



Исследование триботехнических характеристик покрытий Ta–Zr–Si–B–C–N

А. Д. Сытченко[✉], Р. А. Вахрушев, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ alina-sytchenko@yandex.ru

Аннотация. Покрытия Ta–Zr–Si–B–C–N были нанесены методом магнетронного распыления с использованием композиционной мишени TaSi₂–Ta₃B₄–(Ta, Zr)B₂. В качестве рабочего газа использовали Ar, а также смеси газов Ar + N₂ и Ar + C₂H₄. Структуру и состав покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и рентгенофазового анализа. Толщину и стойкость покрытий к абразивному воздействию оценивали по схеме «шарик–шлиф». Испытания на эрозионную стойкость проводили с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (Россия). Триботехнические испытания в режиме трения–скольжения осуществляли на автоматизированной машине трения HT Tribometer («CSM Instruments», Швейцария). Зону износа после триботехнических испытаний исследовали с помощью оптического профилометра Wyko 1100 («Veeco», США). Результаты показали, что покрытие Ta–Zr–Si–B характеризуется столбчатой структурой с размером кристаллитов *h*-TaSi₂ порядка 11 нм. Введение азота и углерода в состав покрытий привело к подавлению столбчатого роста и снижению размера кристаллитов *h*-TaSi₂ в 2–4 раза. Лучшую абразивную и эрозионную стойкость показали углеродсодержащие покрытия. Испытания на трение–скольжение показали, что покрытие Ta–Zr–Si–B характеризуется стабильным коэффициентом трения на уровне 0,3, начиная с 25 °С и до максимальной рабочей температуры 250 °С. Введение азота привело к росту коэффициента трения до значений 0,8–1,0 при *t* = 50–110 °С. Покрытие с минимальной концентрацией углерода показало стабильный коэффициент трения ~0,3 до максимальной температуры 250 °С. Наилучший результат продемонстрировал образец, содержащий наибольшее количество углерода: его коэффициент трения сохранялся на уровне 0,25 до температуры 350 °С.

Ключевые слова: магнетронное напыление, покрытия, TaSi₂, ZrB₂, абразивная и эрозионная стойкость, высокотемпературная трибология

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00117-П).

Авторы признательны ведущему инженеру Н.В. Швындиной (НИТУ МИСИС) за помощь в проведении структурных исследований.

Для цитирования: Сытченко А.Д., Вахрушев Р.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Исследование триботехнических характеристик покрытий Ta–Zr–Si–B–C–N. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):62–70. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-62-70>

Investigation of the tribological characteristics of Ta–Zr–Si–B–C–N coatings

A. D. Sytchenko[✉], R. A. Vakhrushev, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev

National University of Science and Technology “MISIS”
4 bld.1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

 alina-sytchenko@yandex.ru

Abstract. Ta–Zr–Si–B–C–N coatings were deposited by magnetron sputtering using a TaSi₂–Ta₃B₄–(Ta, Zr)B₂ composite target. Ar, as well as Ar + N₂ and Ar + C₂H₄ gas mixtures, were used as the working gas. The structure and composition of the coatings were studied by scanning electron microscopy, glow-discharge optical emission spectroscopy, and X-ray diffraction. A Calowear tester was used to measure the thickness and abrasion resistance of the coatings. Erosion resistance tests were carried out using a UZDN-2T (Russia) ultrasonic disperser. Tribological tests in the sliding friction mode were carried out on an HT Tribometer (CSM Instruments, Switzerland) automated friction machine. The wear zone after tribological testing was examined using a Veeco Wyko 1100 (Veeco, USA) optical profiler. The results showed that the Ta–Zr–Si–B coating was characterised by a columnar structure with an *h*-TaSi₂ crystallite size of 11 nm. The introduction of nitrogen and carbon into the composition of the coatings led to the suppression of columnar growth and a ~2–4-fold decrease in the size of *h*-TaSi₂ crystallites. Carbon-containing coatings demonstrated the best abrasive resistance. The sliding friction tests showed that the Ta–Zr–Si–B coating is characterised by a stable coefficient of friction of 0.3 at a temperature of 25 °C up to the maximum working temperature of 250 °C. The introduction of nitrogen led to an increase in the coefficient of friction up to 0.8–1.0 at a *t* = 50–110 °C. The coating with the minimum carbon concentration showed a stable coefficient of friction of ~0.3 up to a maximum temperature of 250 °C. The best result was demonstrated by the sample containing the maximum amount of carbon, with its coefficient of friction remaining at the 0.25 level up to a temperature of 350 °C.

Keywords: magnetron sputtering, coatings, TaSi₂, ZrB₂, abrasion and erosion resistance, high-temperature tribology

Acknowledgements: This work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project 19-19-00117-П). The authors are grateful to Senior Engineer N.V. Shvyndina (NUST MISIS) for the help in the structural studies.

For citation: Sytchenko A.D., Vakhrushev R.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Investigation of the tribological characteristics of Ta–Zr–Si–B–C–N coatings. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):63–70.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-63-70>

Введение

Дисилицид тантала является одним из перспективных материалов в семействе высокотемпературной керамики из-за высоких температуры плавления (2300±100 °C) [1], удельного электросопротивления (50–70 мкОм·см) [2], твердости (16 ГПа) [3], прочности при температурах свыше 1000 °C и хорошей жаростойкости [4]. Покрyтия TaSi₂ характеризуются высокой термической стабильностью до 500 °C и жаростойкостью при 800 °C за счет образования оксидного слоя Ta₂O₅–SiO₂ [5]. Покрyтия TaSi₂ часто применяются в полупроводниковой промышленности из-за низкого удельного сопротивления (70 мкОм·см) при *t* = 800–900 °C [6; 7].

