость распыления материала мишени вызвана большой плотностью ионного тока, приходящего на мишень. Степень ионизации материала мишени составляет порядка нескольких процентов, что является недостатком данной технологии распыления, в связи с тем, что не позволяет эффективно ускорять распыляемый материал мишени. Помимо этого, коэффициент распыления отдельных материалов очень низок, что определяется высокой энергией сублимации, а также низким соотношением массы атома к массе иона рабочего газа (безразмерный коэффициент α в выражении для коэффициента распыления).

1.5.5 Вакуумно-дуговое распыление

Вакуумно-дуговое распыление является физическим методом осаждения покрытий в вакууме, за счет конденсации на подложку вещества из плазменных потоков, генерируемых на катоде-мишени в катодном пятне вакуумной дуги сильноточного низковольтного разряда, образующегося в парах материала электрода. Существуют несколько названий данного 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.

Главными преимуществами вакуумно-дуговых систем создания покрытий является большая степень ионизации продуктов эрозии материала катода, это позволяет осуществлять электростатическое ускорение ионов плазмы и управлять плазменным потоком при помощи магнитного поля. Помимо этого,

данные установки наиболее пригодны для реактивных методов нанесения покрытий, обладающих высокой твердостью и стойкостью к истиранию.

1.5.6 Покрытия получаемые методом HiPIMS

В процессе высокомоощного распыления в потоке вещества находится большая доля ионизированных атомов (порядка 60%) [1, 2]. Это обеспечивает возможность для использования их для предварительной подготовки поверхности подложек для нанесения разнообразных покрытий. Комбинированное травление поверхности подложек и ионная имплантация осуществляется при содержании в потоке вещества значительного количества ионизированных атомов. Зачастую это включает в себя травление поверхности подложек при помощи ионов распыляемого материала [3, 4], а также может использоваться в качестве метода осаждения слоёв (адгезионный слой) вещества, увеличивающих адгезионные характеристики при дальнейшем нанесении покрытий [2, 4].

Технология высокомоощного импульсного осаждения может применяться в качестве метода для высокоскоростного нанесения плёнок. Несмотря на существование исследований [5, 6] в которых говорится об уменьшении скорости создания покрытий при использовании HiPIMS (в сравнении со стандартным магнетроном на постоянном токе), данная технология показывает хорошие результаты за счёт создания покрытий с определенными свойствами и высокой адгезией.

Одна из самых основных областей использования высокомоощного метода нанесения покрытий связана с созданием износостойких и антикоррозийных пленок. HiPIMS технология является современным механизмом производства высококачественных функциональных покрытий, работающих при повышенных температурах, обладающих более низкими коэффициентами трения и большей коррозионной стойкостью, а также хорошей адгезией сравнимой с дуговым методом нанесения покрытий. Однако существует ещё

одно преимущество: отсутствие капельной фазы в потоке вещества, что положительно влияет на качество структур. Вдобавок технология высокоомощного распыления относительно дугового метода обладает повышенной степенью контроля технологических параметров.

1.5.7 Вакуумно-дуговой разряд

Отличительной особенностью данного вида разряда является то, что для его существования нет необходимости в рабочем газе. Данный разряд существует в вакууме и продуктах эрозии одного из электродов, в частности катода для катодной формы дуги. Для вакуумной дуги характерно низкое напряжение горения разряда и большая плотность тока плазмы около поверхности катода.

Генератором плазмы в вакуумно-дуговом разряде является ярко светящееся катодное пятно на поверхности катода, в нем сконцентрирована большая часть энергии разряда и протекают основные процессы: испарение вещества катода, ионизация, преобразование в плазму и ускорение ионов. Катодные пятна постоянно движутся, однако данное перемещение вызвано погасанием одних пятен и зарождением новых в непосредственной близости от старых.

Катодное пятно обладает внутренней структурой, оно включает в себя отдельные ячейки. Плотность тока составляет около 10^7 А/см². Каждое отдельное элементарное катодное пятно переносит определенный ток, по мере увеличения тока дуги увеличивается число катодных пятен.

Установлен минимальный пороговый ток существования дугового разряда I , который в свою очередь зависит от тока, приходящегося на одно катодное пятно.

$$I \approx i_0 N_{\text{кп}} \quad (5)$$

$$i_0 \approx T_{\text{кип}} \sqrt{\chi} \quad (6)$$

где $T_{кип}$ – температура кипения материала катода, χ – теплопроводность.

1.6 Конструкции вакуумно-дуговых распылительных устройств

К достоинствам вакуумно-дуговых систем нанесения покрытий относятся: высокая степень ионизации продуктов эрозии вещества катода, что позволяет осуществлять электростатическое ускорение ионов плазмы, а также возможность управлять плазменным потоком при помощи магнитного поля.

На рис. 11. приводится схема вакуумно-дугового распылительного устройства. Расходуемый катод 2 подключен к отрицательному выводу источника питания 3, в качестве анода выступает корпус вакуумной камеры 1. Для инициации разряда на поджигающий электрод 4 подается маломощный импульс поджига, в результате которого на боковой поверхности катода образуется катодное пятно, которое магнитным полем магнитной системы 5 переводится на рабочую поверхность.

Вследствие условия минимального порогового тока для существования дугового разряда и его зависимости от термических параметров материала катода, одной из основных проблем данного метода является ограниченная возможность распыления тугоплавких материалов. Также для материалов с высокими значениями теплопроводности и температуры кипения характерна нестабильность горения дуги, и вызванный затуханием дуги риск перенапряжения и порчи оборудования. На данный момент работы в направлении защиты от перенапряжения являются наиболее приоритетными.

Помимо проблем с распылением тугоплавких материалов к недостаткам вакуумно-дугового метода нанесения покрытий также относят присутствие капельной фазы в наносимом покрытии.

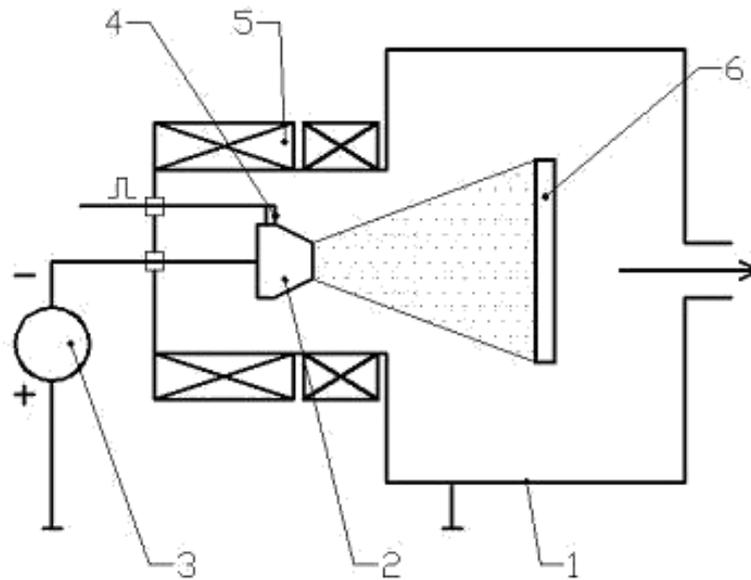


Рис. 11 Схема вакуумно-дугового распылительного устройства: 1 – корпус вакуумной камеры, 2 – расходуемый катод, 3 – источник питания, 4 – поджигающий электрод, 5 – магнитная система, 6 – подложка

1.7 Термостойкость (понятия и основные подходы к ее повышению)

Термостойкость, термическая стойкость — свойство материалов противостоять, не разрушаясь, напряжениям, вызванным изменением температуры.

Термостойкость определяется на основании многих влияющих на неё факторов, в том числе

- коэффициента термического расширения материала
- теплопроводности материала
- упругих свойств материала
- формы и размеров изделия.

Термостойкость может оцениваться

- числом циклов нагрева и охлаждения до частичного или полного разрушения
- температурным градиентом, при котором появляются трещины.

К наиболее общим и распространенным методам повышения термической устойчивости относят:

1. Холодная пластическая деформация (наклеп). Упрочняет металл. При этом необходимо чтобы рабочая температура была ниже чем температура рекристаллизации, в связи с тем, что рекристаллизация снимает наклеп.

2. Легирование с образованием твердого раствора. Также упрочняет металл, рабочая температура также должна быть ниже температуры рекристаллизации. При легировании в основном используют элементы, повышающие температуру плавления металла, а, соответственно, и температуру рекристаллизации.

3. Дисперсионное твердение. Сталь легирует таким образом, что формируются избыточные фазы (карбиды, нитриды, интерметаллиды и т.п.), после чего производится термообработка - закалка и последующий высокий отпуск. После литья избыточные фазы выделяются в грубодисперсной форме, то есть крупные по размеру, и эффект упрочнения является невысоким. В случае закалки все избыточные фазы растворяются в аустените, и при последующем высоком отпуске вновь выделяются, но уже в мелкодисперсном виде, и эффект упрочнения будет наибольшим.

4. Упрочнение, вызванное укрупнением зерна. Более крупные зерна, приводят к наибольшей жаропрочности. Это объясняется тем, что по границам зёрен концентрируются дефекты кристаллического строения, которые при низких температурах приводят к упрочнению металла, однако при повышенных - облегчают диффузию атомов и за счет этого уменьшают жаропрочность.

В отношении покрытий наиболее активно применяют создание многослойных пленок и легирование с образованием твердого раствора.

