

STRUCTURE COATING BASED ON B, Ti AND Si AND SYNTHESIZED BY PLASMA ASSISTED VACUUM ARC METHOD ON SOLID-STATE SUBSTRATE

*Yuri Fedorovich Ivanov ^{1a}, Olga Vasilievna Krysina ¹, Oleg Sergeevich Tolkachev ¹,
Elizaveta Alekseevna Petrikova ¹, Nikita Andreevich Prokopenko ¹,
Anatoly Anatolyevich Klopotov ², Nikolai Nikolaevich Koval ¹*

¹ Institute of High-Current Electronics, Siberian Branch of RAS, 2/3 Akademicheskoy pr., 634055 Tomsk, Russia

² Tomsk State University of Architecture and Building, 2 Solyanaya sq., 634003 Tomsk, Russia

^a yufi55@mail.ru

ABSTRACT

The analysis of the triple diagram of the Ti-Si-B system state was carried out and the possibility of the formation of two three-element boron-containing compounds of the $Ti_5Si_3(B)$ and Ti_6Si_2B composition along with two-element was revealed. Amorphous-crystalline (crystallite size of 2.5–3.5 nm) multi-element (Ti-Si-B) coatings of complex phase composition are formed by the vacuum-arc method with plasma assistance. To generate gas-metal plasma, from which the coating was formed, an electric arc evaporator with a cylindrical multicomponent cathode based on Ti, Si, and B, as well as a PINK source of gas plasma with thermionic and hollow cathodes were used.

KEYWORDS

Multi-element composition; nanostructured coating; vacuum arc method; plasma assistance; phase composition; defective substructure.

СТРУКТУРА ПОКРЫТИЯ Ti-Si-B, СИНТЕЗИРОВАННОГО ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ПЛАЗМЕННО-АССИСТИРОВАННЫМ МЕТОДОМ НА ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ПОДЛОЖКЕ

*Юрий Федорович Иванов ^{1a}, Ольга Васильевна Крысина ¹, Олег Сергеевич Толкачев ¹,
Елизавета Алексеевна Петрикова ¹, Никита Андреевич Прокопенко ¹,
Анатолий Анатольевич Клопотов ², Николай Николаевич Коваль ¹*

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055 Томск, пр-т Академический, 2/3

² Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, 634003 Томск, пл. Соляная, 2

^a yufi55@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Проведен анализ тройной диаграммы состояния системы Ti-Si-B и выявлена принципиальная возможность образования двух трехкомпонентных соединений состава ($Ti_5Si_3(B)$, Ti_6Si_2B).

Продemonстрирована возможность формирования вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием наноструктурированных (размер кристаллитов 2,5–3,5 нм) многоэлементных (Ti-Si-B) покрытий сложного фазового состава. Для генерации потока металлической плазмы использован дуговой испаритель с цилиндрическим многокомпонентным катодом, представляющим собой соединение титана, кремния и бора в равных пропорциях, а также источник газовой плазмы (аргон) с накаливаемым и полым катодом «ПИНК».

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Многоэлементный состав; наноструктурированное покрытие; вакуумно-дуговой метод; плазменное ассистирование; фазовый состав; дефектная субструктура.

Введение

Одним из методов существенного увеличения срока службы инструментов и изделий является нанесение на их поверхность твердых износостойких покрытий, которые значительно повышают эксплуатационные характеристики изделий, не изменяя свойств самого объемного материала [1]. В последние годы, наряду с двухэлементными (нитридные, оксидные, боридные, карбидные и др. соединения) хорошо изученными покрытиями [2–4], особое внимание исследователи уделяют многокомпонентным (трех- и более элементным) покрытиям, которые, обладая сложной многофазной нанокристаллической или аморфной структурой, имеют уникальные свойства, такие как сверхтвердость (≥ 40 ГПа) [5, 6], стойкость к окислению при высоких температурах (> 1000 °C) [7, 8], низкий коэффициент трения ($\leq 0,1$) [9]. Особое место занимают покрытия на основе боридов титана, благодаря эффекту перехода из микрорекристаллического в нанокристаллическое состояние при добавлении в состав одного или нескольких допирующих элементов, таких как Si, Al, Cr, Cu и др. [10, 11]. Структурные, энергетические и механические свойства соединений Ti-Si-B₂, Zr-Si-B₂ и Hf-Si-B₂, а также динамика вакансий в них изучены с помощью теории функционала плотности (DFT) в работе [12]. Показано, что для всех трех систем кремний предпочитает подрешетку бора. С помощью структурного анализа были определены пределы метастабильной растворимости 24 ат.%, 27 ат.% и

