___ Вестник УГАТУ _____

УДК 621.793.14

Влияние режимов нанесения покрытий на основе системы МАХ-фазы TI-AL-C методом вакуумно-дугового осаждения на структуру и фазовый состав покрытия

А.Ю. НАЗАРОВ¹, А.А. МАСЛОВ, А.Н. НИКОЛАЕВ, К.Н. РАМАЗАНОВ

¹ nazarov_almaz15@mail.ru

Уфимский университет науки и технологий г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия

Поступила в редакцию 12.12.2023

Аннотация. В работе представлены результаты исследований фазового и химического состава и структуры покрытий на основе системы МАХ фазы Ti2AlC, полученных при различных технологических режимах, при помощи съемки на рентгеновском дифрактометре и источнике синхротронного излучения. Покрытие на основе МАХ фазы системы Ti-Al-C было нанесено на образцы из молибдена и интерметаллидного γ-TiAl сплава Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B методом вакуумно-дугового осаждения с двух однокомпонентных катодов из титана и алюминия в среде реакционного газа ацетилена. Результаты исследования фазового состава показали, что образование фаз Ti₂AlC и TiAl₂ зависит от состава смеси газов и значений тока дуговых испарителей. С помощью синхротронного излучения исследованы фазовые превращения в покрытии при нагреве образца до 1400 °C в вакууме. Проведены испытания покрытий на жаростойкость, которые показали постепенное разрушение защитного покрытия после 500 часов выдержки при температуре 850 °C.

Ключевые слова: МАХ фаза, вакуумно-дуговое осаждение, интерметаллиды, жаростойкость.

введение

Название «*MAX* фазы» получила группа тройных гексагональных карбидов и нитридов с формулой Mn+1AXn, в которой n=1...3, М представляет собой переходный металл, A – элемент A-группы в периодической таблице элементов, X является углеродом или азотом [1]. *MAX* фазы характеризуются нетипичным сочетанием механических и физических свойств, располагающим эти материалы между металлами и керамикой [1] и делающим их перспективными материалами в самых различных областях промышленности [2]. Среди множества групп составляющих химических элементов некоторые системы *MAX* фаз демонстрируют высокую жаростойкость и устойчивость к высокотемпературным трещинам, а также эффекты их самозалечивания [3, 17], что делает такие *MAX* фазы перспективными высокотемпературными материалами [4, 5]. Высокая стойкость к окислению характерна, например, для *MAX*-фаз группы *Ti-Al-C*, а именно характерна для соединений *Ti₂AlC* и *Ti₃AlC*₂ [6]. Жаростойкость *MAX* фаз Ti-*Al-C* обусловлена формированием на поверхности плотного и стабильного оксида алюминия α -*Al₂O₃* с высокой адгезией и жаростойкостью при температурах на поверхности до 1400 °C [7, 8].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российской Федерации в рамках проекта РНФ № 22-19-20119

На данный момент остро стоит проблема повышения жаростойкости конструкционных сплавов в авиадвигателестроении и поиска новых высокотемпературных материалов. Сравнительно высокий коэффициент термического расширения и высокая жаростойкость, присущие MAX фазе Ti₂AlC, делают это соединение перспективным материалом для нанесения жаростойких покрытий. На текущий момент представлено достаточно большое число работ, посвященных нанесению покрытий из МАХ фаз различными методами как осаждения паров, в частности, магнетронным распылением и вакуумно-дуговым осаждением, так и иными способами нанесения [9 – 12]. Однако получение покрытий и тонких пленок из MAX фаз различных систем по-прежнему вызывает затруднения ввиду определенных феноменов, происходящих в процессе распыления мишени и осаждения паров, а также в случае использования реактивного осаждения в среде углеродсодержащих газов или азота. МАХ фазы склонны распадаться при воздействии плазмы магнетронного и дугового разрядов, что влечет за собой несоответствие состава распыляемой мишени и подложки, для компенсации этого несоответствия приходится использовать реакционный газ [13]. Кроме того, А-элемент имеет намного меньшую температуру плавления, чем М-элемент, а также легко распыляется под действием бомбардировки ионами и атомами М-элемента. Помимо этого формирование МАХ фаз также требует сравнительно высокой температуры от 550 до 800 °С на подложке, что значительно ограничивает спектр материалов, на которых возможно получение такого покрытия [14, 15].