1.8 Постановка задач исследования

В данной работе обозначены следующие цели и задачи:

Целью настоящей работы является, получение покрытия на основе TiB_2 исследование физико-механических характеристик такого покрытия и определение возможных путей для повышения его термической стойкости.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

1. Составление литературного обзора по теме исследования;
2. Подбор технологических режимов нанесения слоя TiB_2 ;
3. Получение тестовых образцов;
4. Исследование физико-механических свойств получаемых пленочных систем на поверхности образцов;
 - Измерить твердость полученных слоев;
 - Измерить толщину полученных слоев;
 - Испытать адгезионную стойкость полученных слоев;
5. По результатам экспериментальных данных (по физико-механическим характеристикам покрытий) проанализировать эффективность применения композиционного покрытия.

Глава 2 Материал и методика исследования

2.1 Материал исследования

Тестовые образцы покрытий получали на экспериментальной установке, оснащенной магнетронным источником с катодом из диборида титана на медном основании, импульсным источником металлической плазмы с катодами из гафния и титана и ионным газовым источником. На рисунке 12 приведен внешний вид подколпачных устройств этой установки

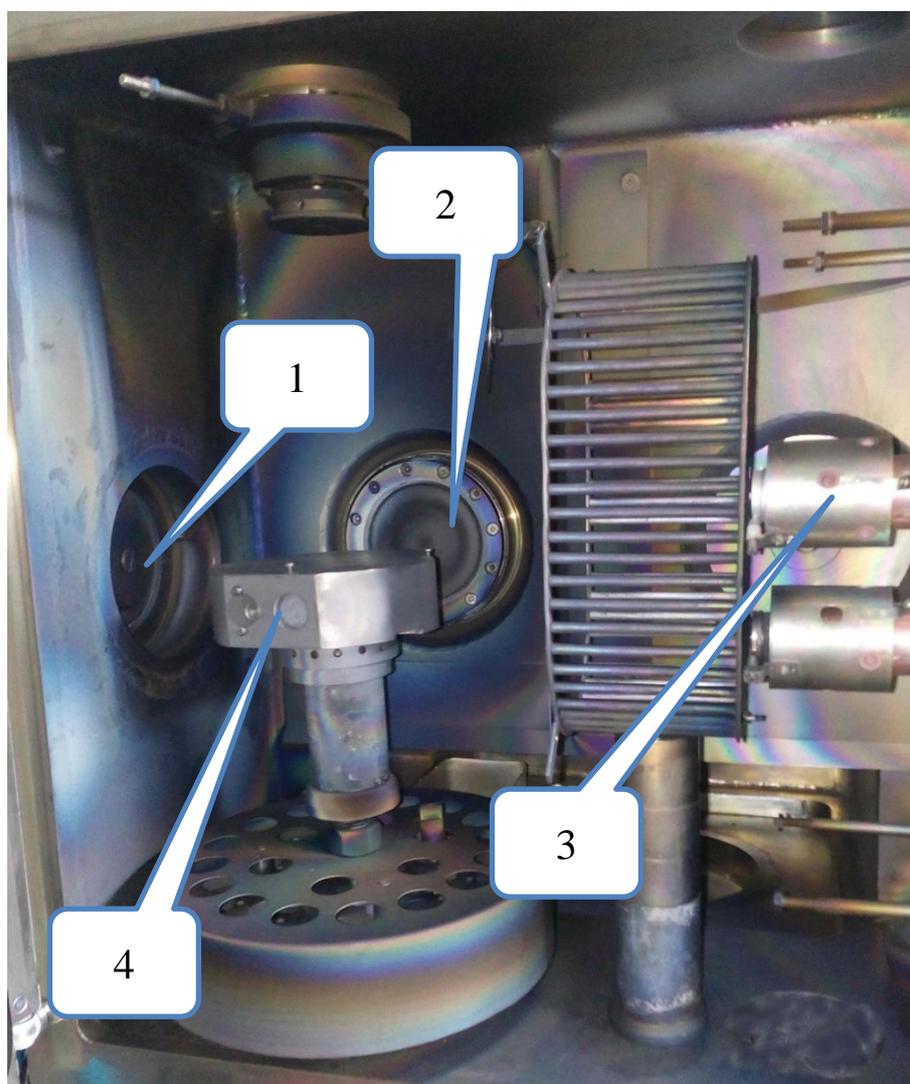


Рис. 12 Размещение основных устройств в вакуумной камере. 1 – ионный источник; 2 – магнетронный источник с катодом из диборида титана; 3 -

импульсный вакуумно-дуговой источник плазмы; 4 – устройство для закрепления образцов.

Исследовали образцы с покрытиями:

1. Диборид титана, маркировка TiB₂ 60618
2. Диборид титана с подслоем нитрида гафния, маркировка HfN-TiB₂ 40718
3. Слои диборида титана и нитрида гафния, маркировка HfN-TiB₂-HfN слои 50718
4. Слои диборида титана и нитрида титана, маркировка TiN-TiB₂-TiN слои 120718
5. Подслой HfN, полученный импульсным вакуумно-дуговым методом маркировка HfN 250718 (10 мин.)
6. Подслой TiN, полученный импульсным вакуумно-дуговым методом (10 мин.)

Режимы нанесения покрытий:

1. Все образцы проходили ионную очистку ионами аргона при напряжении разряда 2000 В и токе разряда 80 мА в течении 15 мин. с вращением. Давление аргона $4,5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.
2. Подслой нитрида гафния или нитрида титана наносили импульсным источником ($U=300$ В; $C=2200$ мкF; $f=5$ Hz; $t=180$ с; $P_N=1 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.). Предварительно наносили подслои гафния или титана в теч. 2 мин.
3. Диборид титана наносили в течение 10 мин. при частоте 1 кГц, длительности 200 мкс для исключения микродуг ($U=510$ В; $I=0,96$ А; $P_{Ar}=4,5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.)
4. После этого уменьшали частоту до 200 Гц и наносили слои в течение 10 мин.
5. Прослойки гафния или титана наносили в течение 2 мин.

2.2 Методика измерения микротвёрдости по Виккерсу

Для исследования микротвердости тонких покрытий наиболее часто применяются методы измерения твердости по Виккерсу. В ходе испытания на твердость по методу Виккерса в поверхность образца вдавливаются в течение определенного времени алмазная четырехгранная пирамида с углом при вершине $\alpha = 136^\circ$ (Время выдержки 10 секунд)

После прекращения нагружения, замеряются диагонали отпечатка d_1 и d_2 . По диагоналям отпечатка пирамиды d_1 и d_2 и углу α при вершине пирамиды определяется площадь поверхности отпечатка. Твердость по Виккерсу HV , вычисляется как соотношение нагрузки P к площади поверхности отпечатка M

$$HV = \frac{P}{M} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,858 \frac{P}{d^2} \quad (7)$$

Где P - приложенная нагрузка.

Устройство для измерения микротвёрдости включает в себя механизм для вдавливания алмазной пирамиды под небольшой нагрузкой и металлографический микроскоп. В тестируемую поверхность внедряют алмазную пирамиду под нагрузкой $P < 5,00$ Н.

При исследовании тонких поверхностных слоев нагрузку необходимо подбирать таким образом, чтобы глубина отпечатка не выходила за пределы толщины поверхностного слоя, а сам отпечаток должен быть достаточно четким. Твердость по Виккерсу исследуют на образцах с тщательно отшлифованной и отполированной поверхностью. Толщина образца должна составлять как минимум полторы диагонали отпечатка.

Расстояние между центром отпечатка и краем образца или краем соседнего отпечатка подбирают не менее $2,5d$. Произведено 5 вдавливаний на каждом образце в самой проработанной области (центре).

2.3 Определение адгезионных свойств

При определении адгезионной прочности покрытия к подложке зачастую используется метод склерометрического (царапания) испытания. Данный метод основывается на непрерывном нагружении материала, вплоть до его деформирования в упругой и упругопластической областях до предельного состояния и последующего разрушения путем горизонтального перемещения индентора, предварительно внедренного на определенную глубину. Метод позволяет менять нагрузку на индентор и управлять скоростью склерометрирования (царапания). При перемещении индентора с заданной скоростью и при постоянной, ступенчато или непрерывно возрастающей нагрузке, происходит запись показаний датчиков: силы нагружения, интенсивности акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения и глубины царапины. Момент адгезионного разрушения напыленного слоя фиксируется после испытаний визуально при помощи оптического микроскопа, оснащенного цифровой камерой, а также по анализу формы кривых «свойство-нагрузка», по отклонению одного из пяти параметров: акустическая эмиссия, сила трения, коэффициент трения, глубина проникновения индентора и остаточная глубина царапины. Таким образом, определяется наименьшая критическая нагрузка (L_c) приводящая к разрушению покрытия.

В данном случае при исследовании покрытий с целью определения их адгезионной прочности и стойкости к царапанию используется скретч-тестер REVETEST компании CSM Instruments, устройство которого приводится на рисунке 13. Для определения адгезионной прочности покрытия на поверхность алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносятся царапины при постоянно увеличиваемой нагрузке по схеме, изображенной на рисунке 14, и фиксируются такие физических параметры как акустическая эмиссия, сила трения, коэффициент трения, глубина проникновения индентора и остаточная глубина царапины.