25 ат.% В. Выявлена структурная нестабильность тройных метастабильных соединений типа AlB₂ в связи с наличием металлических вакансий и кластеризации Si. В работе [13] были выполнены исследования структуры и механических свойств тонких пленок Ti-Si-B, полученных методом магнетронного распыления. Были выделены три характерных типа структур покрытия: аморфное покрытие Ti-Si-B, нанокристаллическое/аморфное и кристаллическое текстурированное (001) покрытие. Выявлено незначительное (с 17,1 до 21,4 ГПа) увеличение твердости покрытия, обусловленное переходом от аморфной к нанокристаллической структуре. В работе [14] исследуется концепция легированных кремнием диборидов переходных металлов (ПМ) – хорошо изученная для объемной керамики – на примере пяти различных покрытий ПМ-Si-B_{2+z} (ПМ = Ti, Cr, Hf, Ta, W), полученных методом физического осаждения из паровой фазы [15], с акцентом на поведение при окислении до 1200 °C. В исходном состоянии все покрытия демонстрируют однофазные прототипные структуры AlB₂, при этом добавление Si приводит к образованию плотных, мелкозернистых морфологий без дополнительных фаз, видимых на рентгеновских дифрактограммах. Было показано, что легирование кремнием снизило твердость тонких пленок TiB_{2+z} с ~38 ГПа до ~22 ГПа при 20 ат.% Si. В работе [16] исследованы механические свойства и стойкость к высокотемпературному окислению покрытий Ti-B-Si с различным содержанием кремния,

полученных методом магнетронного распыления с использованием соосаждения из мишеней TiB_2 и Si. Показано, что добавление кремния снижало модуль упругости пленок TiB_{2+z} от более 500 ГПа [17, 18] до ~175 ГПа при 10 ат.% Si. Высоковакуумный отжиг такой пленки при температуре 800 °С в течение 1 ч способствовал росту твердости от ~17 ГПа до ~28 ГПа и увеличению модуля упругости от ~175 ГПа до ~230 ГПа. Стехиометрические соединения Ti_3SiB_2 и Ti_6Si_2B были исследованы в работах [19, 20] и [21], соответственно. Результаты показали стабильность фазы Ti_6Si_2B [21], близкой к стехиометрической, и незначительную растворимость бора в силицидах титана, а также кремния в бориде титана.

Наиболее перспективными методами нанесения покрытий являются вакуумные ионно-плазменные методы, среди которых широкое распространение получило вакуумно-дуговое осаждение [22, 23]. Вакуумно-дуговой метод осаждения покрытий основан на генерации потоков высокоионизированной металлической плазмы дуговым разрядом [22–24]. Покрытия формируются в результате конденсации потока плазмы материала эродирующего катода (любой металл, сплав или композит на основе металла) на поверхности образцов. При наличии в разрядном промежутке реакционного газа на подложке синтезируется слой на основе соединений элементов материала катода и рабочего газа (бориды, нитриды, оксиды, карбиды). Высокая степень ионизации вакуумно-дуговой плазмы (до 100%) и возможность регулирования параметров процесса синтеза покрытий в широком диапазоне (давление рабочего газа, ток разряда, напряжение смещения и др.) позволяют целенаправленно воздействовать на структурные и физико-механические характеристики получаемых покрытий [22].

Целью настоящей работы является анализ структуры многоэлементных покрытий состава Ti-Si-B, синтезированных на высокохромистой стали вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом.

