

Исследование покрытий на основе системы Ti – Al – C при помощи синхротронного излучения и рентгеновской дифракции

А. А. Маслов, А. Ю. Назаров, А. А. Николаев,
Э. Л. Варданян, К. Н. Рамазанов

Исследован фазовый состав покрытий на основе системы Ti – Al – C при помощи съемки на рентгеновском дифрактометре и источнике синхротронного излучения. Покрытие на основе системы Ti – Al – C было нанесено на образцы из молибдена и титана методом катодно-дугового осаждения с двух однокомпонентных катодов из титана и алюминия в смеси ацетилена и аргона. В результате исследования фазового состава показано, что образование фаз Ti₂AlC и Ti₂C зависит от режима термообработки. При помощи синхротронного излучения исследована фазовая стабильность покрытия при нагреве образца до 1500 °C в вакууме. Установлено, что покрытие после осаждения имеет аморфную структуру, которая кристаллизуется после отжига в вакууме с формированием фаз Ti₂AlC, Ti₂C и интерметаллидов Ti – Al.

Ключевые слова: плазменная обработка, вакуумно-дуговое осаждение, MAX фаза, синхротронное излучение, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-6-60-66

Введение

С 1990-х годов внимание исследователей привлекает новая группа тройных гексагональных карбидов и нитридов с общей формулой M_{n+1}AX_n, где n = 1...3, M — ранний переходный металл, A — элемент А-группы в периодической таблице элементов, X — углерод или азот, обладающих уникальным сочетанием физических и механических свойств и названных MAX фазами [1, 2]. Одними из наиболее изученных MAX фаз являются фазы группы Ti – Al – C, в частности Ti₂AlC и Ti₃AlC₂, которые проявляют отличные высокотемпературные характеристики, что делает их перспективными жаростойкими покрытиями. Это обусловлено сопротивлением окислению за счет формирования на поверхности плотного и стабильного оксида алюминия с высокой адгезией и стабильностью при температурах до 1400 °C [3].

В работах [4 – 9] рассмотрены процессы, происходящие с MAX фазами Ti – Al – C в высокотемпературных средах. Процесс окисления осуществляется из-за проникновения кислорода

вглубь материала и диффузии алюминия и титана на поверхность. При температурах до 1400 °C на поверхности фаз Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ формируется прочная и плотная оксидная пленка из Al₂O₃, имеющая хорошую адгезию, малые остаточные напряжения и высокую стойкость к термоударам благодаря близким коэффициентам термического расширения MAX фаз Ti – Al – C (~ 8,2·10⁻⁶ K⁻¹ у соединения Ti₂AlC) и Al₂O₃ ((7,0 – 8,0)·10⁻⁶ K⁻¹). На данный момент существуют коммерчески доступные материалы на основе MAX фаз Ti₂AlC и Ti₃AlC₂, например, MAXTHALL™ 211, используемые в качестве нагревательных элементов и огнеупоров. Упомянутые свойства фаз Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ делают их перспективными кандидатами для применения в качестве защитных покрытий на детали, работающие при температурах до 1400 °C в различных условиях. Однако по некоторым причинам нанесение покрытий на основе MAX фаз затруднительно.

На сегодняшний день имеются многочисленные работы, посвященные получению покрытий различного назначения из MAX фаз методами

магнетронного распыления и катодно-дугового осаждения, однако задачу получения покрытий и тонких пленок их MAX фаз различных систем нельзя назвать решенной, несмотря на крайне многообещающие перспективы применения таких покрытий [10 – 12]. Ключевыми проблемами являются распад MAX фазы при распылении с составной мишени и несоответствие состава распыляемой мишени (в случае использования мишени из MAX фазы) составу покрытия, высокая требуемая температура подложки для выстраивания вытянутой вдоль оси с гексагональной решетки, испарение с подложки А-элемента и формирование обедненных А-элементом твердых растворов и карбидов $M_{x+1}X_n$, распыление уже сформированной пленки [13]. Для минимизации негативного влияния этих процессов на состав покрытия в данной работе предполагается использование метода катодно-дугового осаждения покрытия с двух однокомпонентных катодов Ti и Al с плазменным ассистированием в среде смеси реакционного газа ацетилена с аргоном для уменьшения требуемой температуры для синтеза MAX фаз. Механизм формирования MAX фаз системы Ti – Al – C в покрытиях, особенно при относительно низких температурах, изучен слабо, равно как и структурно-фазовые превращения в покрытиях при нагреве, в то же время получение таких покрытий при низких температурах подложки и последующей термообработки представляет значительный промышленный интерес.