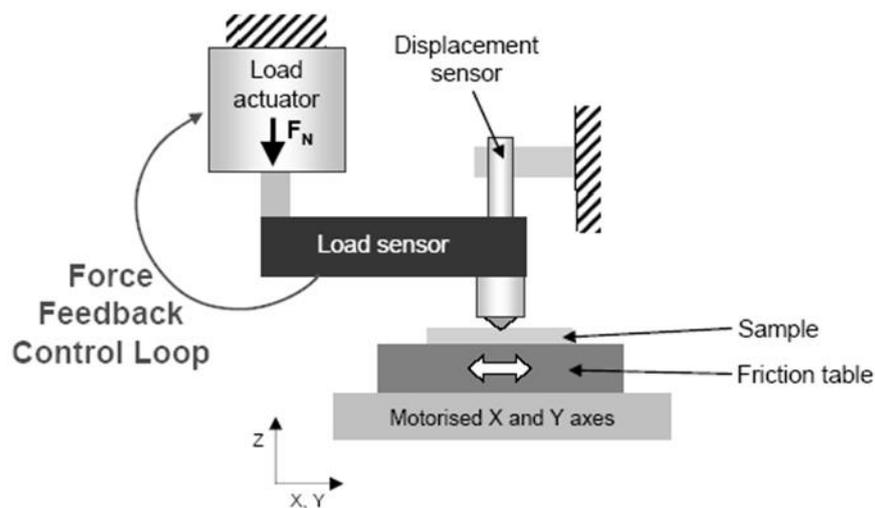


Рис. 13 Схема скретч-тестера «REVETEST»

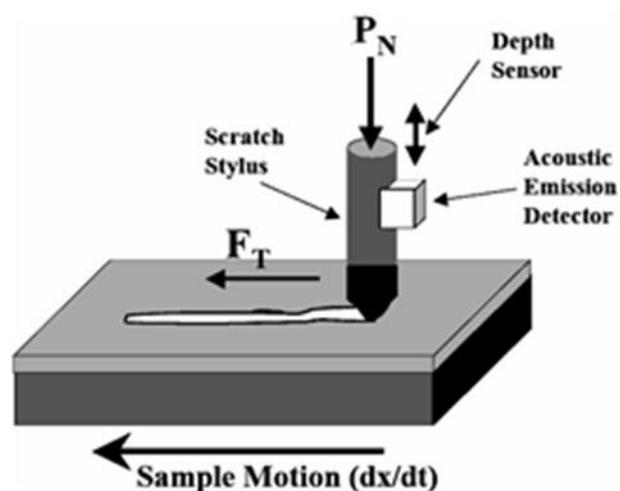


Рис. 14 Схема испытания на приборе.

Момент адгезионного разрушения слоя определяется после испытаний визуально при помощи оптического микроскопа, оснащенного цифровой камерой, а также по отклонению значения акустической эмиссии и коэффициента трения. В ходе испытаний определяется минимальная критическая нагрузка L_c , которая приводит к разрушению покрытия. Совокупность разнообразных параметров, регистрируемых в ходе испытаний,

приводит к увеличению достоверности методики и точности определения критической нагрузки.

2.4 Определение толщины покрытия методом шарового шлифа

Метод заключается в том, что шлифовальником сферической формы с использованием абразивной суспензии в испытуемом образце создается сферическая лунка. Для образования сферического шлифа в качестве рабочего инструмента применяют металлический шар диаметром $30 \div 150$ мм. Также для улучшения визуальной оценки специальными растворами контрастируют окраску измеряемых слоев или выявляют границу раздела измеряемый слой - смежный слой (подложка). Затем при помощи микроскопа определяется толщина слоя. Измеряется диаметр лунки D_1 и диаметр вписанной концентрической окружности D_2 , соответствующей границе раздела контролируемого слоя с последующим слоем.

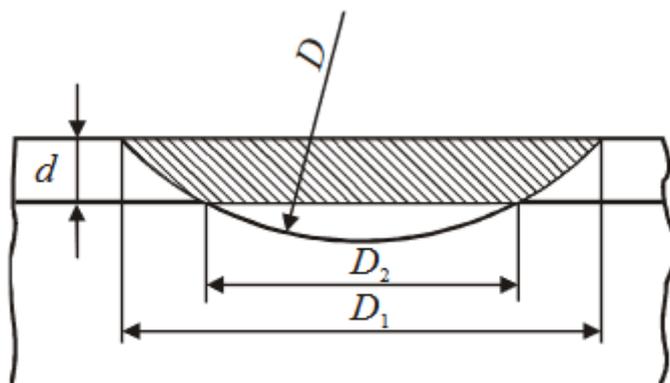


Рис. 15 Сферический шлиф пластины

При известном диаметре шара толщина контролируемого слоя вычисляется как:

$$d = (D_1^2 - D_2^2) / 4D \quad (8)$$

На практике часто используются таблицы, позволяющие по измеренному значению D_2 найти соответствующее значение d (при постоянных D и D_1). Погрешность метода зависит от толщины измеряемого слоя. Для уменьшения результирующей погрешности измерения должны выполняться следующие условия:

- Необходимо, чтобы устройства для изготовления шлифа позволяли получать зеркальную поверхность шлифа, четкую границу выхода шлифа на поверхность структуры, минимальную глубину перешлифовки слоя, т.е. отношение толщины слоя к глубине лунки должно стремиться к единице.

- Окрашивающие составы должны обеспечивать контрастное окрашивание слоя и подложки.

- Необходима достаточно высокая разрешающая способность оптического оборудования, применяемого для измерения длины хорды.

К недостаткам описываемого метода относят его разрушающий характер и довольно высокую длительность (порядка 3 мин) единичного измерения.

Глава 3 Результаты исследований и их обсуждение

3.1 Результаты исследований покрытий диборида титана и диборида титана с прослойками нитрида гафния и нитрида титана в исходном состоянии и после отжига при температуре 500 °С

На рисунке 16 приводятся результаты исследования микротвердости покрытий по Виккерсу в зависимости от нагрузки на индентор покрытий в их исходном состоянии без отжига.

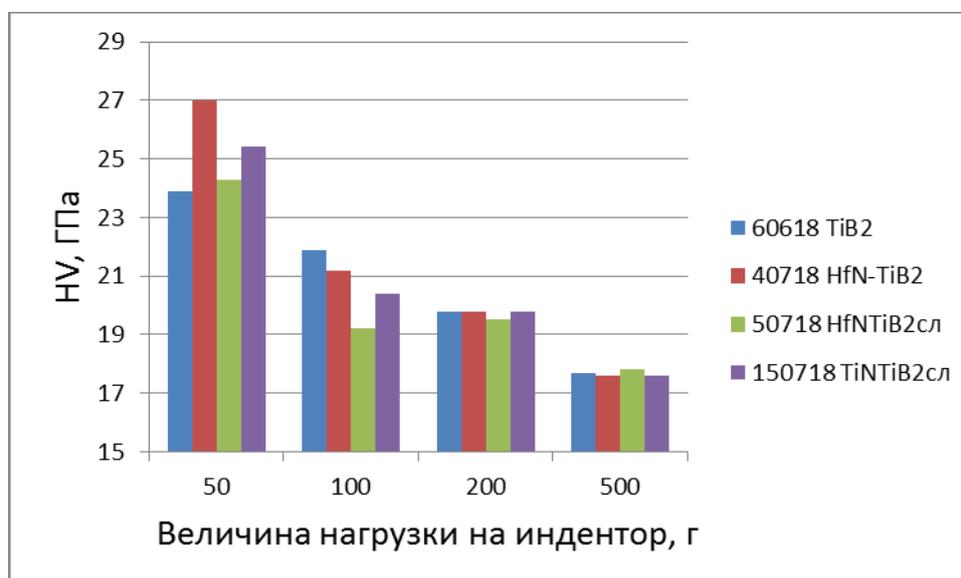


Рис. 16 Результаты измерений микротвердости покрытий по Виккерсу в зависимости от нагрузки на индентор.

Исходя из приводимых данных, можно отметить достаточно близкое значение микротвердости для всех покрытий, особенно в области больших значений нагрузки. Однако с ростом нагрузки наблюдается существенное снижение микротвердости у всех образцов. Данный факт является следствием проявления, так называемого размерного эффекта при индентировании. Суть данного явления, которое называют еще масштабным эффектом микротвердости, состоит в увеличении значений твердости материала в области

малых глубин внедрения, особенно при $h < 1$ мкм, при уменьшении силы вдавливания. В случае определения твердости тонких покрытий характерен механизм, связанный с так называемым поверхностным эффектом, зависящим от изменения характеристик тонкого поверхностного слоя по сравнению с остальным объемом материала. Так как напыленный слой, является более твердым, чем объем материала, при увеличении силы вдавливания и глубины внедрения наблюдается градиент показателя твердости. Соответственно при большей глубине проникновения индентора в испытуемый образец, показатели твердости начинают снижаться.

Для испытаний термической устойчивости покрытий производился отжиг покрытий в муфельной печи при температуре 500 °С в течении 20 мин. Выход на режим – 300 мин.

На рисунке 17 приведены результаты сравнения измерений микротвердости покрытий при нагрузке 50 г до и после отжига.

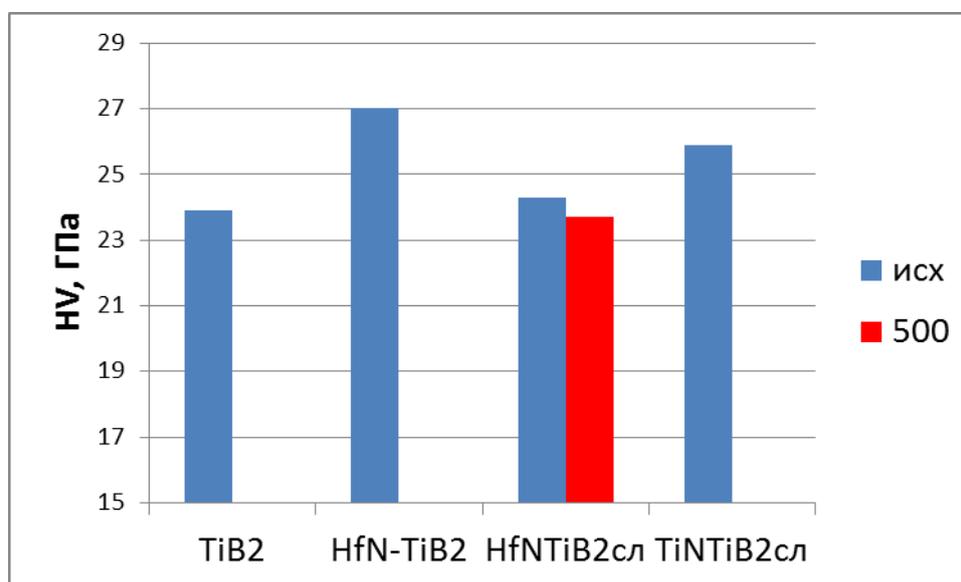


Рис. 17 - Результаты измерений микротвердости покрытий при нагрузке 50 г до и после отжига.