Для повышения механических и трибологических свойств, а также жаростойкости силицид тантала легируют различными элементами, такими как C, N, B, Hf и Zr [8–16]. Покрyтие TaSi₂, легированное углеродом, демонстрирует хорошие показатели стойкости к высокотемпературной эрозии при тепловом потоке 2,4 МВт/м² [9] и жаростойкости при *t* = 900 °C в течение более 233 ч [10]. Высокую жаростойкость авторы объясняют образованием плотного оксидного слоя Ta₂O₅–SiO₂. Введение азота также позволяет повысить механические свойства и жаростойкость покрyтий TaSi₂.

В работе [11] была выявлена экстремальная зависимость твердости и вязкости разрушения от содержания азота: максимальные их значения *H* = 36 ГПа и *K_{1c}* = 3,95 МПа·м^{0.5} достигались при концентрации 35 ат. % N. Покрyтие Ta–Si–N характеризуется хорошими жаростойкостью и термической стабильно-

стью при *t* = 700 °C [12]. Ранее нами были проведены исследования структуры и свойств покрyтий системы Ta–Si–N [13]. Результаты показали, что покрyтия с оптимальной концентрацией азота обладали максимальными значениями твердости (24 ГПа) и упругого восстановления (77 %), а также демонстрировали высокую жаростойкость при *t* = 1200 °C. Известно, что введение азота в покрyтия Ta–Si–C способствует росту трибологических характеристик при температурах до 800 °C за счет образования тройного оксида TaSiO_x в зоне контакта [14].

Исследования по влиянию добавок боридов переходных металлов в состав покрyтий на основе TaSi₂ ограничены несколькими работами. Легирование боридом циркония покрyтий Ta–Si–C [15] способствует повышению адгезионной и когезионной прочности. Образцы демонстрируют хорошую стойкость к окислению при *t* = 1500 °C, что может быть связано с образованием защитного оксидного слоя ZrO₂–SiO₂, препятствующего проникновению кислорода. Ранее нами были исследованы структура и жаростойкость покрyтий Ta–Zr–Si–B–C–N [16], полученных методом магнетронного распыления в различных газовых средах.

Данная работа посвящена исследованию триботехнических характеристик покрyтий Ta–Zr–Si–B–C–N в условиях абразивного и эрозионного воздействий, а также в режиме трения–скольжения.

Материалы и методы исследований

Покрyтия были нанесены методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока. Распыляемая

композитная мишень $\text{TaSi}_2\text{--Ta}_3\text{B}_4\text{--(Ta, Zr)B}_2$ (состава, ат. %: 70,8 Ta, 18,6 Si, 7,4 Zr, 2,9 B) диаметром 120 мм и толщиной 6 мм была получена методом горячего прессования измельченных продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для осаждения покрытий использовалась установка на базе откачивающей системы УВН-2М (АО «Кварц», Россия), принципиальная схема которой приведена в работе [17]. В качестве модельных подложек для нанесения покрытий использовались пластины и диски из оксида алюминия марки ВОК-100-1 (АО «Поликор», Россия). Подложки перед нанесением покрытия подвергались очистке в изопропиловом спирте на установке УЗДН-2Т (НПП «УкрРосПрибор», Украина) с рабочей частотой 22 кГц в течение 5 мин, а также в вакууме с помощью ионного источника щелевого типа (ионы Ar^+ , 2 кэВ) в течение 20 мин. В качестве рабочего газа использовался Ar (99,9995 %), а также его смеси с N_2 (99,999 %) и C_2H_4 (99,95 %). Расход контролировался системой газонапуска (ООО «Элточприбор», Россия). Его значения представлены в таблице.

Покрытия осаждались при следующих условиях: расстояние между подложкой и мишенью составляло 80 мм, остаточное давление – 10^{-3} Па, рабочее давление в вакуумной камере – 0,1÷0,2 Па. Мощность на магнетроне поддерживалась постоянной на уровне 1 кВт с помощью источника питания Pinnacle+ («Advanced Energy», США), время осаждения – 40 мин.

Профили распределения элементов и усредненный по толщине состав покрытий определялись с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon», Франция) [18]. Структура покрытий изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа S-3400 («Hitachi», Япония). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D2 Phaser («Bruker», Германия) с использованием CuK_α -излучения. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) выполнялись на приборе PHI 5000 VersaProbe-II («ULVAC-PHI», США). Источником возбуждения являлось монохроматизи-

рованное AlK_α -излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 50 Вт, диаметром 200 мкм.

Толщина и стойкость покрытий к абразивному воздействию оценивались с помощью Calowear-тестера (ОАО «НИИТАвтопром», Россия) по схеме «шарик–шлиф» согласно методике [19]. Материал подвергался воздействию абразивной суспензии DiaPro с дисперсностью поликристаллических алмазов 1 мкм, подаваемой в зазор между вращающимся стальным шариком ШХ-15 диаметром 27 мм и поверхностью неподвижного образца. Скорость вращения шарика составляла 13 об/мин, нагрузка – 1,5 Н. Определение объема удаленного материала покрытия проводилось на основе двумерных микроскопических изображений.