В данной работе предполагается использование метода вакуумно-дугового осаждения покрытия с двух однокомпонентных катодов из Ti и Al с ассистированием источником газовой плазмы с накаленным катодом в среде смеси реакционного газа ацетилена с аргоном для предполагаемого уменьшения требуемой температуры для синтеза MAX фаз в покрытии. Механизм формирования MAX фаз в покрытиях и пленках, особенно при сравнительно низких температурах, изучен достаточно слабо, при этом получение таких покрытий при пониженных температурах подложки и последующей термообработки (либо вовсем без ее применения) представляет значительный промышленный и научный интерес [16].

ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Нанесение покрытий системы MAX фаз Ti-Al-C осуществлялось на установке вакуумнодугового осаждения ННВ-6.6-И1, оснащенной двумя дуговыми испарителями и генератором плазмы несамостоятельного дугового разряда «ПИНК». Покрытие наносилось на подложки из интерметаллидного γ -TiAl сплава Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B для проведения испытаний на жаростойкость и на чистый молибден МЧ-1 для исследования фазового состава покрытия. В качестве образцов выступали образцы размером 10 мм х 15 мм, которые были предварительно отшлифованы при помощи шлифовальной бумаги с зернистостью 1000.

Покрытие было нанесено вакуумно-дуговым методом при ассистировании плазменным источником с накаленным катодом, через который подавалась смесь ацетилена и аргона в различных пропорциях. Перед осаждением покрытия поверхность образцов была очищена при помощи генератора газовой плазмы. Были выбраны 3 режима осаждения: A1, A2 и A3. Для режима A1 было подобраны токи на дуговых испарителях 50 A и 80 A для алюминия и титана соответственно, а также соотношение газов в камере C2H2/Ar = 1:4. В режиме A2 содержание ацетилена в смеси плавно возрастало до соотношения C2H2/Ar = 1:4, в режиме A3, помимо возрастания содержания ацетилена, плавно увеличивался ток дугового испарителя алюминия с 30 до 80 A. Напряжение смещения во всех случаях составляло 150 B.

Для проведения рентгенофазового анализа покрытий использовался рентгеновский дифрактометр *Bruker D2 Phaser*, оснащенный программным пакетом *DIFFRAC.SUITE* для расшифровки дифрактограмм, а также программа *OriginLab Origin* для обработки данных. Анализ структуры покрытия был проведен растровый электронный микроскоп *JEOL JSM-6390*, для энергодисперсионного анализа химического состава по толщине покрытия использовалась приставка *INCA Energy*. После осаждения образцы были подвергнуты термической обработке в вакуумной печи в два этапа: сначала происходил нагрев образцов до температуры 550 °C и выдержка в течение 30 минут для предотвращения испарения остаточного алюминия, затем в том же вакуумном цикле происходил нагрев образцов до температуры 800 °C и выдержка в течение часа. Отжиг образцов необходим в связи с получением аморфных покрытий после осаждения, а также с целью окончательного формирования фазы Ti₂AlC [14].

Для исследования структурно-фазовых превращений в покрытии в режиме реального времени при нагреве образца до 1400°С использовался источник синхротронного излучения – накопитель электронов ВЭПП-3 института ядерной физики сибирского отделения Российской академии наук (ИЯФ СО РАН). Съемка осуществлялась при помощи высокотемпературной рентгеновской камеры Anton Paar HTK-2000, позиционно-чувствительного однокоординатного детектора ОД-3М-350. Параметры режима съемки представлены в таблице.