Только покрытие на основе диборида титана с прослойками нитрида гафния выдержало испытание, практически не потеряв твердость. Остальные

пленки после отжига отслоились от подложки, в связи, с чем дальнейшие их испытания не представляются возможным.

На рисунке 18 показан вид отпечатка на покрытии диборида титана после отжига при температуре 500 °С.

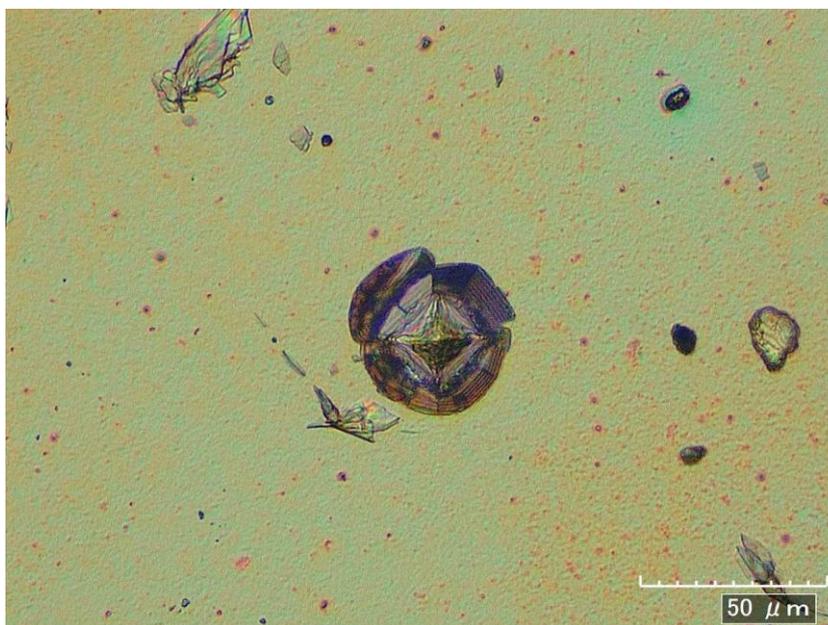


Рис. 18 Вид отпечатка на покрытии диборида титана после отжига при температуре 500°С.

На рисунке 19 приведен шаровой шлиф слоеного покрытия диборида титана с прослойками нитрида гафния. Общая толщина покрытия составила 1,6 мкм.

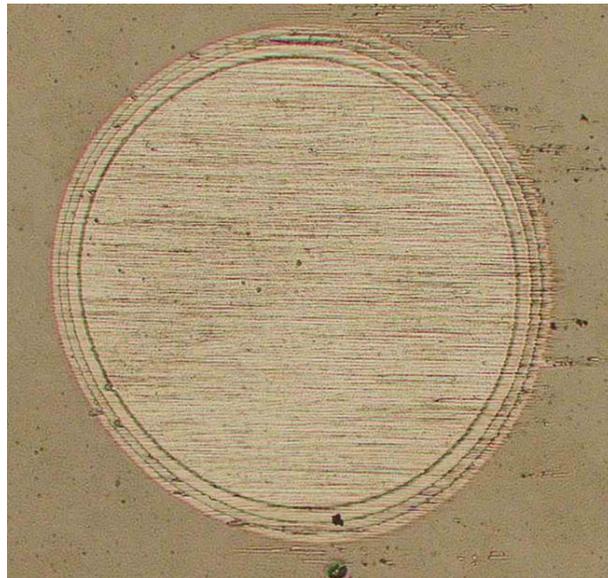
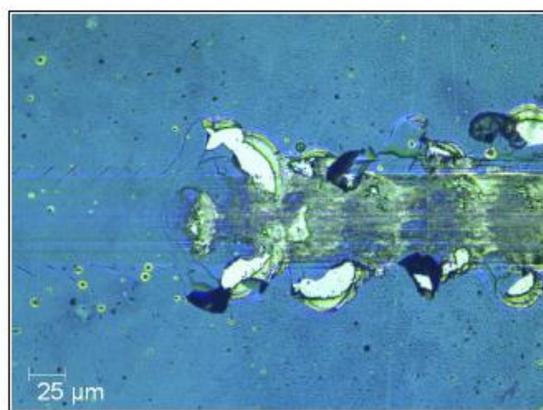
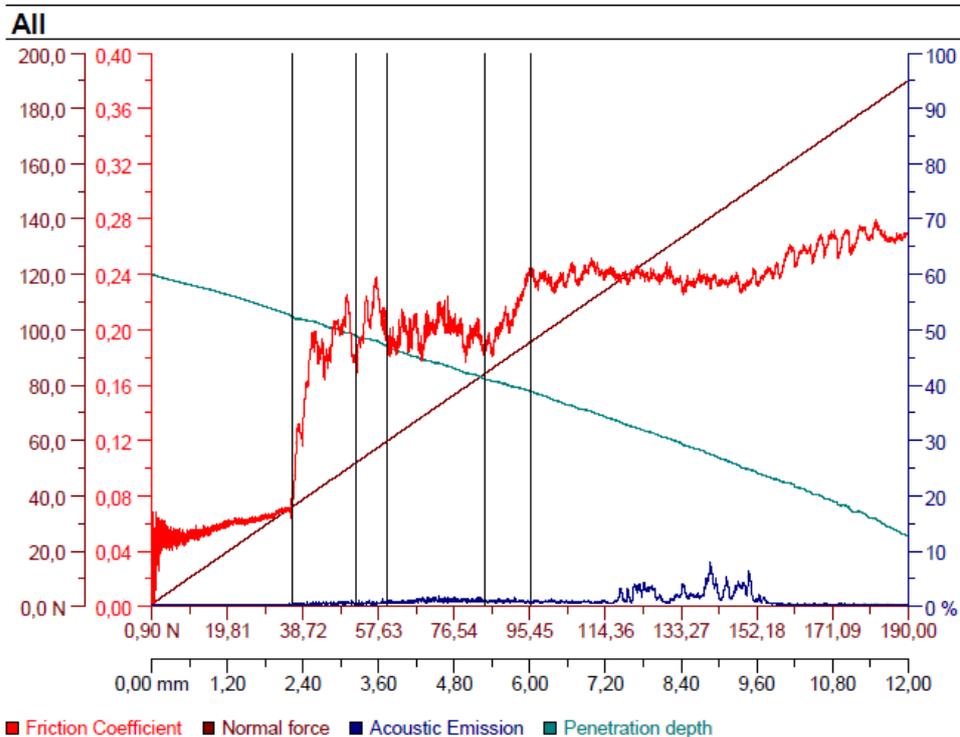


Рис. 19 Шаровой шлиф слоеного покрытия диборида титана с прослойками нитрида гафния.

На рисунке 20 приведены результаты исследований адгезии слоев диборида титана и нитрида гафния, (маркировка HfN-TiB₂-HfN слои 50718) после отжига при температуре 500 °С.

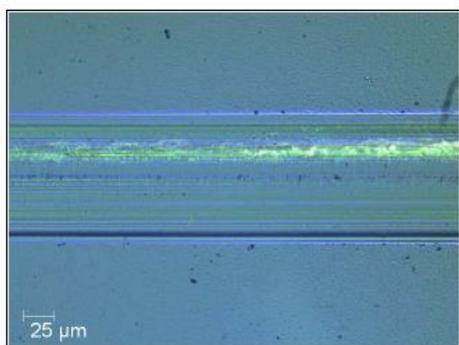
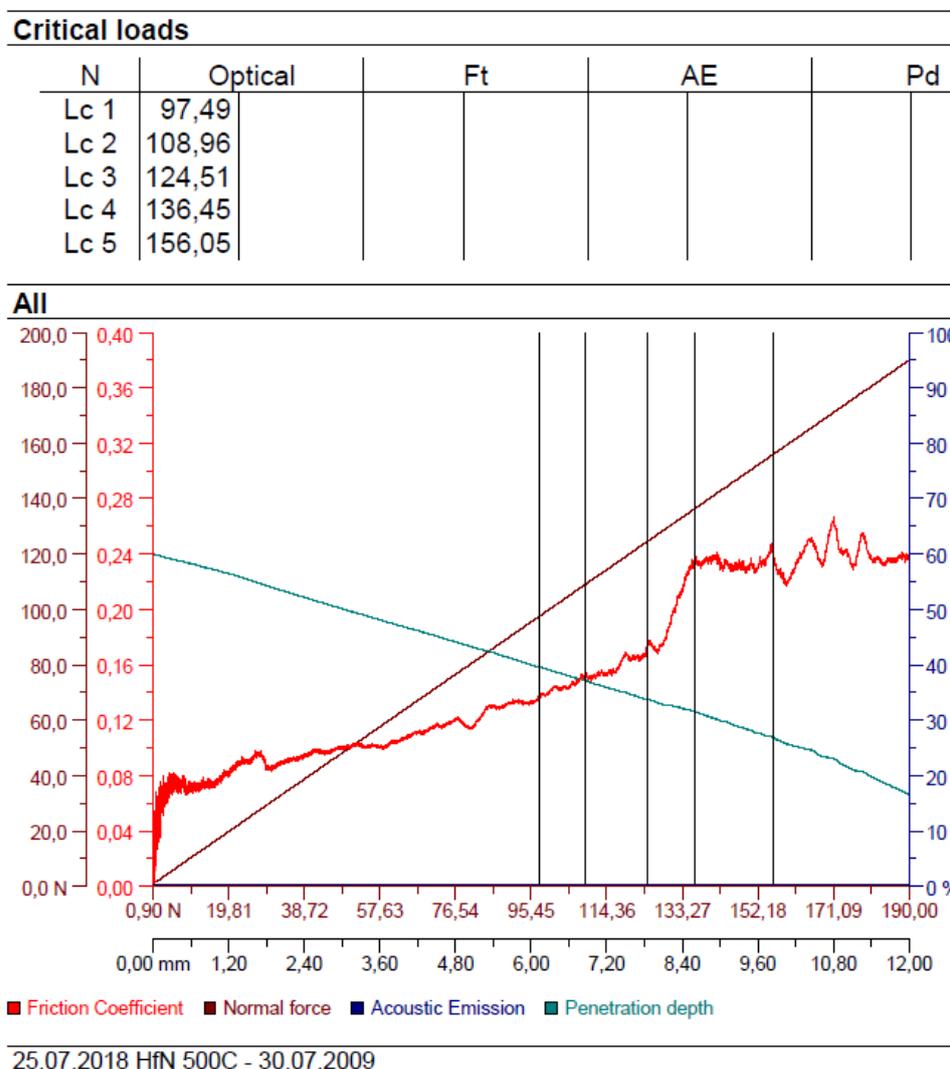
| Critical loads | | | | | | | |
|----------------|---------|--|----|--|----|--|----|
| N | Optical | | Ft | | AE | | Pd |
| Lc 1 | 36,04 | | | | | | |
| Lc 2 | 51,82 | | | | | | |
| Lc 3 | 59,71 | | | | | | |
| Lc 4 | 84,1 | | | | | | |
| Lc 5 | 95,57 | | | | | | |