Изучение процессов синтеза MAX фазы Ti_2AlC является актуальным как с точки зрения фундаментального понимания процессов формирования MAX фаз, так и с прикладной точки зрения [14].

Цель работы — получение покрытий на основе MAX фаз системы Ti – Al – C при помощи вакуумно-дугового осаждения и исследование структурно-фазовых превращений в таких покрытиях в процессе нагрева.

Методика исследований

Нанесение покрытий системы Ti – Al – C осуществляли на модернизированной установке ННВ-6.6-И1. Покрытие наносили на подложки из молибдена марки МЧ ГОСТ 25442-82 и на титан марки ВТ1-0 ГОСТ 19807-91. Подложка из молибдена была выбрана для того, чтобы при исследовании качественного фазового состава покрытия рефлексы основы не совпадали с рефлексами покрытия.

Для проведения рентгеноструктурного анализа использовали дифрактометр Bruker D2 Phaser,

оснащенный твердотельным позиционно-чувствительным детектором LYNXEYE и пакетом программ DIFFRAC.SUITE для качественного, количественного и полнопрофильного анализа рентгенограмм.

Для исследования качественного фазового состава и фазовой стабильности покрытия в режиме реального времени при нагреве образца до 1500 °С использовали источник синхротронного излучения — накопитель электронов ВЭПП-3 института ядерной физики сибирского отделения Российской академии наук (ИЯФ СО РАН), высокотемпературная рентгеновская камера Anton Paar НТК-2000, позиционно-чувствительный однокоординатный детектор ОД-3М-350 и сканирующий дифрактометр высокого разрешения. Был использован следующий Режим съемки на источнике синхротронного излучения: рабочая длина волны излучения $\lambda = 0,172$ нм, Диапазон температур $T = 30 - 1500$ °С, скорость нагрева образца 15 °С/мин, время накопления рентгенограммы 1 мин/кадр, диапазон углов дифракции $2\theta = 28 - 59$ °.

Схема проведения эксперимента при одновременном осаждении покрытия с двух электродуговых испарителей с однокомпонентными катодами с вращением рабочего стола вокруг своей оси ($\omega = 1$ об/мин) представлена на рис. 1.

Покрытие было нанесено вакуумно-дуговым методом при ассистировании плазменным источником с полым катодом, через который подавали смесь ацетилена и аргона в объемном соотношении 1:4, ток разряда составлял 95 А, ток на дуговых испарителях — 50 и 80 А для титана и алюминия соответственно, давление в камере — $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Время осаждения покрытия — 2 ч.

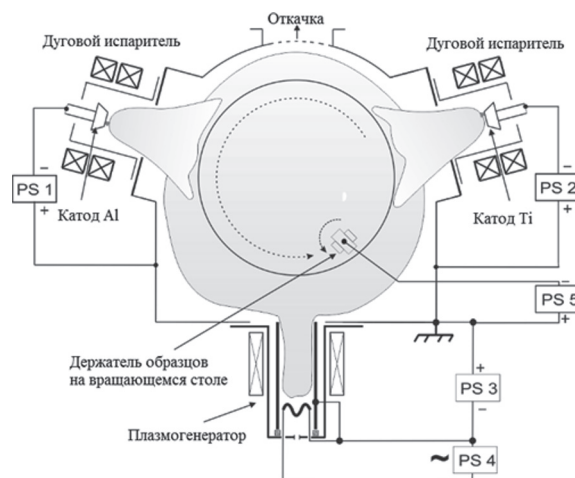


Рис. 1. Схема установки для нанесения покрытий.