1. Материал и методика исследования

Покрытие Ti-Si-B синтезировали вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на установке «КВИНТА» (ИСЭ СО РАН). Для генерации потока металлической плазмы использовался дуговой испаритель с цилиндрическим многокомпонентным катодом диаметром 80 мм, представляющим собой соединение титана, кремния и бора в равных пропорциях, а также источник газовой плазмы с накаливаемым и полым катодом «ПИНК» [25]. Источник газовой плазмы использовался для предварительной очистки поверхности и нагрева подложки ионами аргона при подаче на нее отрицательного напряжения смещения, а также дополнительной ионизации газа и ассистирования при напылении покрытия. В качестве материала подложки была выбрана высокохромистая сталь аустенитного класса 12X18H10T. Осаждение покрытий происходило при токе дугового испарителя 90 А, потенциале на подложке –175 В и температуре подложки в процессе осаждения 723 К. Толщина покрытий, измеренная на приборе Calotest CAT-S-0000, изменялась в пределах от 0,8 до 1 мкм. Фазовый состав и структуру покрытия исследовали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (методы STEM и TEM) на приборе JEOL JEM-2100F.

2. Результаты исследования и обсуждение

В тройной системе Ti-Si-B внутри изотермического треугольника выявлено образование одного трехкомпонентного соединения состава Ti_6Si_2B ($hP9$, $P\bar{6}3m$) [26–28] (рис. 1). Кроме того, на основе двойного соединения Ti_5Si_3 ($tP16$, $P6_3/mcm$) установлено хорошее растворение третьего элемента (бора). В результате этого на стороне изотермического треугольника Ti-Si наблюдается образование тройного соединения $Ti_5Si_3(B)$ с хорошо выраженной областью гомогенности. На оставшихся двух сторонах B-Ti и B-Si изотермического треугольника в двухкомпонентных соединениях практически нет растворимо-

сти третьего компонента. На стороне изотермического треугольника B-Si выявлены два соединения B_6Si ($oP340$, $Pnnm$), B_3Si ($hR42$, $R\bar{3}m$) и один твердый раствор SiB_n ($hR36$, $R\bar{3}m$) кремния в (β -B) [29].

Методами микрорентгеноспектрального анализа проведено исследование распределения элементов в покрытии (рис. 2). Отчетливо видно, что атомы хрома, железа и никеля формируют подложку (сталь 12X18H10T) и в покрытие не проникают. Между покрытием и подложкой располагается переходный слой, обогащенный атомами титана и в меньшей степени атомами кремния и бора. Толщина данного слоя достигает 100 нм. Соб-

ственно покрытие формируют атомы титана, кремния и бора. При этом в покрытии выявляются тонкие прослойки, обогащенные атомами кремния (рис. 2, в).

Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии с привлечением методик темнопольного анализа и индентирования микроэлектроннограмм проведены исследования фазового состава и дефектной субструктуры покрытия. Результаты данного анализа участка покрытия приведены на рис. 3. Отчетливо видно, что в покрытии отсутствует столбчатая структура, что характерно для покрытий, полученных вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом.

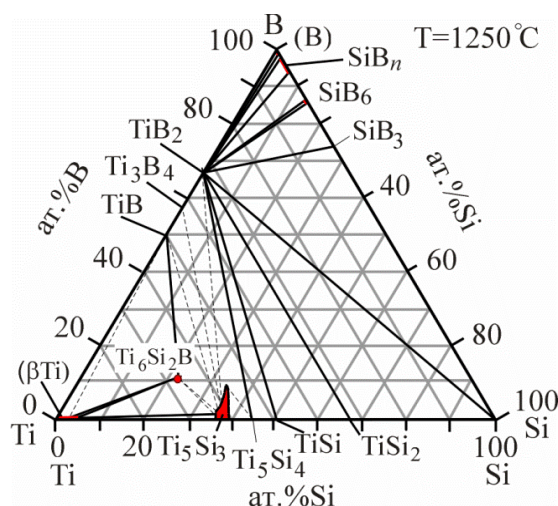


Рис. 1. Изотермическое сечение системы Ti-Si-B при температуре 1363 К [30]

Fig. 1. Isothermal section of Ti-Si-B system at temperature of 1363 K [30]