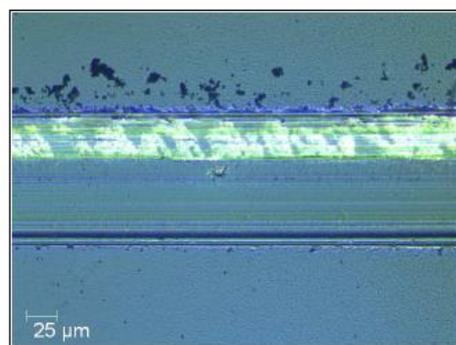
3.

Рис. 20 Результаты исследований адгезии слоев диборида титана и нитрида гафния, (маркировка HfN-TiB₂-HfN слои 50718) после отжига при температуре 500 °C.

На рисунке 21 приводятся результаты исследований адгезии подслоя нитрида гафния, (маркировка HfN 250718) после отжига при температуре 500 °С.



3.



4.

Рис. 21 Результаты исследований адгезии подслоя нитрида гафния, (маркировка HfN 250718) после отжига при температуре 500 °С.

На рисунке 22 приведены результаты измерений микротвердости покрытия HfN после отжига при температуре 500 °С.

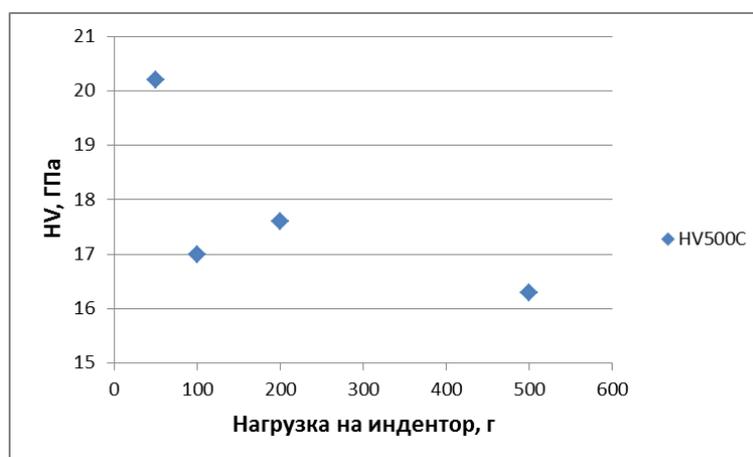


Рис. 22 Результаты измерений микротвердости покрытия HfN после отжига при температуре 500 °С.

Заметно, что, несмотря на существенно большую адгезию данного покрытия, оно характеризуется более низким значением микротвердости, поэтому его применение без дополнительных слоев TiB_2 нецелесообразно.

Дополнительно были проведены исследования покрытия диборида титана с поверхностным слоем, полученным при напуске азота (TiB_2 -TiBN маркировка 270718) в исходном состоянии и после отжига при температуре 500 °С. На рисунке 23 приведен шар-шлиф этого покрытия. Покрытие состоит из трех слоев: первый слой TiB_2 , полученное при частоте 1,0 кГц и длительности импульса 200 мкс (1), второй слой - при частоте 200 Гц и длительности импульса 200 мкс (2) и третий слой - при частоте 200 Гц, длительности импульса 200 мкс и напуске азота (3).



Рис. 23 Покрытие TiB_2 с поверхностным слоем $Ti:B:N$ в исходном состоянии.

Установлено, что напуск азота приводит к существенному уменьшению толщины покрытия до 1,0 мкм (уменьшается толщина слоя $Ti:B:N$), при этом твердость в исходном состоянии не превышает 18 ГПа. После отжига покрытие легко царапается. Таким образом, данный образец также не является привлекательным с точки зрения эксплуатационных свойств.

3.2 Результаты исследований композиционных покрытий на основе диборида титана и гафния

Результаты исследований многослойного покрытия на основе слоев диборида титана и тонких прослоек гафния (№80818 TiB_2Hf) приводятся на рисунке 24.

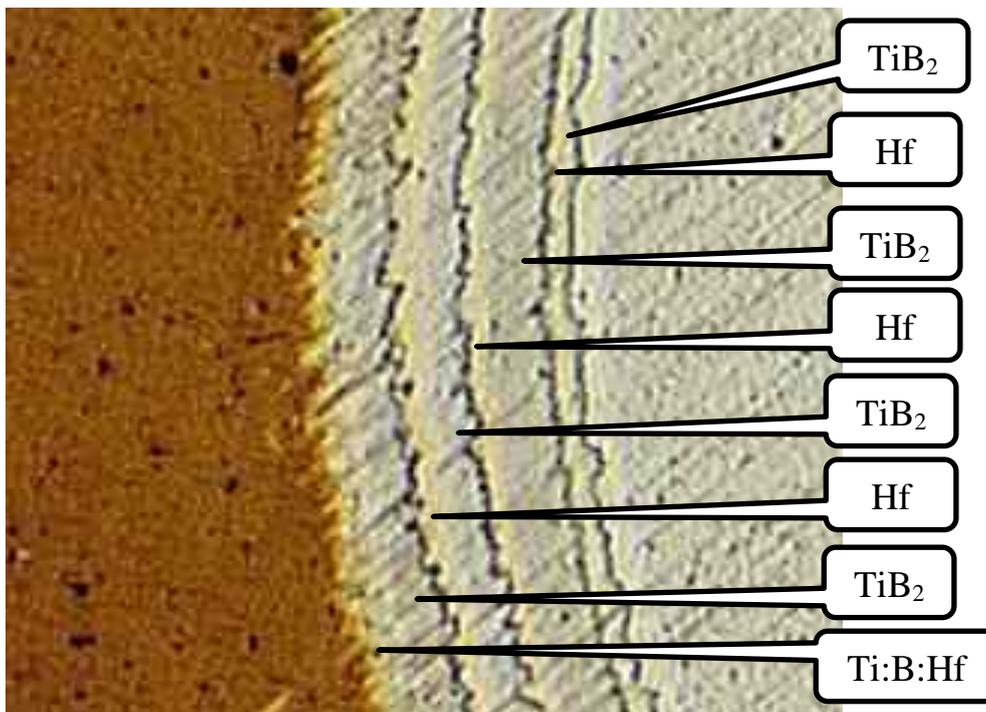


Рис. 24 Шаровой шлиф покрытия на основе слоев диборида титана и тонких прослоек гафния (№80818 TiB₂Hf) после отжига при температуре 500 °С (толщина 2,0 мкм).