Fig. 1. Equipment for deposition scheme.

Для проведения качественного рентгенофазового анализа покрытий после осаждения, образцы были отожжены в вакуумной печи по следующим режимам: скорость нагрева 10 °С/мин, нагрев до 550 °С и выдержка в течение 30 мин, затем нагрев до 800 °С и выдержка при 800 °С в течение 1 ч. Отжиг образцов необходим для того, чтобы качественно определить фазовый состав покрытия, так как после нанесения покрытие имеет аморфную структуру. Также часть образцов из титана ВТ1-0 с покрытием Ti – Al – C была обработана при температуре 1000 °С в течение 1 ч без промежуточного этапа при 550 °С.

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ покрытий

Рентгеноструктурный анализ показал, что после осаждения покрытие имеет аморфную структуру со слабо выраженными пиками титана и его карбида TiC (рис. 2), как это было показано в предыдущих работах, посвященных осаждению MAX фаз различных систем методами PVD [15]. Кроме того, рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллизации и формирования MAX фаз Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ при применении плазменного источника с полым катодом без термообработки не происходит. Известно, что фазы Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ требуют достаточно много энергии для формирования из-за вытянутой вдоль оси *c* гексагональной решетки [16]. Обычно эти фазы формируются при температуре от ~ 800 °С, что ведет к проблеме с удержанием в покрытии А-элемента, который зачастую имеет достаточно невысокую температуру плавления,

обычно ниже требуемой температуры синтеза MAX фаз [17]. Существуют работы, посвященные длительному (сотни часов) отжигу тонких пленок системы Ti – Al – C с формированием MAX фаз при относительно невысокой температуре, однако промышленная реализация такой технологии практически невозможна [15].

Поскольку после осаждения покрытия весь алюминий в тонкой пленке должен прореагировать с остальными компонентами, во время отжига был добавлен этап при температуре 550 °С в течение 30 мин, призванный предотвратить диффузию алюминия из покрытия. Проведенная термообработка при температуре 800 °С в течении 1 ч привела к появлению на рентгенограмме пиков MAX фазы Ti₂AlC, а также слабовыраженных пиков карбида Al₄C₃ (рис. 2). Помимо них в покрытии образовалась интерметаллидная фаза TiAl₂. Пиков карбидов титана в покрытии не обнаружено, что может говорить о том, что весь углерод в покрытии прореагировал, а его недостаток привел к формированию интерметаллидов Ti – Al. Дефицит алюминия в покрытии, во-видимому, практически не выражен благодаря высокому току на дуговом испарителе. Возможные пути оптимизации процесса заключаются в подборе режима осаждения (то есть тока дуговых испарителей и состава подаваемой газовой смеси) и режима термообработки, применением плазменных фильтров на дуговых испарителях (хотя их использование значительно снижает скорость осаждения пленок, что нивелирует преимущества катодно-дугового осаждения).

На рентгенограмме образца, прошедшего термообработку при 1000 °С (рис. 3а), наблюдаются сильно выраженные пики фазы Ti₂C, а также интер-