Абразивные испытания позволили также определить толщину покрытия по формуле

$$S = \frac{b^2 - a^2}{8R},$$

где b – диаметр следа износа, мкм; a – диаметр подложки, мкм; R – радиус шарика, мкм.

Объем удаленного материала покрытия рассчитывался по уравнению

$$V = \frac{\pi}{64R} (b^4 - a^4),$$

где b и a – внешний и внутренний диаметры кратера соответственно, мм.

Эрозионные испытания осуществлялись с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (НПП «УкрРосПрибор», Украина). В рабочей зоне располагалась емкость, в которую помещался образец, затем добавлялись 20 мл воды и абразивный материал Si_3N_4 массой 5 г. Расстояние от волновода до поверхности подложки составляло 1 мм, частота устанавливалась на уровне 22 кГц. Эксперимент длился 15–60 мин. Изменение массы образцов покрытий вследствие эрозионного воздействия оценивалось с помощью аналитических весов GR202 (AND, Япония) с точностью 0,01 мг.

Испытания покрытий на трение–скольжение проводились на автоматизированной машине тре-

Расход газа и химический состав покрытий
Gas flow rate and chemical composition of the coatings

№ обр.	Расход газа, см ³ /мин			Содержание, ат. %					
	Ar	N ₂	C ₂ H ₄	Ta	Zr	Si	B	N	C
1	25	–	–	40,0	7,5	28,0	24,5	0	0
2	20	5	–	27,3	7,7	22,3	22,3	20,4	0
3	15	10	–	19,3	5,4	17,1	15,7	42,5	0
4	20	–	5	28,1	10,1	25,7	23,6	0	12,5
5	15	–	10	22,1	8,0	21,1	18,4	0	30,4

ния HT Tribometer («CSM Instruments», Швейцария) с использованием контртела в виде шарика из Al_2O_3 диаметром 6 мм. Нагрузка составляла 1 Н. Запись изменения коэффициента трения производилась в процессе нагрева от температуры 25 °С до 500 °С. Зоны контакта после трибологических испытаний в режимах абразивного износа и трения–скольжения исследовались с помощью оптического профилометра Wyko 1100 («Veeco», США).

Результаты и их обсуждение

Состав и микроструктура покрытий

Элементный состав покрытий представлен в таблице. Видно, что концентрации в них азота и углерода возрастали с увеличением расходов газов N_2 и C_2H_4 соответственно.

Рентгенограммы покрытий, снятые в диапазоне $2\theta = 20\div 50^\circ$, приведены на рис. 1, а.

Помимо пиков от подложки Al_2O_3 (карточка JCPDS 88–0107) на рентгенограмме покрытия 1 наблюдались пики, соответствующие гексагональной фазе $h\text{-TaSi}_2$ (JCPDS 89–2941). Отметим, что различия в интенсивности пиков от подложки Al_2O_3 могут быть связаны с изменением состава и аморфизацией покрытий в результате введения азота или углерода. Размер кристаллитов $h\text{-TaSi}_2$, определенный по формуле Шеррера, составлял 11 нм. При введении N_2 и C_2H_4 в газовую среду формировались покрытия

с высокодисперсной или аморфной структурой. Для азот- и углеродсодержащих покрытий положение максимумов пиков, расположенных в диапазоне $2\theta = 25\div 45^\circ$, было близко к положению наиболее интенсивных пиков ГЦК-фаз TaN (JCPDS 89–5198) и TaC (JCPDS 89–3831).

Размер кристаллитов фазы $h\text{-TaSi}_2$ для реакционных покрытий 2–5 оценивался по минимально перекрывающимся линиям. У покрытий 2 и 3, осажденных при расходе N_2 5 и 10 $\text{см}^3/\text{мин}$, они составляли 6,0 и 4,5 нм, а для углеродсодержащих покрытий 4 и 5 они были близки – 3,5 и 3,0 нм соответственно. Снижение размеров кристаллитов $h\text{-TaSi}_2$ и аморфизация покрытий при переходе к реакционным средам связаны с образованием новых фаз TaN, TaC, которые, по-видимому, прерывают рост кристаллитов $h\text{-TaSi}_2$.

Согласно СЭМ-изображениям базовое покрытие 1 имело столбчатую структуру (см. рис. 1, б). Важно отметить, что это неблагоприятно сказывается на механических свойствах и жаростойкости покрытий [20; 21]. Все реакционные покрытия показали идентичную структуру. Введение в газовую среду N_2 и C_2H_4 привело к подавлению столбчатого роста и образованию высокодисперсных кристаллитов.

Методом «шарик–шлиф» было определено, что покрытия 1 и 2 имеют близкую толщину, равную 7,2 и 7,0 мкм соответственно (рис. 2). Повышение концентрации азота привело к ее росту на 25 %. В работе [11] был получен аналогичный результат,