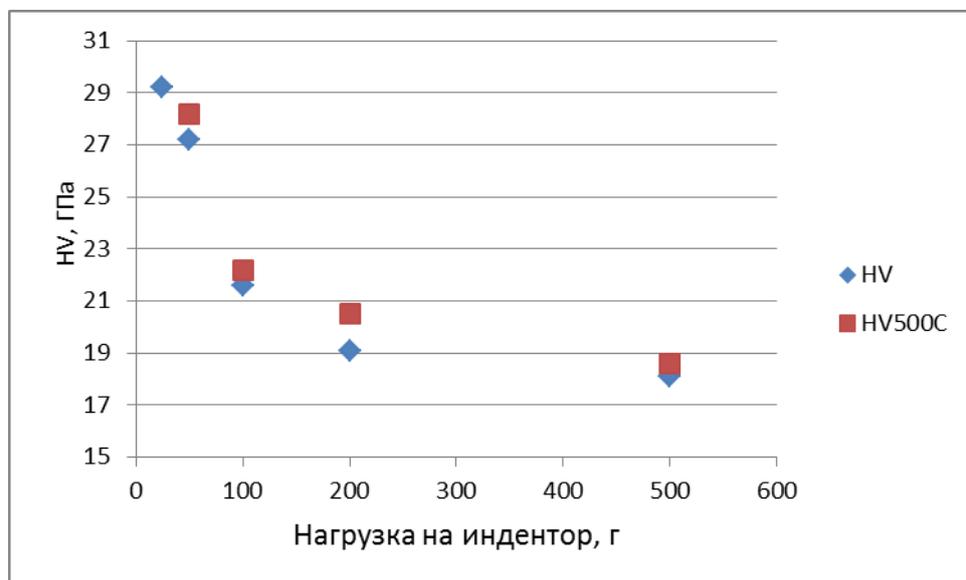
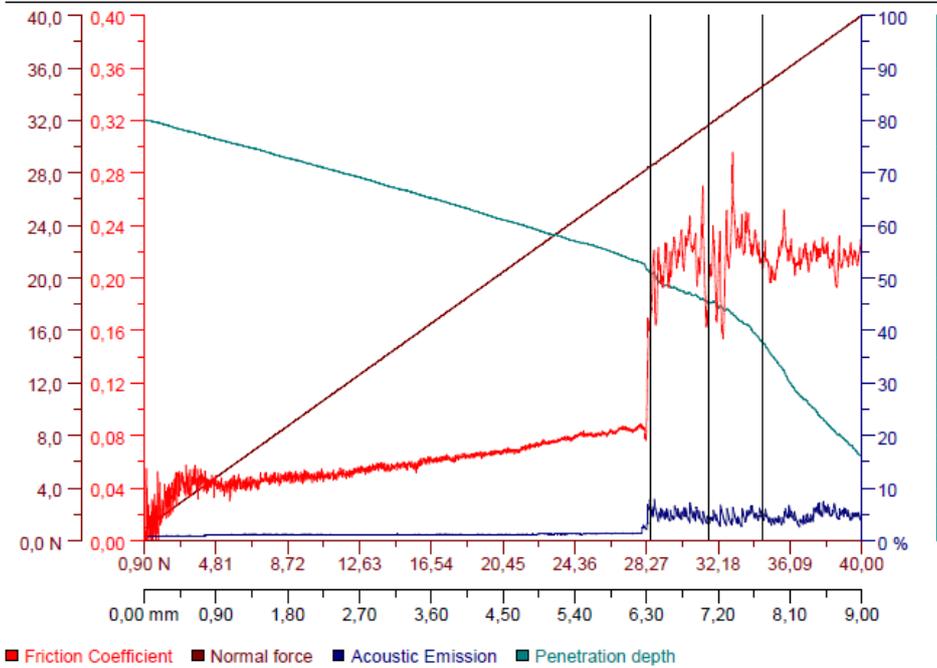


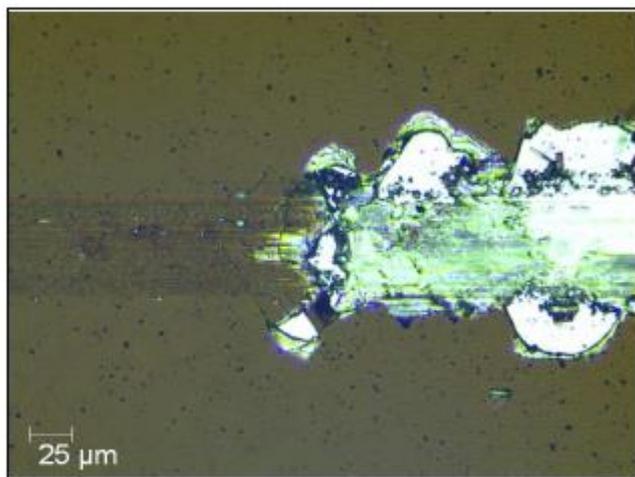
Рис. 25 Результаты измерений микротвердости образца №80818 TiB₂Hf до и после отжига при температуре 500°C.

Critical loads

| N | Optical | Ft | AE | Pd |
|------|---------|----|----|----|
| Lc 1 | 28,48 | | | |
| Lc 2 | 31,66 | | | |
| Lc 3 | 34,59 | | | |
| Lc 4 | | | | |
| Lc 5 | | | | |

All

08.08.2018 TiB₂Hf 500C - 14.08.2009



3.

Рис. 26 Результаты исследований адгезии образца №80818 TiB₂Hf после отжига при температуре 500°C.

Результаты испытаний данного покрытия близки к характеристикам покрытия HfN-TiB_2 . Однако отмечается чуть большее значение микротвердости и более низкая адгезия.

3.3 Результаты исследований свойств композиционного покрытия на основе диборида титана и гафния

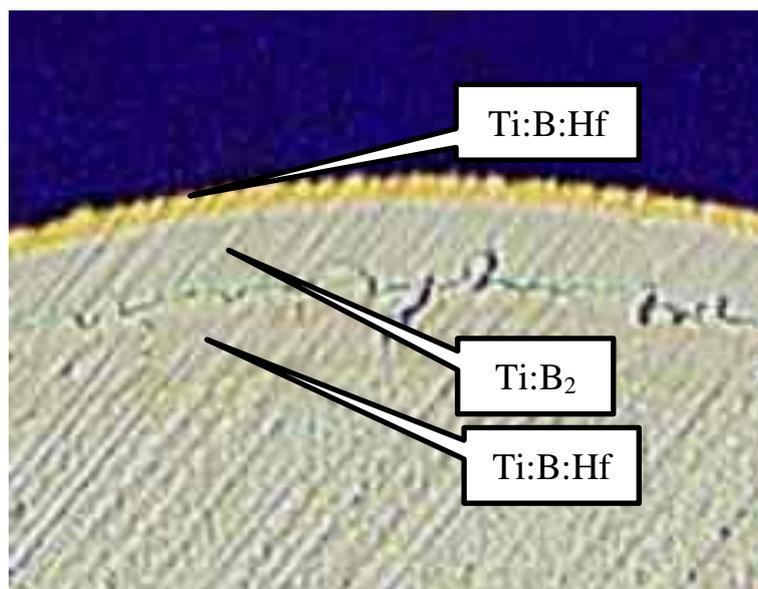
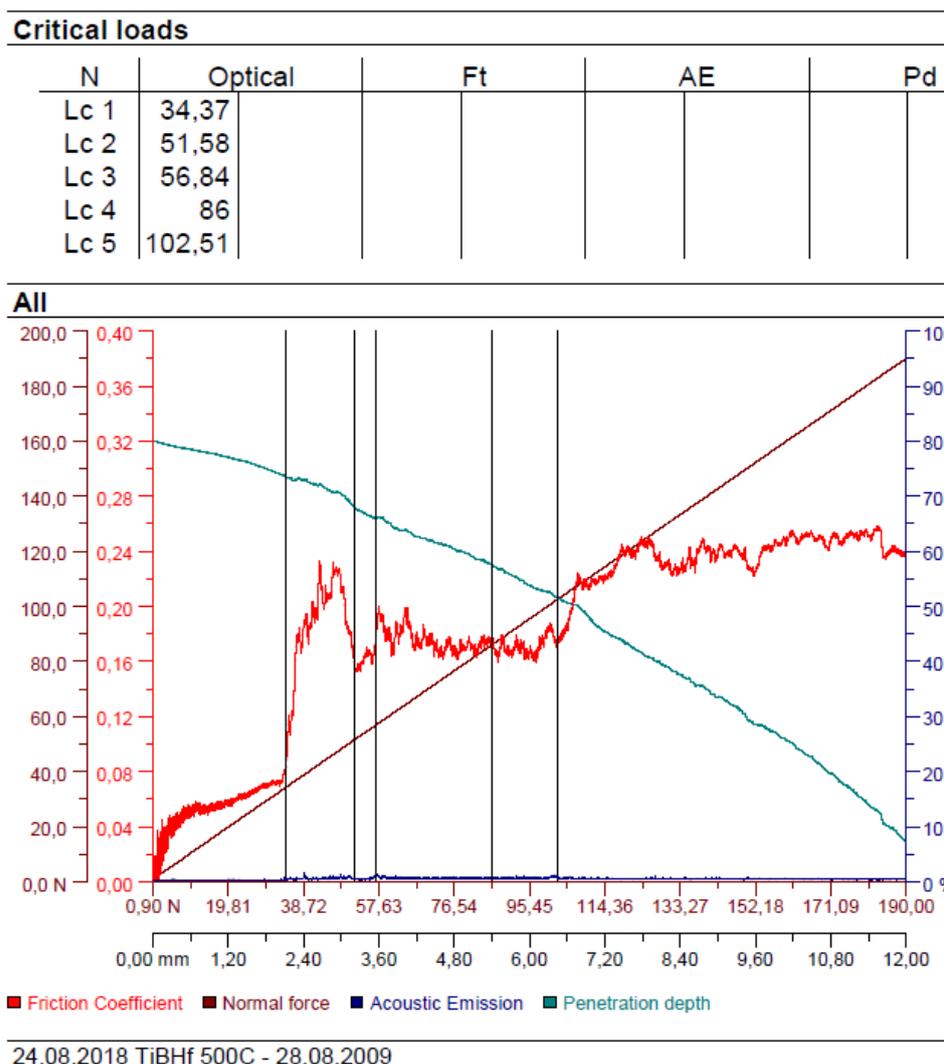
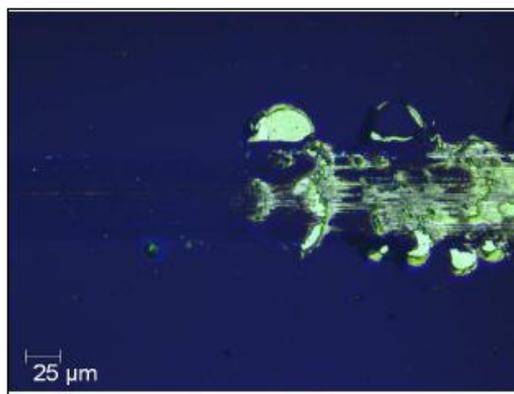


Рис. 27 Шаровой шлиф композиционного покрытия на основе диборида титана и гафния (образец №240818) после отжига при температуре 500°C (толщина 1,4 мкм).