Таблица

Параметр	Значение
Рабочая длина волны излучения λ	0,154 нм
Диапазон температур	T=30÷1500°C
Скорость нагрева образца	15 °С/мин
Время накопления рентгенограммы	1 мин/кадр
Диапазон углов дифракции 20	2859°

Параметры режима съемки покрытий Ti-Al-C на источнике синхротронного излучения

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 – 3 представлены рентгеновские дифрактограммы покрытий системы Ti-Al-C, нанесенных на молибденовую подложку при различных технологических режимах, указанных выше, после вакуумной термообработки в печи.

Анализ дифрактограмм показал, что на поверхности образцов с покрытием, нанесенных по технологии A1, кристаллизуется интерметаллидная фаза TiAl₂, а также целевая MAX фаза Ti₂AlC. Ввиду нанесения покрытия на подложку из молибдена, на дифрактограмме присутствуют его рефлексы. Необходимо отметить, что низкое содержание реакционного газа в камере привело к дефициту углерода в покрытии, следствием чего является присутствие на дифрактограмме рефлексов интерметаллида TiAl₂. Некоторые рефлексы не удалось связать с какими-либо фазами, возможно, они принадлежат азот- и кислородсодержащим фазам, присутствие которых показали результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Помимо этого, по-видимому, для формирования фазы Ti₂AlC не хватило подводимой энергии.

На дифрактограмме покрытия A2 присутствуют рефлексы MAX фазы Ti₂AlC, интерметаллида TiAl₂, а также молибдена, из которого были сделаны образцы. В отличие от предыдущей технологии осаждения A1, во время осаждения покрытия по технологии A2 состав газовой среды в камере плавно менялся с увеличением подачи ацетилена от нуля вплоть до создания соотношения газов $C_2H_2/Ar = 1:4$. По-видимому, малая подача реакционного газа в начале процесса осаждения привела к ухудшению условий формирования фазы Ti₂AlC, что нашло свое отражение в уменьшении интенсивности рефлексов этой фазы на дифрактограмме, что можно объяснить дефицитом подводимого к подложке углерода.

На дифрактограмме покрытия A3 присутствуют те же рефлексы MAX фазы Ti₂AlC, интерметаллида TiAl2, а также молибдена, из которого были подготовлены образцы. В отличие от технологий осаждения A1 и A2, во время осаждения покрытия на этот образец изменялся как состав газовой среды в камере, так и ток дугового испарителя алюминия. Следует отметить возросшие интенсивности рефлексов интерметаллидной фазы TiAl₂, возможно, ее формирование связано с уменьшенным поступлением ацетилена в камеру с последующей нехваткой углерода в зоне зарождения островков покрытия и постепенным увеличением рабочего тока дугового испарителя с алюминиевым катодом, однако механизм этого явления на данный момент не изучен.



Рис. 1. Дифрактограмма покрытия, нанесенного по технологии A1, после вакуумной термообработки, молибденовая подложка



после вакуумной термообработки, молибденовая подложка



На рис. 4 представлены результаты исследования фазовых превращений в осажденном покрытии на основе систем MAX-фаз Ti-Al-C при помощи синхротронного излучения при нагреве и ступенчатой выдержке при съемке дифрактограмм.



Рис. 4. Трехмерное изображение изменения фазового состава покрытия Ti-Al-C на молибденовой подложке в вакууме в виде набора рефлексов в координатах «угол дифракции – интенсивность – температура», полученное in situ съемкой.

Серия дифрактограмм, накопленных в процессе нагрева образца в вакууме до температуры 1400°С свидетельствует об изменении фазового состава покрытия, которое начинается при прогреве образца до температуры ~1200°С. Необходимо отметить, что выдержка образца при температуре 800 °С в течение 1 часа не привела к изменению фазового состава покрытия, что противоречит данным, полученным после вакуумной термообработки в печи и последующей съемки на рентгеновском дифрактометре. Вероятно, это связано с различными условиями нагрева образцов. После достижения этой температуры покрытие кристаллизуется с формированием MAX фазы Ti_2AIC , помимо рефлексов этой фазы на дифрактограмме появляется рефлекс интерметаллида $TiAl_2$, а также остался рефлекс титана с сильной интенсивностью. Несколько ослабевает интенсивность рефлекса подложки, которая впоследствии восстанавливается. После достижения температуры 1400°С на дифрактограмме появляются рефлексы оксидов Ti_3O_5 и Al_2O_3 . После дальнейшей выдержки в течение 1 часа и по мере остывания покрытия изменений фазового состава покрытия не наблюдается.