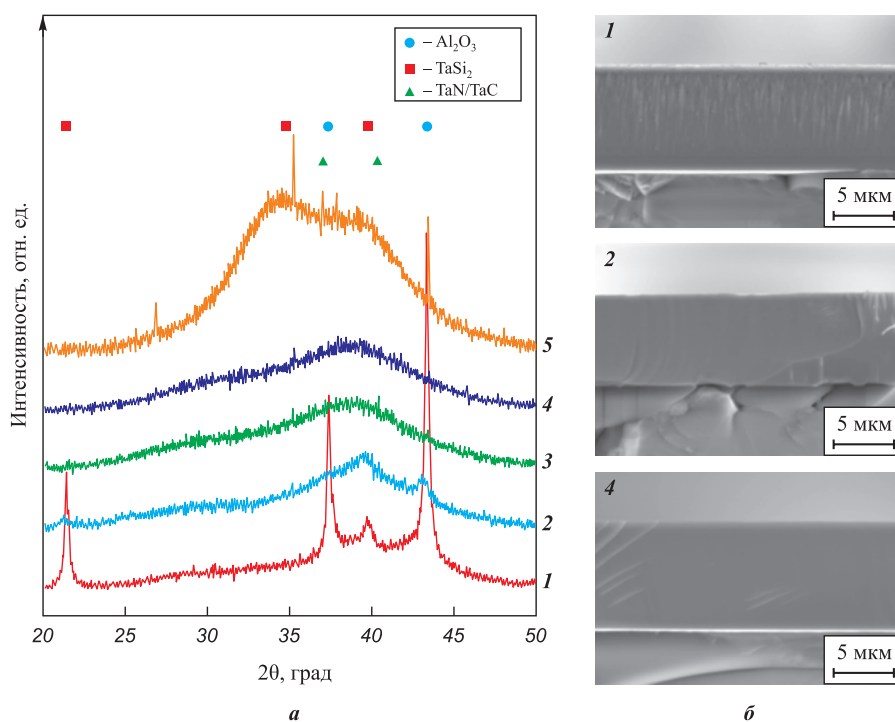


Рис. 1. Рентгенограммы покрытий 1–5 (а) и СЭМ-изображения поперечного излома покрытий 1, 2 и 4 (б)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the coatings 1–5 (a) and cross-section SEM images of the coatings 1, 2 and 4 (b)

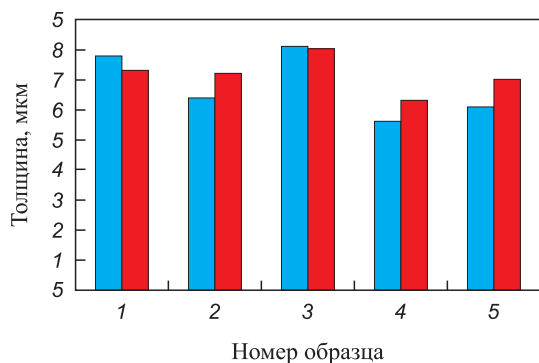


Рис. 2. Сравнение значений толщины покрытий 1–5, полученных методами «шарик-шлиф» (■) и по СЭМ-изображениям поперечных изломов (■)

Fig. 2. Comparison of the thicknesses of coatings 1–5 obtained by the Calowear tester (■) and from the cross-section SEM images of the coatings (■)

связанный с ростом толщины покрытий при повышении расхода газа N_2 . Увеличение расхода C_2H_4 до 5 и 10 cm^3/min привело к снижению толщины на 18 и 10 % соответственно. Было проведено сравнение данных, полученных методом «шарик-шлиф», со значениями толщины, определенными по СЭМ-изображениям поперечных изломов покрытий (рис. 2). Полученные результаты оказались близки. Таким образом, данный метод можно использовать для быстрой оценки толщины покрытий.

Эрозионная стойкость

В результате пробных испытаний был определен оптимальный режим, при котором наблюдался износ покрытий: абразивный материал – Si_3N_4 , его масса – 5 г, объем жидкости – 20 мл. На рис. 3 приведен график зависимости изменения массы от времени воздействия абразивных частиц.

Для покрытия 1, полученного в среде Ag, наблюдалась минимальная потеря массы $\Delta m = -0,2$ мг на протяжении всего эксперимента. Для покрытия 2 на временном участке от 0 до 30 мин величина Δm увеличивалась до 0,2 мг, что, вероятно, связано с налипанием продуктов износа и абразивных частиц на поверхность образца. Последующее снижение массы на 3,8 мг в период 30–60 мин связано с износом покрытия (рис. 3, б). Покрытие 3 характеризовалось $\Delta m = -0,3$ мг на протяжении 60 мин, что близко к данным, полученными для нереакционного покрытия. Для углеродсодержащего образца 4 отмечено нестабильное поведение: величина Δm выросла на 1,0 мг на временном участке 0–15 мин, а далее при 15–30 мин воздействия она снизилась до исходных значений. В интервале 30–60 мин значение $\Delta m = 0,8$ мг. Покрытие 5 с максимальной концентрацией углерода показало $\Delta m = 1,5$ мг в промежутке 0–15 мин, после чего масса образца

постепенно снижалась и к 60-й минуте испытания была близка к начальной ($\Delta m \approx -0,1$ мг).

При визуальном осмотре образцов можно отметить, что на поверхности покрытия 1 следов износа не было (рис. 3, б), у покрытий, полученных в азоте, выявлялась четкая граница износа в виде круга с заметными участками подложки, а у образцов, полученных в среде этилена, следы износа были менее выражены, участков, соответствующих подложке, не наблюдалось.

Таким образом, лучшую эрозионную стойкость показали образцы, полученные в средах Ag и Ag + C_2H_4 . Высокую эрозионную стойкость углеродсодержащих покрытий можно объяснить повышенной твердостью карбидной фазы TaC по сравнению с фазами TaN и TaSi₂ [22; 23].