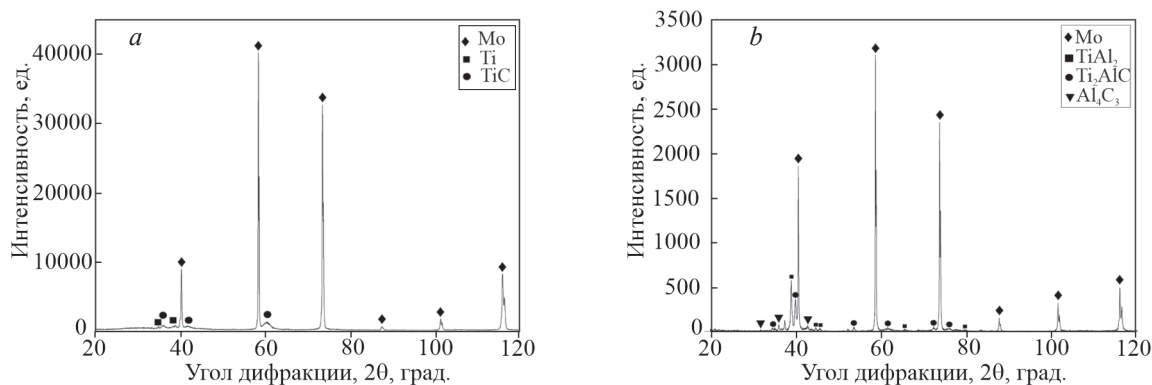


Рис. 2. Рентгенограммы покрытия Ti – Al – C на технически чистом молибдене: *a* — после осаждения, *b* — после термообработки при температуре 800 °С.

Fig. 2. XRD pattern of Ti – Al – C coating on pure molybdenum: *a* — after deposition, *b* — after annealing at 800 °С.

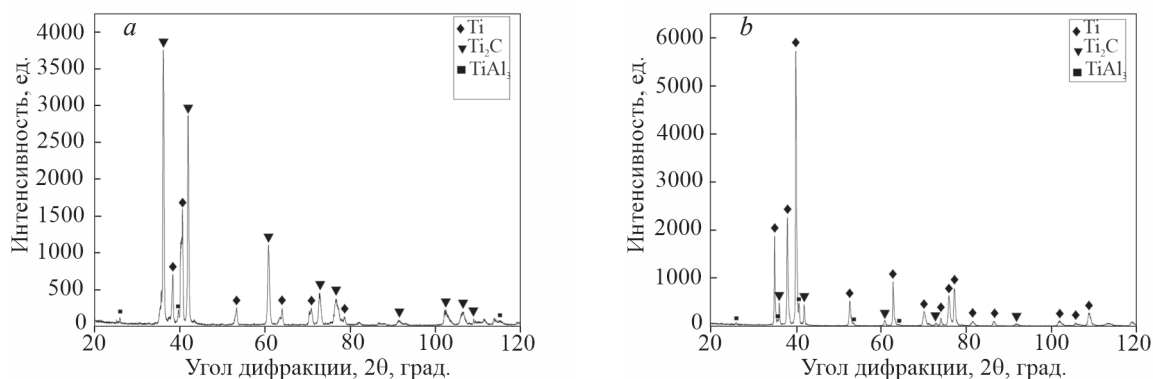


Рис. 3. Рентгенограмма покрытия Ti – Al – C на титане VT1-0: *a* — после термообработки при температуре 1000 °С, *b* — после осаждения с импульсным напряжением смещения подложки и после термообработки при температуре 800 °С.

Fig. 3. XRD pattern of Ti – Al – C coating on VT1-0 titanium substrate: *a* — after annealing at 1000 °С, *b* — after pulsed deposition and annealing at 800 °С.

металлида $TiAl_3$. Повышение температуры отжига покрытия Ti – Al – C, нанесенного на титан VT1-0, до 1000 °С привело к формированию карбида титана Ti_2C , представителя группы 2D-соединений, известных как MAXe, что наблюдалось в предыдущих работах [19, 20]. Предположительно, это произошло из-за того, что алюминий диффундировал из покрытия прежде, чем он успел выстроиться в гексагональную решетку соединения $Ti_{n+1}AlC_n$. Однако механизм распада MAX фазы в тонких пленках и формирования карбидов при температурах термообработки выше 800 °С пока не изучен полностью, неясно, когда именно и при каких условиях MAX фаза Ti_2AlC становится термодинамически стабильной и устойчивой к высоким температурам.

Схожий результат, но с гораздо менее выраженными пиками, наблюдается при осаждении покрытия Ti – Al – C с импульсным напряжением смещения подложки и термообработке при температуре 800 °С (рис. 3*b*).