Исследование структуры покрытия во время испытаний на жаростойкость

На рис. 5 представлены результаты исследования структуры покрытия Ti-Al-C, нанесенного на сплав Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B по технологии A1, после испытаний на жаростойкость в течении 300, 400 и 500 часов с энергодисперсионным анализом распределения элементов по покрытию.



Рис. 5. Микроструктура образцов (а) и химический состав (б) покрытия по технологии A1 после испытаний в течении 300 ч.

Анализ покрытия после первого этапа испытаний на протяжении 300 часов выдержки показал (рис. 5, а, б), что разрушения покрытия не произошло. В покрытии наблюдаются выраженные диффузионные слои алюминия, чередующиеся со слоями титана. Значительной диффузии кислорода к сплаву не выявлено, диффузионных слоев в поверхностных слоях подложки также как не обнаружено.

После 500 (рис. 7, а) часов выдержки покрытие разрушилось с формированием оксидного слоя и уменьшением содержания алюминия в середине покрытия. Механизм разрушения, повидимому, имеет следующий характер: сначала на поверхности покрытия формируется смешанная пленка TiO_2 – Al_2O_3 , по мере выдержки она теряет структурную целостность в связи с диффузией кислорода и формированием в покрытии значительных объемов TiO_2 (рис. 7, б), в это время под включениями TiO_2 формируется новый слой оксидов TiO_2 – Al_2O_3 , затем процесс повторяется.



(a)

(б)

129

Рис. 6. Микроструктура образцов (а) и химический состав (б) покрытия по технологии A2 после испытаний в течении 400 ч.



(a)

Niobium La1, Titanium Ka1, Aluminum Ka1, Oxygen Ka1

Рис. 7. Микроструктура образцов (а) и химический состав (б) покрытия по технологии А3 после испытаний в течении 400 ч.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

На рис. 8 – 10 представлены энергетические спектры электронов, полеченные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с покрытий системы Ti-Al-C, нанесенных при различных технологических режимах на сплав Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B.

На фотоэлектронных спектрах (рис. 8 - 10) обнаруживаются рефлексы углерода, титана, алюминия, азота и кислорода. Обнаружение спектров кислорода и азота, вероятно, связано с небольшим натеканием воздуха в вакуумную камеру при охлаждении образцов. Притом рефлексы на указанных спектрах соответствуют оксидам алюминия (E = 532 эB), нитридам титана (E = 397,0 эB) и после травления оксидам титана (E = 529,9 эB).

Ввиду того что рефлексы соответствующих фаз не были обнаружены рентгеноструктурным анализом, можно отметить, что их содержание незначительно (менее 3%) и они не несут критического значения для функциональных свойств покрытий. Из спектров также видно, что наблюдается сдвиг фаз титана и алюминия, что свидетельствует об образовании химических соединений титана с кислородом и углеродом. Также появление сателлитов относительно основных пиков углерода титана и алюминия свидетельствует об образовании химических соединений.



Рис. 8. Энергетические спектры покрытия A1 после вакуумной термообработки, молибденовая подложка: а – без травления поверхности; б – после травления 0,2 мкм покрытия



Рис. 9. Энергетические спектры покрытия А2 после вакуумной термообработки, молибденовая подложка: а – без травления поверхности; б – после травления 0,2 мкм покрытия



Рис. 10. Энергетические спектры покрытия АЗ после вакуумной термообработки, молибденовая подложка: а – без травления поверхности; б – после травления 0,2 мкм покрытия