Абразивная стойкость

Результаты абразивных испытаний показали, что на поверхности всех образцов наблюдались царапины от воздействия абразивных частиц. На рис. 4 представлены глубины кратеров износа (H) и толщины (h) при абразивном воздействии для покрытий 1–5.

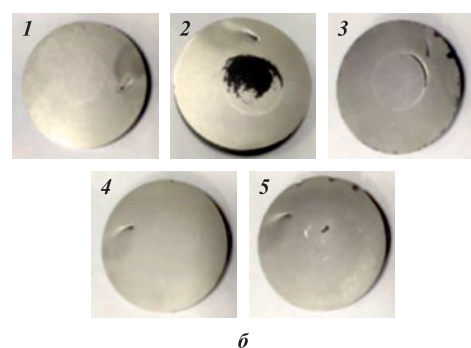
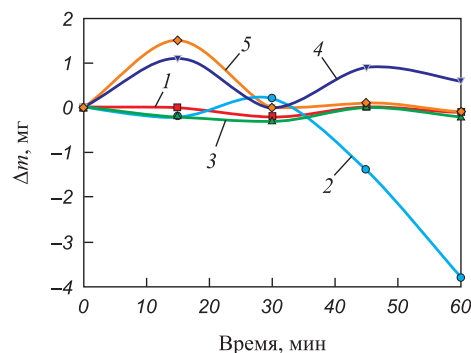


Рис. 3. График зависимости изменения массы от времени воздействия абразивных частиц (а) и фотографии образцов после 60 мин воздействия (б) 1–5 – номера образцов покрытий

Fig. 3. Dependence of the change in mass on the time of exposure to abrasive particles (a) and photographs of samples after 60 min of exposure (b) 1–5 – numbers of coating samples

Зависимость объема удаленного материала (V) от времени абразивного воздействия (1 и 3 мин) для исследуемых образцов приведена на рис. 5. Покрытия 1, 3–5 показали близкие между собой значения $H = 4 \div 5$ мкм и $V = 5 \div 6 \cdot 10^{-4}$ мм³, отличающиеся в пределах погрешности. Азотсодержащее покрытие 2 имеет максимальные $H = 5$ мкм и $V = 11 \cdot 10^{-4}$ мм³. С увеличением времени воздействия до 3 мин у покрытий 1–3 глубина кратера была в пределах 6–7 мкм, а объем удаленного материала – $24 \cdot 10^{-4}$ мм³. Отметим, что глубина кратеров не превышала толщину образцов 1–3. Для покрытия 4 при 3-минутном воздействии величина H составила 7 мкм при толщине 6 мкм, что свидетельствует об его износе. При этом образец характеризовался более низким значением $V = 18 \cdot 10^{-4}$ мм³ по сравнению с покрытиями 1–3, что может быть обусловлено влиянием твердой подложки Al_2O_3 . Минимальные результаты ($H = 5,5$ мкм и $V = 15 \cdot 10^{-4}$ мм³) показало покрытие 5 с наименьшей концентрацией углерода.

Суммируя полученные данные, можно сделать вывод, что покрытие, нанесенное при максимальной концентрации этилена, обладает лучшей абразивной стойкостью, что может быть связано с положительной ролью углерода в процессе трения [24].

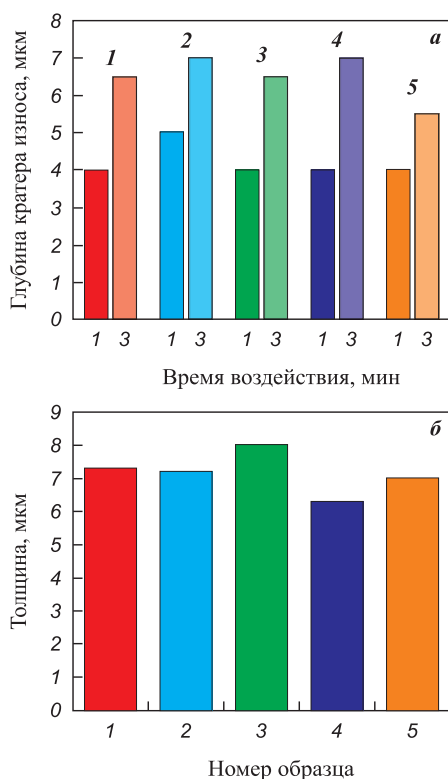


Рис. 4. Глубина кратеров износа (а) и толщина (б) при абразивном воздействии в течение 1 и 3 мин для покрытий 1–5

Fig. 4. Depth (a) and thickness (b) of wear craters under abrasive action over 1- and 3-min intervals for coatings 1–5

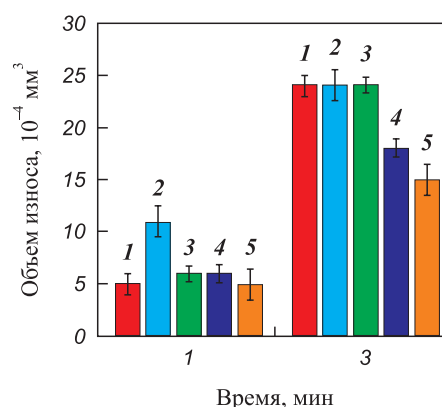


Рис. 5. Объем износа образца при абразивном воздействии в течение 1 и 3 мин для покрытий 1–5

Fig. 5. Extent of sample wear during abrasive exposure over 1- and 3-min intervals for coatings 1–5

Трибологические испытания в режиме трения–скольжения

На рис. 6 представлены результаты трибологических испытаний покрытий в режиме трения–скольжения в процессе нагрева от температуры 25 °С до 500 °С.