Исследование структурно-фазового состояния в диапазоне температур 30 – 1500 °С в режиме реального времени

Для исследований фазовых превращений в режиме реального времени на источнике синхротронного излучения был подготовлен образец с покрытием Ti – Al – C без предварительной термообработки. Результаты съемки во время нагрева показывают, что на рентгенограмме образца с покрытием Ti – Al – C в исходном состоянии проявляются пики титана и интерметаллидов Ti_3Al и $TiAl$, остальные пики, по-видимому, принадлежат

нестехиометрическим соединениям, полученным в неравновесных условиях. В процессе нагрева от комнатной температуры до 550 °С кроме теплового расширения наблюдается расщепление некоторых пиков. Выдержка образца при температуре 550 °С в течение 30 мин не привела к существенному изменению вида рентгенограммы. При дальнейшем нагреве продолжается расщепление некоторых пиков и нелинейное изменение их положений с температурой, вероятно, связанное с тепловым расширением. При достижении температуры 1140 °С

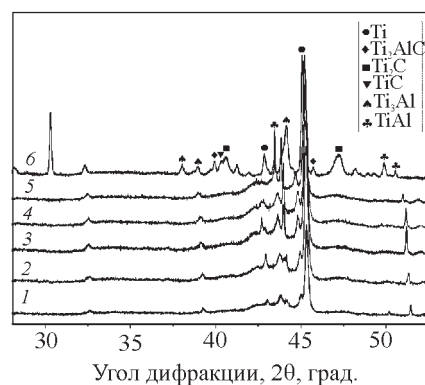


Рис. 4. Набор рентгенограмм образца с покрытием Ti – Al – C при различных температурах, °С: 1 — 30, 2 — 300, 3 — 550 (начальная), 4 — 550 (конечная), 5 — 900, 6 — 1500, в традиционном представлении.

Fig. 4. Set of XRD pattern of Ti – Al – C coating at different temperatures: °С: 1 — 30, 2 — 300, 3 — 550 (initial), 4 — 550 (final), 5 — 900, 6 — 1500.

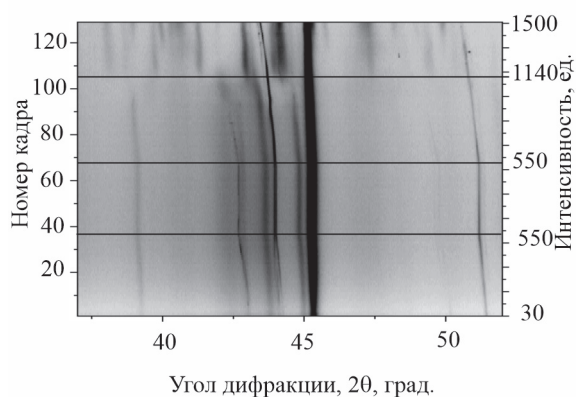


Рис. 5. Полный набор рентгенограмм образца с покрытием Ti – Al – C в процессе эксперимента в представлении проекции интенсивности на плоскость “угол дифракции – температура”.

Fig. 5. Full set of XRD pattern of Ti – Al – C coating during experiment in the representation of the projection of intensity on the “angle of diffraction – temperature” plane.

происходит резкое изменение рентгенограммы. В покрытии проявляются пики фаз Ti_2C , TiC , вышеупомянутых интерметаллидов Ti – Al, а также целевой МАХ фазы Ti_2AlC . Некоторые пики не удалось связать с какими-либо фазами. Полученные результаты съемки образца с покрытием при нагреве могут означать то, что в покрытии наблюдается дефицит алюминия, помимо этого, по-видимому, для формирования нужной МАХ фазы Ti_2AlC не хватило энергии. На рис. 4 показан набор рентгенограмм при различных температурах в традиционном представлении “угол дифракции – интенсивность”, а на рис. 5 — в представлении проекции интенсивности на плоскость “угол дифракции – температура”. Как было показано выше, в случае термообработки *ex situ* в вакуумной печи для кристаллизации покрытия достаточно температуры 800 °С. Вероятно, разница температур кристаллизации и различный фазовый состав покрытий обусловлен разной скоростью и условиями нагрева. Однако для полного понимания происходящих процессов потребуются дальнейшие исследования.