Следует отметить исходный спектр электронного состояния углерода C1s для покрытий без травления A1 и A2, судя по результатам он состоит из аморфного углерода (E = 285.19 эB), карбида титана (E = 282,0 эB) и, вероятно, из МАХ фаз, которые трудно определить точно изза близкой расположенности и низкой интенсивности пиков МАХ фаз (Ti₂AlC/Ti₃AlC₂) (E = 281,5 эB). Аморфный углерод образовался, по всей видимости, в результате разложения ацетилена, также вследствие особенностей процесса осаждения присутствует определенная вероятность его образования вследствие попадания паров масла от вакуумного диффузионного

насоса. Анализ спектра титана показал, что он практически весь находится в соединении с углеродом и алюминием, на что указывает ряд рефлексов (E = 455,2 и 461,0 эВ). Несмотря на наличие рефлекса TiO2 на спектре кислорода, пик (E = 458,6 эВ), характеризующего оксид TiO₂, обнаружено не было, тем не менее присутствуют нестехиометрические рефлексы соединения титана с кислородом типа TiOx (456,83 эВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После вакуумной термообработки все покрытия кристаллизуются. В случае покрытия A1 наблюдается формирование интерметаллидной фазы TiAl₂, а также целевой MAX фазы Ti₂AlC. В случае покрытия A2 в его состав входят фазы Ti₂AlC, TiAl₂, причем содержание MAX фазы, по-видимому, уменьшилось. В случае покрытия A3 стоит отметить выросшие интенсивности рефлексов интерметаллидной фазы TiAl₂, возможно, ее формирование связано с уменьшенным поступлением ацетилена и постепенным увеличением тока на дуговом испарителе с алюминиевым катодом, однако механизм этого явления на данный момент не изучен. Исследование при помощи синхротронного излучения показало, что кристаллизация покрытия начинается при температуре ~1200°C с формированием MAX фазы Ti₂AlC и оксидов Ti₃O₅ и Al₂O₃.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radovic M., Barsoum M. W. MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics //American Ceramics Society Bulletin. 2013. Vol. 92. No. 3. P. 20-27.

2. Barsoum M. W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases //Annual review of materials research. 2011. Vol. 41. P. 195-227.

3. Low I. M. (ed.). MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments. – IGI Global, 2013.

4. Barsoum, M.W. Oxidation of Tin+1AlXn (n=1-3 and X=C, N) / M.W. Barsoum // I. Model. J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 8. P. 148-156.

5. Pazniak A., Bazhin P., Shchetininc I., Kolesnikov E., Prokopets A., Dense N. Ti3AlC2 based materials obtained by SHS- extrusion and compression methods / Ceramics International. 2019. Vol. 45. № 2. Pp. 2020-2027.

6. Wang, X.H. High-Temperature Oxidation Behavior of Ti2AlC in Air / X.H. Wang, Y.C. Zhou // Oxidation of Metals 2003. Vol. 59. P. 303-320.

7. **Byeon, J.W.** Microstructure and Residual Stress of Alumina Scale Formed on Ti2AlC at High Temperature in Air / J.W. Byeon, J. Liu, M. Hopkins, W. Fischer, 22. Garimella N., Park K.B., Brady M.P., Radoviv M., El-Raghy T., Sohn Y.H. // Oxidation of Metals, 2007. Vol.68. P. 97-111.

8. Berger O. The correlation between structure, multifunctional properties and applications of PVD MAX phase coatings. Part II. Texture and high-temperature properties //Surface Engineering. 2020. Vol. 36. №. 3. P. 268-302.

9. Mahmoudi Z. et al. Synthesis of Ti2AlC & Ti3AlC2 MAX phases by Arc-PVD using Ti–Al target in C2H2/Ar gas mixture and subsequent annealing //Ceramics International. 2020. Vol. 46. №. 4. P. 4968-4975.

10. Tang C. et al. Synthesis and characterization of Ti2AIC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing //Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 309. P. 445-455.