Рис. 28 Результаты измерений микротвёрдости композиционного покрытия на основе диборида титана и гафния (образец №240818) после отжига при температуре 500°C.





3.

Рис. 29 Результаты исследований адгезионных характеристик композиционного покрытия на основе диборида титана и гафния (образец №240818) после отжига при температуре 500°C.

3.4 Анализ результатов исследований

Подводя итог стоит отметить следующие факты:

1. Подтвержден эффект снижения микротвердости и адгезионных свойств покрытия диборида титана, полученного методом HiPIMS.
2. Установлено, что подслои или прослойки нитрида титана не приводят к повышению термостойкости покрытия диборида титана
3. Установлено, что добавление азота при распылении диборида титана методом HiPIMS не приводит к повышению его термостойкости, но резко уменьшает скорость распыления.
4. Получены два вида покрытий на основе диборида титана с добавками гафния (слоеное и композиционное), которые обладают более высокой термостойкостью.
5. Дополнительно установлено, что нитрид гафния обладает наилучшей термостойкостью.

Учитывая, что распыление гафния проводилось импульсным вакуумно-дуговым методом, предлагается дополнительно проверить эффект повышения термостойкости при использовании HiPIMS – метода и составного катода на основе диборида титана и вставок гафния.

Глава 4 Анализ вредных факторов производственной среды

4.1 Электрический ток

Поражение электрическим током происходит при контакте с электрической цепью, в которой имеются источники напряжения либо источники тока, которые могут вызвать протекание тока по попавшей под напряжение части тела. Протекание тока силой более 1 мА оказывается существенным для человека. Помимо этого, на установках высокого напряжения существует вероятность удара электрическим током без прикосновения к токоведущим элементам, в случае утечки тока или пробоя воздушного промежутка. Сила поражения током зависит от мощности разряда, времени воздействия, характера тока (постоянный или переменный), состояния человека - влажности рук и т. п., а также от места соприкосновения и пути прохождения тока по организму. Последствиями поражения электрическим током являются:

- В связи с высоким электрическим сопротивлением человеческих тканей происходит быстрый их нагрев, что может вызвать ожоги.
- Даже достаточно невысокие напряжения, около 110 - 230 В, при кратковременном контакте с грудной клеткой могут вызывать сбой в работе сердца (60 мА для переменного тока, 300 - 500 мА для постоянного).
- Поражение током может привести к сбою в работе нервной системы, например, беспорядочные сокращения мышц.

Главными мерами предотвращения поражения током являются: обеспечение недоступности токоведущих частей, находящихся под напряжением, для случайного прикосновения; устранение опасности поражения при образовании напряжения на корпусах, кожухах и других частях электрического оборудования, что достигается за счет применения двойной изоляции, защитного заземления, защитного отключения; организация безопасной эксплуатации электроустановок. Окружающая среда в частности влажность и температура воздуха, наличие заземленных металлических

конструкций и полов, токопроводящей пыли и др. дополнительно влияет на условия электробезопасности. Степень поражения электрическим током во многом зависит от плотности и площади контакта человека с токоведущими частями. Безопасность эксплуатации при нормальном режиме работы установок обеспечивается следующими защитными мерами:

- Использование изоляции;
- Обеспечение недоступности токопроводящих частей;
- Изоляция электрических частей от земли.

Рабочее помещение относится ко второй категории по степени опасности поражения электрическим током – помещения с повышенной опасностью, поскольку в помещении находится достаточно большое количество электрического оборудования.

4.2 Электромагнитное излучение на рабочем месте

Электромагнитное излучение в большей степени влияет на иммунную, нервную, эндокринную системы. В качестве средств индивидуальной защиты применяются специальная одежда, произведенная из металлизированной ткани, а также защитные очки. Лечебно-профилактические мероприятия производятся, прежде всего, с целью раннего выявления нарушений в состоянии здоровья работающих. Для этого предусмотрены периодические медосмотры лиц, работающих в условиях воздействия СВЧ - 1 раз в 12 месяцев, ВЧ - диапазона - 1 раз в 24 месяца. В лаборатории в диапазоне частот 10 - 30 кГц напряженность электрического и магнитного полей на рабочих местах персонала не должна превышать следующих ПДУ: 500 В/м и 50 А/м - при воздействии в течение полного рабочего дня; 1000 В/м и 100 А/м - при воздействии до 2-х часов за рабочий день. В диапазоне частот 30 - 60 кГц ПДУ напряженности электрического и магнитного полей в зависимости от времени воздействия. Предельно допустимый уровень электромагнитного излучения установлен в ГОСТ 12.1.006-84.

4.3 Давление

В лаборатории применяются сосуды и аппараты, работающие под высоким давлением. Они являются источником повышенной опасности для окружающих. Основная опасность заключается в возможном их разрушении под давлением газов и паров - так называемом физическом взрыве. Взрывозащита систем повышенного давления обеспечивается за счет организационно-технических мероприятий; разработки регламентов, норм и правил проведения технологических процессов; организацией инструктажа обслуживающего персонала; осуществлением контроля и надзора за соблюдением норм технологического режима, норм техники безопасности, пожарной безопасности и т.п. Помимо этого, оборудование повышенного давления оснащается системами взрывозащиты, подразумевающие: применение гидрозатворов, огнепреградителей; защиту аппаратов от разрушения при взрыве при помощи устройств аварийного сброса давления (предохранительные мембраны и клапаны).

4.4 Организационные защитные мероприятия

При поступлении на работу каждый сотрудник обязан пройти инструктаж по технике безопасности, что фиксируется в соответствующем журнале. Также каждому сотруднику необходимо ознакомиться с правилами оказания первой помощи при поражениях электрическим током, в помещении лаборатории имеется аптечка с необходимыми медикаментами. На стене размещается план эвакуации при пожаре.

Глава 5 Экономическое обоснование

В связи с интенсивным использованием труднообрабатываемых материалов в машиностроении, роль повышения свойств режущего инструмента, в частности модификация поверхности, становится все более

важным. В этой области наибольший интерес представляют композиционные покрытия, на основе TiB_2 . Полученный функциональный слой обладает рядом свойств, которые улучшают характеристики режущих пластин, что позволяет обрабатывать тугоплавкие материалы при высоких скоростях резания. В данной исследовательской работе получены результаты, которые позволяют говорить о применении в промышленности данного материала в качестве защитного покрытия. Потенциальными потребителями данной технологии являются машиностроительные предприятия, к примеру, инструментальные заводы, занимающиеся производством режущего инструмента, а также заводы, занимающиеся производством различных деталей для триботехнических систем, работающих в условиях повышенных нагрузок, температур или агрессивных сред.

На сегодняшний день для получения функционального покрытия на основе TiB_2 методом PVD существуют два наиболее распространенных способа нанесения это дуговое и магнетронное распыление.

Преимущества метода нанесения тонких пленок вакуумным электродуговым методом:

- Возможность регулирования скорости нанесения покрытия путем изменения силы тока дуги;
- Возможность управлять составом покрытия, используя одновременно несколько катодов или один многокомпонентный катод; высокая адгезия покрытий;
- Возможность получения тонких пленок металлов, вводя в камеру реакционный газ.

Преимущества магнетронного метода:

- Высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях и при небольших давлениях рабочего газа;
- Отсутствие перегрева подложки;
- Малая степень загрязнения пленок;

- Возможность получения равномерных по толщине пленок на большей площади подложек.
- Позволяет получать защитные покрытия без содержания в состав капельной фазы.

По итогам данного анализа по эффективности и экономичности преобладает метод импульсного магнетронного распыления. Преимущество заключается в следующем: низкий расход мишени; высокая производительность процесса при низких трудозатратах и ресурсоемкости; оптимизация энергоэкономических параметров процессов.

Выводы

В данной работе исследованы защитные покрытия на базе диборида титана, такие как диборид титана с подслоем нитрида гафния HfN-TiB₂, слои диборида титана и нитрида гафния HfN-TiB₂-HfN, слои диборида титана и нитрида титана TiN-TiB₂-TiN.

Предложены режимы нанесения данных функциональных покрытий вакуумно-дуговым методом $f=200$ Hz, $U=510$ V; $I=0,96$ A; $P_{Ar}=4,5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст. в течение 10 минут. Подслоем нитрида гафния или нитрида титана наносится импульсным источником $U=300$ V; $C=2200$ мкF; $f=5$ Hz; $P_N=1 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст. в течение 3 минут. Предварительно наносится подслоем гафния или титана в теч. 2 мин.

Изучена их термическая стойкость после отжига при 500 °C.

Резюмируя можно отметить следующие факты:

- Подтверждено снижение микротвердости и адгезионных свойств покрытия диборида титана.
- Установлено, что добавление нитрида титана не приводит к увеличению термостойкости покрытия диборида титана
- Установлено, что добавление азота при распылении диборида титана методом HiPIMS не приводит к повышению его термостойкости, но уменьшает скорость распыления и толщину покрытия.
- Покрытия на основе диборида титана с добавками гафния обладают наиболее высокой термостойкостью.
- Дополнительно установлено, что нитрид гафния обладает наилучшей термостойкостью.