Выводы

Показана принципиальная возможность синтеза МАХ фаз Ti – Al – C при помощи катодно-дугового осаждения покрытий с плазменным ассистированием в смеси реакционного газа ацетилена и аргона с последующим ступенчатым отжи-

гом. После осаждения покрытие имеет аморфную структуру, которая приобретает кристаллическое строение после отжига при температуре 800 °С в течении 1 ч в вакууме. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в покрытии формируются фазы $TiAl_2$, Ti_2AlC и Al_4C_3 . Повышение температуры отжига приводит к образованию в покрытии фазы Ti_2C .

В случае исследования на источнике синхротронного излучения при нагреве до температуры 1500 °С покрытие также кристаллизуется с образованием смеси карбидов титана, интерметаллидов Ti – Al, а также МАХ фазы Ti_2AlC . Вероятно, различная температура кристаллизации и фазовый состав покрытия обусловлен разными условиями нагрева.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348).

Литература/References

1. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. Annual review of materials research, 2011, v. 41 pp. 195 – 227.
2. Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics. American Ceramics Society Bulletin, 2013, v. 92, no. 3, pp. 20 – 27.
3. Low I.M., Sakka Y., Hu C.F. MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments. IGI Global, 2013, 679 p.
4. Barsoum M.W. Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n = 1 - 3$ and $X = C, N$). Model. J. Electrochem. Soc., 2001, v. 8, pp. 148 – 156.
5. Wang X.H., Zhou Y.C. High-temperature oxidation behavior of Ti_2AlC in air. Oxidation of Metals, 2003, v. 59, pp. 303 – 320.
6. Sundberg M., Malmqvist G., Magnusson A., El-Raghy T. Alumina forming high temperature silicides and carbides. Ceramics International, 2004, v. 30, pp. 1899 – 1904.
7. Byeon J.W., Liu J., Hopkins M., Fischer W. et al. Microstructure and residual stress of alumina scale formed on Ti_2AlC at high temperature in air. Oxidation of Metals, 2007, v. 68 (1), pp. 97 – 111.
8. Pazniak A., Bazhin P., Shplis N., Kolesnikov E., Shchetinin I. $Ti_3C_2T_x$ MXene characterization produced from SHS-ground Ti_3AlC_2 . Materials and Design, 2019, v. 183, art. 108143, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108143.
9. Pazniak A., Bazhin P., Shchetinin I., Kolesnikov E., Prokopets A., Dense N. Ti_3AlC_2 based materials obtained by SHS-extrusion and compression methods. Ceramics International, 2019, v. 45, no. 2, pp. 2020 – 2027, doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.101.

10. Berger O. The correlation between structure, multi-functional properties and application of PVD MAX phase coatings. Part I. Texture and room temperature properties. *Surface Engineering*, 2020, v. 36, no. 3, pp. 225 – 267.
11. Berger O. The correlation between structure, multi-functional properties and applications of PVD MAX phase coatings. Part II. Texture and high-temperature properties. *Surface Engineering*, 2020, v. 36, no. 3, pp. 268 – 302.
12. Berger O. The correlation between structure, multi-functional properties and application of PVD MAX phase coatings. Part III. Multifunctional applications. *Surface Engineering*, 2020, v. 36, no. 3, pp. 303 – 325.
13. Eklund P., Beckers M., Jansson U. et al The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 2010, v. 518, no. 8, pp. 1851 – 1878.
14. Eklund P., Rosen J., Persson P.O.Å. Layered ternary $M_{n+1}AX_n$ phases and their 2D derivative MXene: an overview from a thin-film perspective. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, v. 50, no. 11, art. 113001.
15. Wang Z., Li W., Wang C. et al. Transforming the amorphous Ti – Al – C coatings to high-purity Ti_2AlC MAX phase coatings by prolonged annealing at 550 °C. *Materials Letters*, 2020, v. 261, art. 127160.
16. Torres C., Quispe R., Calderón N. Z. et al. Development of the phase composition and the properties of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX-phase thin films — A multilayer approach towards high phase purity. *Applied Surface Science*, 2021, v. 537, art. 147864.

Статья поступила в редакцию — 7.09.2022 г.