Покрытие 1 показало стабильный коэффициент трения $\mu \sim 0,3$ до $t = 225$ °С. Выше данной температуры значение μ возрастало до $>0,8$, что свидетельствует об износе покрытия. Для образца 2 коэффициент трения был не стабилен во всем температурном диапазоне. На участке 25–110 °С наблюдался скачок μ от 0,2 до 0,82, что может быть связано с наработкой продуктов износа в процессе трения. Дальнейшее снижение μ до 0,3 обусловлено удалением продуктов износа из зоны трибоконтакта. После стабильного участка 150–210 °С величина μ плавно возрастала и при $t = 400$ °С превысила значение 0,8.

Покрытие 3 с максимальным содержанием азота при $t = 25 \div 50$ °С показало резкий рост μ до ~ 1 . Эффект повышения коэффициента трения до значений, близких к 1, может быть связан с выходом на подложку и трением материала контртела (Al_2O_3) по Al_2O_3 -подложке, сопровождающимся адгезионным взаимодействием. Подобный процесс был детально описан в работе [25] на примере возникновения трибоконтакта «сталь–сталь». Образец 4 с минимальным содержанием углерода показал стабильное значение $\mu \sim 0,3$ до температуры 250 °С. В диапазоне $t = 250 \div 350$ °С наблюдался рост μ до 0,9–1,0. Наилучший результат продемонстрировало покрытие 5 с максимальной концентрацией углерода: коэффициент трения был стабилен на уровне 0,25 до температуры 350 °С. Согласно литературным данным покрытие Ta–Si–C–N характеризуется высоким коэффициентом трения 0,6 при $t = 300 \div 400$ °С [26]. Отметим, что величина $\mu = 0,25$

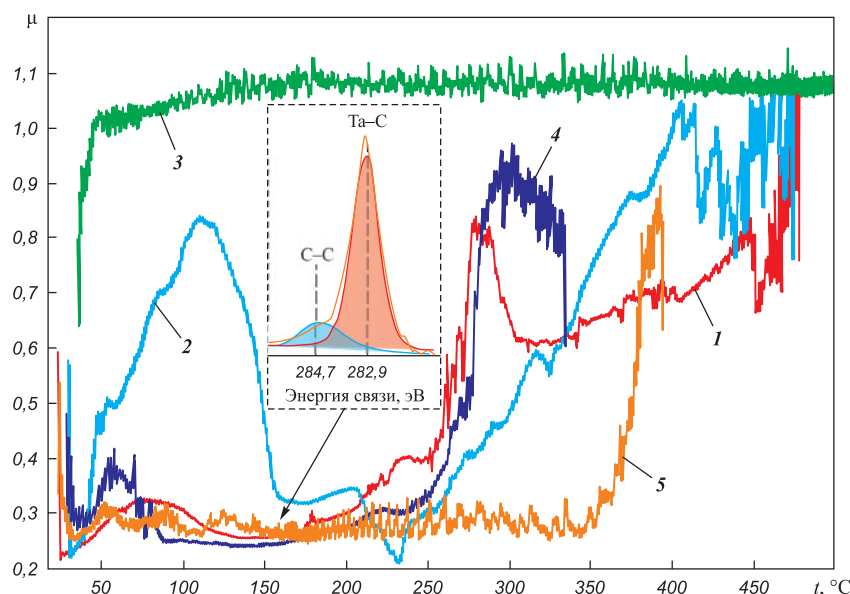


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от температуры
На вставке представлен спектр C1s для покрытия 5, полученный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Fig. 6. Dependence of the coefficient of friction on temperature
The inset shows the C1s spectrum for coating 5 obtained by X-ray photoelectron spectroscopy

для образца 5 в 2 раза меньше значений, полученных ранее для покрытия Ta–Si–C–N.

Таким образом, минимальным коэффициентом трения $\mu = 0,25$ и максимальной рабочей температурой 350°C обладает покрытие, полученное при расходе C_2H_4 $10\text{ см}^3/\text{мин}$. С целью определения причины понижения коэффициента трения при увеличении концентрации углерода были проведены исследования покрытия 5 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (см. рис. 6). На спектре C1s наблюдались пики при энергии связи 282,9 и 284,4 эВ, свидетельствующие о наличии связей Ta–C и C–C соответственно [27; 28]. Пониженный коэффициент трения может быть связан с положительной ролью свободного углерода, который в ряде случаев может выделяться при насыщении кристаллической карбидной фазы и играть при трении роль твердой смазки [29]. Также нельзя исключать влияние карбидной фазы MeC , обладающей более низким коэффициентом трения по сравнению с нитридной фазой MeN [30].

Закключение

В настоящей работе получены покрытия системы Ta–Zr–Si–B–C–N методом магнетронного распыления с использованием мишени $\text{TaSi}_2\text{–Ta}_3\text{B}_4\text{–(Ta, Zr)B}_2$. В качестве рабочего газа использовались Ar, а также смеси $\text{Ar} + \text{N}_2$ и $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_4$. Нереакционное покрытие Ta–Zr–Si–B характеризовалось столбчатой структурой с размером кристаллитов гексагональной фазы $h\text{-TaSi}_2$ около 11 нм. При введении в рабочую среду N_2 и C_2H_4

наблюдалось изменение столбчатой структуры на равноосную с размером зерна $h\text{-TaSi}_2$ порядка 3–6 нм. Толщина покрытий находилась в пределах 6,0–8,1 мкм.

Результаты абразивных испытаний показали, что при воздействии в течение 1–3 мин лучшей абразивной стойкостью обладает образец, полученный при максимальной концентрации этилена. Данный эффект связан с положительной ролью углерода, который играет роль твердой смазки при трении.

Эрозионные испытания показали, что базовый образец имеет минимальное изменение массы –0,2 мг. Введение азота не повлияло на эрозионную стойкость, и значения потери массы для образцов 2 и 3 составили –0,2 и –0,3 мг соответственно. Введение в рабочую среду C_2H_4 способствовало росту Δm до 1,1–1,5 мг. На поверхности углеродсодержащих образцов износа не наблюдалось, что говорит об их лучшей эрозионной стойкости.

Испытания на трение–скольжение показали, что покрытие 1 имеет стабильный коэффициент трения $\mu = 0,3$ до максимальной рабочей температуры 225°C . Введение азота привело к росту значений μ покрытий до 0,8–1,0 и снижению максимальной рабочей температуры до $50\text{–}110^\circ\text{C}$. Образец с минимальной концентрацией углерода характеризовался коэффициентом трения $\sim 0,3$ до 250°C , что близко к значениям для нереакционного покрытия. Наилучший результат продемонстрировал образец 5, содержащий максимальное количество углерода: его коэффициент трения сохранялся на уровне 0,25 до температуры 350°C .

Список литературы / References

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. Т. 1. М.: Металлургия, 1979. 272 с.
2. Schultes G., Schmitt M., Goettel D., Freitag-Weber O. Strain sensitivity of TiB_2 , TiSi_2 , TaSi_2 and WSi_2 thin films as possible candidates for high temperature strain gauges. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2006;126(2):287–291. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.05.023>
3. Sciti D., Silvestroni L., Celotti G., Melandri C., Guicciardi S. Sintering and mechanical properties of ZrB_2 – TaSi_2 and HfB_2 – TaSi_2 ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(10):3285–3291. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02593.x>
4. Shon I.J., Ko I.Y., Chae S.M., Na K.I. Rapid consolidation of nanostructured TaSi_2 from mechanochemically synthesized powder by high frequency induction heated sintering. *Ceramics International*. 2011;37(2):679–682. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.054>
5. Niu Y., Huang L., Zhai C., Zeng Y., Zheng X., Ding C. Microstructure and thermal stability of TaSi_2 coating fabricated by vacuum plasma spray. *Surface and Coatings Technology*. 2015;279:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.025>
6. Blanquet E., Vahlas C., Madar R., Palleau J., Torres J., Bernard C. A thermodynamic and experimental approach to TaSi_2 chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*. 1989;177(1):189–206. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90567-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90567-1)
7. Mansour A.N. Effect of temperature on microstructure and electrical properties of TaSi_2 thin films grown on Si substrates. *Vacuum*. 2011;85(6):667–671. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.10.003>
8. Zhang M., Ren X., Chu H., Lv J., Li W., Wang W., Yang Q., Feng P. Oxidation inhibition behaviors of the HfB_2 – SiC – TaSi_2 coating for carbon structural materials at 1700 °C. *Corrosion Science*. 2020;177:108982. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108982>
9. Liu F., Li H., Gu S., Yao X., Fu Q. Ablation behavior and thermal protection performance of TaSi_2 coating for SiC coated carbon/carbon composites. *Ceramics International*. 2019;45(3):3256–3262. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.230>
10. Shi X., Zeng X., Li H., Fu Q., Zou J. TaSi_2 oxidation protective coating for SiC coated carbon/carbon composites. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2011;40(3):403–406. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(11\)60024-6](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(11)60024-6)
11. Monclús M.A., Yang L., López-Cabañas I., Castillo-Rodríguez M., Zaman A., Wang J., Meletis E.I., González-Arrabal R., Llorca J., Molina-Aldareguía J.M. High temperature mechanical properties and microstructure of hard TaSiN coatings. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;797:139976. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139976>
12. Mešić B., Schroeder H. Properties of TaSiN thin films deposited by reactive radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2012;520(13):4497–4500. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.068>
13. Сытченко А.Д., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Структура и свойства покрытий Ta–Si–N, полученных методом импульсного магнетронного распыления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021;15(2):60–67. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-60-67>
14. Sytychenko A.D., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev P.V. Structure and properties of Ta–Si–N coatings obtained by pulsed magnetron sputtering. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62(5):611–617. <https://doi.org/10.3103/S1067821221050151>
15. Bondarev A.V., Vorotilo S.A., Shchetinin I.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Fabrication of Ta–Si–C targets and their utilization for deposition of low friction wear resistant nanocomposite Si–Ta–C–(N) coatings intended for wide temperature range tribological applications. *Surface and Coatings Technology*. 2019;359:342–353. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.030>
16. Ren Y., Qian Y., Xu J., Jiang Y., Zuo J., Li M. Oxidation and cracking/spallation resistance of ZrB_2 – SiC – TaSi_2 –Si coating on siliconized graphite at 1500 °C in air. *Ceramics International*. 2020;46(5):6254–6261. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.095>
17. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytychenko A.D., Vorotilo S.A., Klechkovskaya V.V., Lopatin V.Y., Levashov E.A. Structure, oxidation resistance, mechanical, and tribological properties of N- and C-doped Ta–Zr–Si–B hard protective coatings obtained by reactive D.C. magnetron sputtering of TaZrSiB ceramic cathode. *Coatings*. 2020;10(10):946. <https://doi.org/10.3390/coatings10100946>
18. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytychenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčák J., Levashov E.A. Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets. *Surface and Coatings Technology*. 2022;442:128141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128141>
19. Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Возможности метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда GDOES при исследовании покрытий. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013;(2):60–70. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-2-60-70>
20. Kiryukhantsev-Korneev F.V. Possibilities of glow discharge optical emission spectroscopy in the investigation of coatings. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2014;55(5):494–504. <https://doi.org/10.3103/S1067821214050137>
21. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Phiri J., Gladkov V.I., Ratnikov S.N., Yakovlev M.G., Levashov E.A. Erosion and abrasion resistance, mechanical properties, and structure of the TiN, Ti–Cr–Al–N and Cr–Al–Ti–N coatings deposited by CFUBMS. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2019;55(5):913–923. <https://doi.org/10.1134/S2070205119050125>
22. Mirzaei S., Alishahi M., Souček P., Ženíšek J., Holec D., Koutná N., Buršíková V., Stupavská M., Zábanský L., Burmeister F., Blug B., Czígány Zs., Balázs K., Mikšová R., Vašina P. The effect of chemical composition on the structure, chemistry and mechanical properties of magnetron sputtered W–B–C coatings: *Modeling and Experiments*. *Surface and Coatings Technology*. 2020;383:125274. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125274>
23. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*. 2021;397:125574. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.125574>