Список литературы

1. N. Brenning, D. Lundin Alfvén's critical ionization velocity observed in high power impulse magnetron sputtering discharges // *Phys. Plasmas*. 2012, vol. (No) 19. P. 93505–93510.
2. J. Vlček, P. Kudláček, K. Burcalová, J. Musil / High-power pulsed sputtering using a magnetron with enhanced plasma confinement // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2007, vol. (No) 25. P. 42–47.
3. Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel / M. Lattemann, A.P. Ehasarian, J. Bohlmark et al. // *Surface & Coatings Technology*. 2006, vol. (No) 200. P. 6495–6499.
4. Recent advances in Modulated Pulsed Power Magnetron sputtering for surface engineering / J. Lin, W. D. Sproul, J. J. Moore et al. // *JOM*. 2011, vol. (No) 63. P. 48–58.
5. The physical reason for the apparently low deposition rate during high-power pulsed magnetron sputtering / J. Emmerlich, S. Mraz, R. Snyders et al. // *Vacuum*. 2008, vol. (No) 82. P. 867–870.
6. On the film density using high power impulse magnetron sputtering / M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen et al. // *Surface & Coatings Technology*. 2010, vol. (No) 205. P. 591–596.
7. Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas / A.P. Ehasarian, R. Newa, W.-D. Munza et al. // *Vacuum*. 2002, vol. (No) 65. P. 147–154.
8. Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering / J. Alami, P. Eklund, J.M. Andersson et al. // *Thin Solid Films*. 2007, vol. (No) 515. P. 3434–3438.
9. J. Hopwood Ionized physical vapor deposition of integrated circuit interconnects // *Phys. Plasmas*. 1998, vol. (No) 5. P. 1624–1631.

10. Wiatrowski, W. M. Posadowski, Z. J. Radzimski Pulsed-DC self-sputtering of copper // *Journal of Physics: Conference Series*. 2008, vol. (No) 100. P. 62004–62007.
11. H. Matsui, H. Toyoda, H. Sugai High-energy ions and atoms sputtered and reflected from a magnetron source for deposition of magnetic thin films // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2005, vol. (No) 23. P. 671–675.
12. Energy Transferred From a Hot Nickel Target During Magnetron Sputtering / A. Caillard, M. El’Mokh, N. Semmaret al. // *IEEE transactions on plasma science*. 2014, vol. (No) 42. P. 1–2.
13. J. Sellers Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD // *Surface and Coatings Technology*. 1998, vol. (No) 98. P. 1245–1250.
14. M. Mikula, Mechanical properties of superhard TiB₂ coatings prepared by DC magnetron sputtering// *Vacuum*. 2007, vol. (No) 82.
15. L. Wang, M. R. Wixom, and L. T. Thompson, Structural and Mechanical Properties of TiB₂ and TiC Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis/Dynamic Compaction, *J. Mat. Sci.* 29, 534-543 (1994).
16. S. C. Nanjangud, R. Brezny, and D. J. Green, Strength and Young’s Modulus Behavior of a Partially Sintered Porous Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 78, 266-268 (1995).
17. H. R. Baumgartner and R. A. Steiger, Sintering and Properties of Titanium Diboride Made from Powder Synthesized in a Plasma- Arc Heater, *J. Am. Ceram. Soc.* 67, 207-212 (1984).
18. H. Itoh, S. Naka, T. Matsudaira, and H. Hamamoto, Preparation of TiB₂ Sintered Compacts by Hot Pressing, *J. Mat. Sci.* **25**, 533-536 (1990).
19. K. B. Shim, J. Kwincinski, M. J. Edirisinghe, and B. Ralph, Microstructural Characterization of Titanium Diboride, *Mat. Char.* **31**, 39-46 (1993).
20. R. Munro Material Properties of Titanium Diboride // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 2000, vol. (No) 105
21. Nils Nedfors, Oleksiy Vozniy, Johanna Rosén Effect of synchronized bias in the deposition of TiB₂ thin films using high power impulse magnetron

sputtering // Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films 2018, Vol. (No) 36.

22. Б.У. Асанов, В.П. Макаров. Нитридные покрытия, полученные вакуумно-дуговым осаждением // Вестник КРСУ. - 2002. – №2. – С. 45–51.

23. Ю.И. Головин Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках // Физика твердого тела, 2008, том 50, вып. 12.

24. Xiaojie Song, Ye Han First-principles study of adhesion strength and stability of the TiB₂/TiC interface in composite materials // Ceramics International 2018, Vol. (No) 44, P. 1756-1763.

25. Joshua Pelleg, G.Sade Compositional and structural changes in TiB₂ films induced by bias, in situ and post-deposition annealing, respectively // Physica B: Condensed Matter 2006, Vol. (No) 381, P. 118-127.

26. A. Shutou, T. Matsui Structural and electric properties of TiB₂ thin films by RF sputtering // Materials Letters 2000, Vol. (No) 45, P. 143-148.

27. Faruk Bideva, Özlem Baran Adhesion and fatigue properties of Ti/TiB₂/MoS₂ graded-composite coatings deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology 2013, Vol. (No) 215, P. 266-271.

28. Guenter Schultes, Markus Schmitt, Dirk Goettel Strain sensitivity of TiB₂, TiSi₂, TaSi₂ and WSi₂ thin films as possible candidates for high temperature strain gauges // Sensors and Actuators A: Physical 2006, Vol. (No) 126, P. 287-291.

29. J.Chen, J.A. Barnard Growth, structure and stress of sputtered TiB₂ thin films // Materials Science and Engineering: A 1995, Vol. (No) 191, P. 233-238.

30. B. Sanchez, Rebollo Plata, Maiada Costa Titanium diboride thin films produced by dc-magnetron sputtering: Structural and mechanical properties // Surface and Coatings Technology 2011, Vol. (No) 205, P. 3698-3702.

31. F. Lofajab, T.Moskalewicz, G.Cempura Nanohardness and tribological properties of nc-TiB₂ coatings // Journal of the European Ceramic Society 2013, Vol. (No) 33, P. 2347-2353.

32. Jian-Jun Fang, Zhu-Xin Li, Yao-Wu Shi Microstructure and properties of TiB₂-containing coatings prepared by arc spraying // Applied Surface Science 2008, Vol. (No) 254, P. 3849-3858.
33. H. Holleck, M. Lahres Two-phase TiC/TiB₂ hard coatings // Materials Science and Engineering: A 1991, Vol. (No) 140, P. 609-615.
34. Teng Fei Zhang, Bin Gan, Q.M. Wang Influence of negative bias voltage and deposition temperature on microstructure and properties of superhard TiB₂ coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology 2014, Vol (No) 253.
35. B. Granc, M. Mikula, L. Hrubá The influence of deposition parameters on TiB₂ thin films prepared by DC magnetron sputtering // Vacuum 2005, Vol. (No) 80, P. 174-177.
36. Marián Mikulaa, Branislav Grančičb, Vilma Buršíková Mechanical properties of superhard TiB₂ coatings prepared by DC magnetron sputtering // Vacuum 2007, Vol. (No) 82, P. 278-281.
37. M/ Berger, L. Karlsson, M. Larsson Low stress TiB₂ coatings with improved tribological properties // Thin Solid Films 2001, Vol. (No) 401, P. 179-186.
38. Ronald G. Munro Material Properties of Titanium Diboride // Journal of research of the National Institute of Standards and Technology 2000, Vol. (No) 105, P. 709-720.
39. Babak Bakhit, Ivan Petrov Controlling the B/Ti ratio of TiB_x thin films grown by high-power impulse magnetron sputtering // Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films 2018, Vol. (No) 36.
40. I. I. Korobov, G. V. Kalinnikov, A. V. Ivanov, N. N. Dremova Corrosion resistance of nanostructured films of titanium diboride in mineral acid solutions // Protection of metals and physical chemistry of surfaces 2016, Vol. (No) 52.
41. F. Lofaj, T. Moskalewicz, Grzegorz Cempura Nanohardness and tribological properties of nc-TiB₂ coatings // Journal of the European Ceramic Society 2013, Vol (No) 33.

42. Priya Raman, Justin Daniel Weberski, Matthew Cheng A high power impulse magnetron sputtering model to explain high deposition rate magnetic field configurations // Journal of Applied Physics 2016, Vol (No) 120.
43. André Anders Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS) // Journal of Applied Physics 2017, Vol (No) 121.
44. P. Losbichler, C. Mitterer Non-reactively sputtered TiN and TiB₂ films: influence of activation energy on film growth // Surface and Coatings Technology 1997, Vol. (No) 97, P. 567-573.
45. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB₂ thin films // APPLIED PHYSICS LETTERS 2015, Vol. (No) 86.
46. A. Duarteab, M. Vila Structure and morphology of TiB₂ duplex coatings deposited over X40 CrMoV 5-1-1 steel by DC magnetron sputtering // Vacuum 2009, Vol. (No) 83, P. 1291-1294.
47. Mattias Berger, Mats Larsson, Sture Hogmark Evaluation of magnetron-sputtered TiB₂ intended for tribological applications // Surface and Coatings Technology 2010, Vol. (No) 124, P. 253-261.
48. Douglas E. Wolfe, Jogender Singh, Krishnan Narasimhan Synthesis and characterization of multilayered TiC/TiB₂ coatings deposited by ion beam assisted, electron beam–physical vapor deposition (EB–PVD) // Surface and Coatings Technology 2003, Vol. (No) 165, P. 8-25.
49. Nils Nedfors, Aurelija Mockute, Justinas Palisaitis Influence of pulse frequency and bias on microstructure and mechanical properties of TiB₂ coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology 2016, Vol (No) 304.
50. Igor Zhirkov, Andrejs Petruhins Vacuum arc plasma generation and thin film deposition from a TiB₂ cathode // Applied Physics Letters 2015, Vol (No) 107.
51. Ji Cheng Ding, Teng Fei Zhang Effect of Cu addition on the microstructure and properties of TiB₂ films deposited by a hybrid system combining high power impulse magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology 2018, Vol (No) 344.

52. Ivan Petrov, Allen John Hall Controlling the boron-to-titanium ratio in magnetron-sputter-deposited TiB_x thin films // Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films 2017, Vol (No) 35.

53. Yang Mu Low temperature deposited titanium boride thin films and their application to surface engineering of microscale mold inserts // Microsystem Technologies 2012, Vol (No) 18.