после доработки — 7.10.2022 г.

принята к публикации — 10.10.2022 г.

Маслов Алексей Андреевич — Уфимский государственный авиационный технический университет (450008, Республика Башкортостан, Уфа, ул. К. Маркса, 12), лаборант, специалист в области жаростойких и теплобарьерных покрытий. E-mail: alexey.maslov2011@gmail.com.

Назаров Алмаз Юнирович — Уфимский государственный авиационный технический университет (450008, Республика Башкортостан, Уфа, ул. К. Маркса, 12), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области износостойких покрытий для режущего инструмента. E-mail: nazarov_almaz15@mail.ru.

Николаев Алексей Александрович — Уфимский государственный авиационный технический университет (450008, Республика Башкортостан, Уфа, ул. К. Маркса, 12), лаборант, специалист в области упрочнения титановых сплавов. E-mail: alex.nkv8@gmail.com.

Варданян Эдуард Леонидович — Уфимский государственный авиационный технический университет (450008, Республика Башкортостан, Уфа, ул. К. Маркса, 12), доктор технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области упрочнения металлорежущего инструмента. Погиб 11.08.2022.

Рамазанов Камиль Нруллаевич — Уфимский государственный авиационный технический университет (450008, Республика Башкортостан, Уфа, ул. К. Маркса, 12), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области ионного азотирования. E-mail: ramazanov.kn@ugatu.su.

Investigation of coatings based on the Ti – Al – C system using synchrotron radiation and X-ray diffraction

A. A. Maslov, A. Yu. Nazarov, A. A. Nikolaev, E. L. Vardanyan, K. N. Ramazanov

The paper presents results of the phase composition investigations of coatings based on the Ti – Al – C system using an X-ray diffractometer and a synchrotron radiation source. A coating based on the Ti – Al – C system was deposited on molybdenum and titanium samples by cathodic-arc deposition from two single-component titanium and aluminum cathodes in a mixture of acetylene and argon. The results of the study of the phase composition showed that the formation of the Ti_2AlC and Ti_2C phases depends on the heat treatment mode. Using synchrotron radiation, the phase stability of the coating was studied when the sample was heated to 1500 °C in vacuum. It has been established that the coating after deposition has an amorphous structure, which crystallizes after annealing in vacuum with the formation of Ti_2AlC , Ti_2C phases and Ti – Al intermetallic compounds.

Keywords: plasma treatment, cathodic arc deposition, MAX phase, synchrotron radiation, X-ray diffraction analysis.

Maslov Alexey — Ufa State Aviation Technical University (Ul. K. Marksa 12, Ufa, The Republic of Bashkortostan, Volga Federal District, Russian Federation, 450008), laboratory assistant, specialist in the field of oxidation resistant and thermal barrier coatings. E-mail: alexey.maslov2011@gmail.com.

Nazarov Almaz — Ufa State Aviation Technical University (Ul. K. Marksa 12, Ufa, The Republic of Bashkortostan, Volga Federal District, Russian Federation, 450008), PhD, researcher, specialist in the field of wear-resistant coatings for cutting tools. E-mail: nazarov_almaz15@mail.ru.

Nikolaev Aleksey — Ufa State Aviation Technical University (Ul. K. Marksa 12, Ufa, The Republic of Bashkortostan, Volga Federal District, Russian Federation, 450008), laboratory assistant, specialist in the field of hardening of titanium alloys. E-mail: alex.nkv8@gmail.com.

Vardanyan Eduard — Ufa State Aviation Technical University (Ul. K. Marksa 12, Ufa, The Republic of Bashkortostan, Volga Federal District, Russian Federation, 450008), PhD, senior researcher, specialist in the field of hardening of metal-cutting tools. Died 11.08.2022.

Ramazanov Kamil — Ufa State Aviation Technical University (Ul. K. Marksa 12, Ufa, The Republic of Bashkortostan, Volga Federal District, Russian Federation, 450008), PhD, leading researcher, specialist in the field of ion nitriding. E-mail: ramazanov.kn@ugatu.su.