- Technology. 2012;207:50–65.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>
22. Hu J., Li H., Li J., Huang J., Kong J., Zhu H., Xiong D. Structure, mechanical and tribological properties of TaC_x composite films with different graphite powers. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;832:153769.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153769>
 23. Nah J.W., Hwang S.K., Lee C.M. Development of a complex heat resistant hard coating based on (Ta, Si)N by reactive sputtering. *Materials Chemistry and Physics*. 2000;62(2):115–121.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00142-X)
 24. Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Justo A., Fernández A., Sánchez-López J.C. Self-lubricating Ti–C–N nanocomposite coatings prepared by double magnetron sputtering. *Solid State Sciences*. 2009;11(3):660–670.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.017>
 25. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Pierson J.F., Bychkova M.Y., Manakova O.S., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of sliding, scratching, and impact-loading behavior of hard CrB₂ and Cr–B–N films. *Tribology Letters*. 2016;63(3):44. <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0729-0>
 26. Bondarev A.V., Antonyuk M.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Polcar T., Shtansky D.V. Insight into high temperature performance of magnetron sputtered Si–Ta–C–(N) coatings with an ion-implanted interlayer. *Applied Surface Science*. 2021;541:148526.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148526>
 27. XPS Database. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
 28. Vargas M., Castillo H.A., Restrepo-Parra E., De La Cruz W. Stoichiometry behavior of TaN, TaCN and TaC thin films produced by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2013;279:7–12.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.028>
 29. Sánchez-López J.C., Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Fernández A. Tribological behaviour of titanium carbide/amorphous carbon nanocomposite coatings: From macro to the micro-scale. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(16):4011–4018.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.02.012>
 30. González-Hernández A., Morales-Cepeda A.B., Caicedo J.C., Amaya C., Olive-Méndez S.F. Structure, functional groups analysis and tribo-mechanical behavior of carbide and nitride coatings deposited on AISI 1060 substrates by RF-magnetron sputtering. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;18:5432–5443.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.075>

Сведения об авторах



Алина Дмитриевна Сытченко – мл. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» научно-учебного центра (НУЦ) СВС, МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС»

ORCID: 0000-0002-8668-5877

E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Роман Алексеевич Вахрушев – магистрант, лаборант-исследователь лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН

E-mail: romavahaa@gmail.com

Филипп Владимирович Кирюханцев-Корнеев – к.т.н, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ МИСИС; зав. лабораторией «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0003-1635-4746

E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Information about the Authors

Alina D. Sytchenko – Junior Research Scientist of the “In situ Diagnostics of Structural Transformations” Laboratory of Scientific-Educational Center of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS), MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology (NUST) “MISIS”

ORCID: 0000-0002-8668-5877

E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Roman A. Vakhruшев – MSc, Laboratory Assistant Researcher of the “In situ Diagnostics of Structural Transformations” Laboratory of Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN

E-mail: romavahaa@gmail.com

Philipp V. Kiryukhantsev-Korneev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings of NUST “MISIS”; Head of the “In situ Diagnostics of Structural Transformations” Laboratory of Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0003-1635-4746

E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Вклад авторов



А. Д. Сытченко – проведение расчетов, испытаний образцов, анализ результатов исследований, подготовка текста, формулировка выводов.

Р. А. Вахрушев – проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи.

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

Contribution of the Authors

A. D. Sytchenko – conducting the calculations, writing the text, testing the samples; analysis of the research results, writing the text, formulation of the conclusions.

R. A. Vakhruшев – testing the samples, writing the text.

Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev – formation of the main concept, goal and objectives of the study; scientific guidance, correction of the text and conclusions.

Статья поступила 28.06.2022 г.
Доработана 01.11.2022 г.
Принята к публикации 08.11.2022 г.

Received 28.06.2022
Revised 01.11.2022
Accepted 08.11.2022