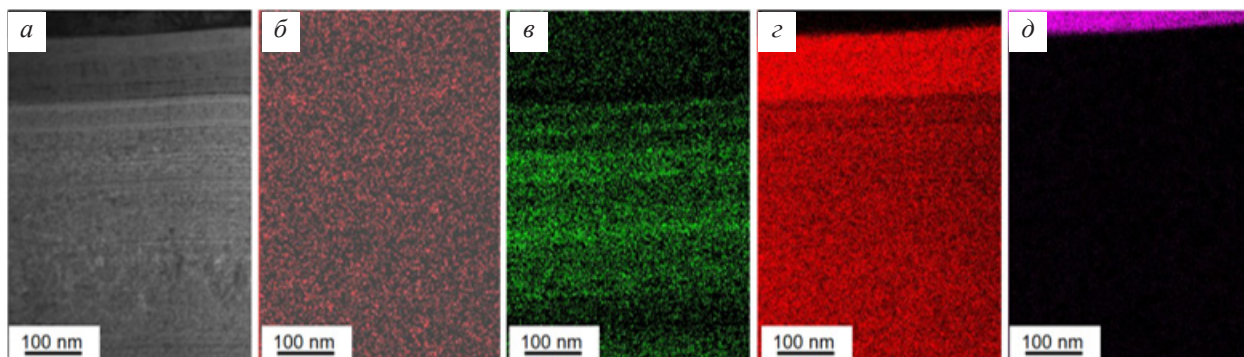


Рис. 2. STEM изображение покрытия (а) и изображения, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов B, Si, Ti, Fe (б–д)

Fig. 2. STEM image of the coating (a), and images obtained using characteristic X-ray emission from B, Si, Ti, and Fe atoms (b–d)

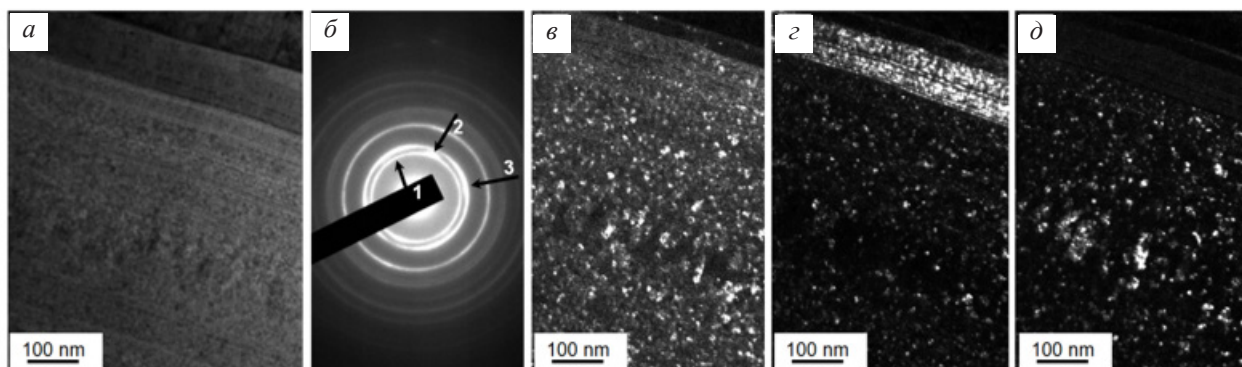


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия TiSiB:
a – светлое поле; *б* – микроэлектронограмма; *в–д* – темные поля, полученные
 в рефлексах $[111]\text{TiB} + [004]\text{SiB}_6$ (*в*), $[110]\beta\text{-Ti}$ (*з*), $[302]\text{Ti}_5\text{Si}_4$ (*д*).
 На (*б*) стрелками указаны рефлексы, в которых получены темные поля:
 1 – для (*в*), 2 – для (*з*), 3 – для (*д*)

Fig. 3. TEM image of Ti-Si-B system coating structure:
a – light field; *б* – microelectronogram; *в–д* – dark fields obtained in reflexes of $[111]\text{TiB} + [004]\text{SiB}_6$ (*в*),
 $[110]\beta\text{-Ti}$ (*з*), $[302]\text{Ti}_5\text{Si}_4$ (*д*). On (*б*) the arrows indicate the reflexes
 in which the dark fields images are obtained:
 1 – for (*в*), 2 – for (*з*), 3 – for (*д*)

Установлено, что размер кристаллитов, формирующих покрытие, изменяется в пределах от 2,5 нм до 3,5 нм (рис. 3, *в–д*). Анализ светлопольного изображения (рис. 3, *а*) показывает, что покрытие сформировано кристаллитами с резко различающимся контрастом, т.е. кристаллиты черного цвета и кристаллиты серого цвета. Это подтверждает результаты микродифракционного анализа (рис. 3, *б*), из которых следует, что покрытие содержит кристаллиты нескольких фаз: TiB и SiB₆, Ti₅Si₄.

Заключение

Выполнен анализ тройной диаграммы состояний Ti-Si-B. Выявлена возможность образования двух трехкомпонентных соединений состава (Ti₅Si₃(B), Ti₆Si₂B) и ряд двухкомпонентных соединений. Продемонстрирована возможность формирования вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием наноструктурированных многоэлементных покрытий. Для генерации потока металлической плазмы использовался дуговой испаритель с цилиндрическим многокомпонентным катодом диаметром 80 мм,

представляющим собой соединение титана, кремния и бора в равных пропорциях, а также источник газовой плазмы с накалимым и полым катодом «ПИНК». Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии путем индицирования микроэлектронограмм и применения темнопольного анализа показано, что покрытие содержит кристаллиты трех фаз: TiB и SiB₆, Ti₅Si₄. Размер кристаллитов, формирующих покрытие, изменяется в пределах от 2,5 нм до 3,5 нм. Особенностью строения покрытия является отсутствие столбчатой структуры.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ проект № 25-49-10018.

The work was supported by a grant of the Russian Science Foundation (Grant No. 25-49-10018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hocking M.G., Vasantasree V., Sidky P.S. Metallic and ceramic coatings: Production, high temperature properties and applications. Harlow, Essex: Longman Scientific & Technical Ltd, 1989. 516 p.

2. Kazmanli M.K., Urgen M., Cakir A.F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo–N coatings produced by cathodic arc PVD // *Surface and Coatings Technology*. 167, 77–82 (2003).
3. Krysina O.V., Koval N.N., Lopatin I.V., Shugurov V.V. Generation of low-temperature low-pressure arc discharge plasma for the synthesis of wear-resistant nitride coatings // *Izvestiya Vuzov. Fizika*. 11/3, 88–92 (2014). (In Russian) [Крысина О.В., Коваль Н.Н., Лопатин И.В., Шугуров В.В. Генерация низкотемпературной плазмы дуговых разрядов низкого давления для синтеза износостойких нитридных покрытий // *Известия Вузов. Физика*. 11/3, 88–92 (2014)].
4. Musil J., Čerstvý R., Pogrebnjak A.D. Thermal stability of hard tantalum boride films // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 24(3), 193–200 (2020).
5. Veprek S., Veprek-Heijman M. G.J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. 476, 1–29 (2005).
6. Musil J. Hard and Superhard Nanocomposite Coatings // *Surface and Coatings Technology*. 125, 322–330 (2000).
7. PalDey S., Deevi S.C. Properties of single layer and gradient (Ti,Al)N coatings // *Materials Science and Engineering*. A361, 1–8 (2003).
8. Musil J., Vlcek J. and Zeman P. Hard Amorphous Nanocomposite Coatings with Oxidation Resistance above 1000°C // *Advances in Applied Ceramics*. 107, 148–154 (2008).
9. Musil J., Novák P., Čerstvý R., Soukup Z. Tribological and mechanical properties of nanocrystalline-TiC/a-C nanocomposite thin films // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 28(2), 244–249 (2010).
10. Veprek S., Reiprich S. Concept for the Design of Novel Superhard Coatings // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 268. – P. 64–71.
11. Musil J., Baroch P., Zeman P. Hard nanocomposite coatings. Present status and trends // *Research Singpost, India*. – 2008. – P. 1–34.
12. Gutschka C., Zauner L., Glechner T., et al. Metastable AlB₂ structured TM-Si-B_{2+z} (TM = Ti, Zr, Hf) solid solutions from first-principles // *Acta Materialia*. 289, 120857 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2025.120857>.
13. Audronis M., Leyland A., Matthews A., et al. The structure and mechanical properties of Ti-Si-B coatings deposited by DC and pulsed-DC unbalanced magnetron sputtering // *Plasma Processes and Polymers*. 4(S1), 5687–5692 (2007). <https://doi.org/10.1002/ppap.200731706>.
14. Glechner T., Oemer H.G., Wojcik T., et al. Influence of Si on the oxidation behavior of TM-Si-B_{2+z} coatings (TM = Ti, Cr, Hf, Ta, W) // *Surface & Coatings Technology*. 434, 128178 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128178>.
15. Glechner T., Hahn R., Zauner L., et al. Structure and mechanical properties of reactive and non-reactive sputter deposited WC based coatings // *Journal of Alloys and Compounds*. 885, 161129 (2021).
16. Grančič B., Mikula M., Roch T., et al. Effect of Si addition on mechanical properties and high temperature oxidation resistance of Ti–B–Si hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. 240, 48–54 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.011>.
17. Thörnberg J., Palisaitis J., Hellgren N., et al. Microstructure and materials properties of understoichiometric TiB_x thin films grown by HiPIMS // *Surface and Coatings Technology*. 404, 126537 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126537>.
18. Palisaitis J., Dahlqvist M., Hall A.J., et al. Where is the unpaired transition metal in substoichiometric diboride line compounds? // *Acta Materialia*. 204, 116510 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116510>.
19. Lepakova O.K., Karachieva N.I., Golobokov N.N., et al. High-temperature synthesis of Ti – Si – B and Ti – Al – B composites and coatings // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 29, 150–156 (2020).
20. Shulov V.A., Bytsenko O.A., Teryayev D.A. Production of nanocrystalline erosion- and corrosion-resistant coatings containing a MAX phase on the surface of titanium alloy components // *Vestnik MAI*. 17(3), 168–177 (2010). (In Russian) [Шулов В.А., Быценко О.А., Теряев Д.А. Получение нанокристаллических эрозионно-коррозионно-стойких покрытий, содержащих МАХ-фазу, на поверхности деталей из титановых сплавов // *Вестник МАИ*. 17(3), 168–177 (2010)].
21. Ramos A.S., Baldan R., Nunes C.A., et al. Isothermal section of the Ti-Si-B system at 1250 °C in the Ti-TiSi₂-TiB₂ region // *Materials Research*. 17(2), 392–396 (2014). <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000172>.
22. Barvinok V.A., Bogdanovich V.I. Physical principles and mathematical modeling of vacuum ion-plasma deposition processes. Moscow: Mashinostroenie, 1999. 309 p. (In Russian) [Барвинок В.А., Богданович В.И. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления. М.: Машиностроение, 1999. 309 с.].
23. Berlin E.V., Seidman L.A. Ion-plasma processes in thin-film technology. Moscow: Tekhnosfera, 2010.

528 p. (In Russian) [Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. Москва: Техносфера, 2010. 528 с.].

24. Andreev A.A., Sablev L.P., Shulaev V.M., Grigoriev S.N. Vacuum-arc devices and coatings. Kharkov: NSC Khakov Institute of Physics and Technology, 2005. 236 p. (In Russian) [Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: НИЦ ХФТИ, 2005. 236 с.].

25. Vintizenko L.G., Grigoriev S.V., Koval N.N., et al. Low-pressure hollow-cathode arc discharges and their application in plasma generators and charged-particle sources // *Izvestiya VUZov. Fizika*. 44(9), 28–35 (2001). (In Russian) [Винтизенко Л.Г., Григорьев С.В., Коваль Н.Н., Толкачев В.С., Лопатин И.В., Щанин П.М. «Дуговые разряды низкого давления с полым катодом и их применение в генераторах плазмы и источниках заряженных частиц // Известия ВУЗов. Физика. 44(9), 28–35 (2001)].

26. Ramos A.S., Nunes C.A., Rodrigues G., et al. $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, new ternary phase in the B-Si-Ti system // *Intermetallics*. 12(5), 487–491 (2004).

27. Velikanova T.Ya., Bondar A.A., Artyukh L.V., et al. Titanium-boride composites: Influence of alloying on constitution and properties of titanium-boride eutectic alloys in metallic materials with high structural efficiency. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 259–268.

28. Bondar A.A., Artyukh L.V., Velikanova T.Ya., Witusiewicz V.T., Unpublished results. Kyiv (Ukraine): Frantsevych Institute for Problems of Materials Science; Aachen (Germany): ACCESS e.V., 2008.

29. Villars P., Calvert L.D. Pearson's handbook of crystallography data for intermetallic phases. Ohio: Metals Park, 1985. Vols. 1, 2, 3. 3258 p.

30. Yang Y., Chang Y.A., Tan L. Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the Ti–Si–B system // *Intermetallics*. 13(10), 1110–1115 (2005).