11. Li H. et al. Microstructure, mechanical and electrochemical properties of Ti3AlC2 coatings prepared by filtered cathode vacuum arc technology //Journal of the European Ceramic Society. – 2022. Vol. 42. №. 5. P. 2073-2083.

12. Torres C. et al. Development of the phase composition and the properties of Ti2AIC and Ti3AIC2 MAX-phase thin films–A multilayer approach towards high phase purity //Applied Surface Science. 2021. Vol. 537. P. 147864.

13. Eklund P. et al. The Mn+ 1AXn phases: Materials science and thin-film processing //Thin Solid Films. 2010. Vol. 518. №. 8. P. 1851-1878.

14. Tang C. et al. Synthesis and characterization of Ti2AIC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing //Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 309. P. 445-455.

15. Eklund P., Rosen J., Persson P. O. Å. Layered ternary Mn+ 1AXn phases and their 2D derivative MXene: an overview from a thin-film perspective //Journal of Physics D: Applied Physics. 2017. Vol. 50. №. 11. P. 113001.

16. Wang Z. et al. Transforming the amorphous Ti-Al-C coatings to high-purity Ti2AlC MAX phase coatings by prolonged annealing at 550 C //Materials Letters. 2020. Vol. 261. P. 127160.

17. Bazhina A. D. et al. Materials based on the MAX phases of the Ti-Al-C system obtained under combustion and high-temperature shear deformation //Materials Letters. 2022. V. 318. P. 132196.

ОБ АВТОРАХ

НАЗАРОВ Алмаз Юнирович, к.т.н., старший преподаватель кафедры технологии машиностроения, ФГБОУ ВО «УУНиТ»,

МАСЛОВ Алексей Андреевич, лаборант кафедры технологии машиностроения, ФГБОУ ВО «УУНиТ

НИКОЛАЕВ Алексей Андреевич, лаборант кафедры технологии машиностроения, ФГБОУ ВО «УУНиТ»

РАМАЗАНОВ Камиль Нуруллавеич, д.т.н., заведующий кафедрой технологии машиностроения, ФГБОУ ВО «УУНиТ».

METADATA

Title: The influence of coating application modes based on the Ti-Al-C MAX-phase system by vacuum-arc deposition on the structure and phase composition of the coating

Authors: A.Y. Nazarov, A.A. Maslov, A.A. Nikolaev, K.N. Ramazanov.

Affiliation:

Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia.

Email: 1nazarov_almaz15@mail.ru

Language: Russian.

- Source: Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa University of Science and Technology), vol. 27, no. 4 (102), pp. 123-132, 2023. ISSN 2225-2789 (Online), ISSN 1992-6502 (Print).
- **Abstract:** The paper presents the results of studies of the phase and chemical composition and structure of coatings based on the MAC phase system Ti2AIC, obtained under different technological regimes, by means of X-ray diffractometer and synchrotron radiation source imaging. The coating based on the MAX phase of the Ti-Al-C system was deposited on samples made of molyb-denum and intermetallic γ-TiAl alloy Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B by vacuum-arc deposition from two single-component cathodes made of titanium and aluminum in acetylene reaction gas. The results of the phase composition study showed that the formation of Ti2AlC and TiAl2 phases depends on the composition of the gas mixture and the values of the arc evaporator current. Synchrotron radiation was used to study phase transformations in the coating when the sample was heated to 1400 °C in vacuum. Heat resistance tests of the coatings were carried out, which showed gradual destruction of the protective coating after 500 hours of exposure at a temperature of 850 °C.

Key words: MAX phase, vacuum arc deposition, intermetallic compounds, heat resistance

About authors:

- Nazarov Almaz Yunirovich: candidate of Technical Sciences, senior lecturer of the Department of Mechanical Engineering Technology, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia
- Maslov Alexey Andreevich: laboratory assistant at the Department of Mechanical Engineering Technology, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia
- Nikolaev Alexey Andreevich: laboratory assistant at the Department of Mechanical Engineering Technology, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia
- Ramazanov Kamil Nurullaveich: doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Mechanical Engineering Technology Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia