

УДК 504.064.36

doi 10.54708/22259309_2025_33473

Магнетронное распыление мишени из МАХ-фаз системы Ti-Al-C

Г. Р. Фершалов¹, А. А. Николаев², К. Н. Рамазанов³

¹ grishafershalov22@gmail.com, ² nikolaev.aa@ugatu.su, ³ ramazanovkn@gmail.com

¹ Республиканская полилингвальная многопрофильная гимназия № 2 “СМАРТ”

² ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» (УУНИТ)

³ Академия наук Республики Башкортостан

Аннотация.

Реактивное магнетронное распыление (Reactive Magnetron Sputtering) является одной из самых распространенных технологий нанесения тонких пленок (thin films) на покрытия. МАХ-фазы представляют собой группу тройных гексагональных карбидов и нитридов. Магнетронное напыление является наиболее распространенным методом получения функциональных покрытий из МАХ-фаз благодаря сравнительной простоте метода, высокой гибкости и хорошему контролю над составом получаемого материала. Были проведены исследования с использованием растрового электронного микроскопа, которые помогли детальнее изучить как свойства метода, так и свойства жаростойких покрытий.

Ключевые слова: покрытия; МАХ-фазы; жаростойкие покрытия; магнетронное распыление.

ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазы представляют собой группу тройных гексагональных карбидов и нитридов с общей формулой M_n+1AX_n , где $n=1\ldots3$, М – переходный d-металл; А – р-элемент (например, Si, Ge, Al, S, Sn и др.); X – углерод или азот [1–3]. Для этой группы соединений характерно уникальное сочетание физических и механических свойств, делающих их перспективными материалами в различных областях и располагающих их между металлами и керамикой. Как металлы, они легко поддаются механической обработке [4–6]. Все МАХ-фазы являются проводниками электрического тока с удельным сопротивлением в диапазоне от 0,07 до 2 мВм. В некоторых случаях их проводимость даже может быть выше, чем у их чистого М-элемента. Также МАХ-фазы обладают хорошими механическими свойствами, легко деформируются при сжатии. Они имеют сравнительно невысокую твердость, обычно это значения по Виккерсу в диапазоне от 1,4 до 8 ГПа, устойчивы к трещинам и деформациям и пластичны при высоких температурах. Магнетронное напыление является наиболее распространенным методом получения функциональных покрытий из МАХ-фаз благодаря сравнительной простоте метода, высокой гибкости и хорошему контролю над составом получаемого материала [5, 6]. В данном способе обычно используются отдельные мишени, как правило, это три элемента: «М», «А» и «Х» – графит. Синтез покрытия может быть выполнен в одну стадию, которая включает в себя нагрев подложки во время осаждения, что часто приводит к столбчатому росту покрытия. Как правило, магнетронным распылением можно получить очень плотные и чистые по составу тонкие пленки толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрометров. При этом можно получать покрытия с готовой мишени, например, полученной сверхвысокотемпературным синтезом (СВС) [7], такой подход намного упрощает контроль за процессом и позволяет повысить эффективность процесса. Однако на сегодняшний день недостаточно изучен данный способ получения, что и обуславливает актуальность данных исследований.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для напыления жаростойкого покрытия на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C использовались магнетрон и генератор газовой плазмы несамостоятельного дугового разряда «ПИНК».

Мишень для распыления была изготовлена при помощи метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза способом свободного СВС-сжатия. Использовались мишени диаметром 100 мм двух составов с обозначениями «2-1-1» и «3-1-2». Мишень «2-1-1» была изготовлена с целью получения технически чистой МАХ фазы Ti_2AlC , мишень «3-1-2» была изготовлена с целью получения технически чистой МАХ фазы Ti_3AlC_2 (рис. 1).



Рис. 1. Мишень «3-1-2», полученная методом СВС и подготовленная к установке в магнетрон

После осаждения покрытий образцы были отожжены в вакуумной печи. Вакуумная термообработка образцов осуществлялась при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Па при нагреве до 800 градусов Цельсия в течение 1 часа и с последующей выдержкой при той же температуре в течение 1 часа. Остывание образцов проходило естественным образом.

Исследование микроструктуры и элементного состава образцов с покрытием проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490L в режиме регистрации вторичных и обратно-рассеянных электронов для получения изображения структуры и характеристического излучения для исследования элементного состава (системы OXFORD INCA).

Для получения поперечных шлифов образцы вырезались на проволочном вырезном электроэрозионном станке и запрессовывались в графитно-фенольную смолу. Затем проводилась их шлифовка на абразивных бумагах и полировка с применением коллоидной суспензии на основе оксида кремния с размером абразивных частиц 0,04 мкм.

Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием дифрактометра Bruker D2 Phaser в $Cu-K\alpha$ излучении в симметричной геометрии съемки. С использованием полученных рентгенограмм определяли качественный фазовый состав модифицированных материалов. Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных PDF.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования опытных мишеней, полученных методом свободного СВС-сжатия, и сопоставления их состава с составом осажденных покрытий был выполнен рентгенофазовый анализ. На рис. 2 представлены дифрактограммы мишеней «2-1-1» и «3-1-2».

Анализ дифрактограмм (рис. 2) мишеней показывает, что, несмотря на заданное соотношение элементов, заложенных в шихту из соображений получения стехиометрических МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , фазовый состав мишеней не полностью соответствует желаемому. Наилучшие результаты достигнуты при синтезе мишени 3-1-2, в составе которой присутствуют остаточный карбид титана и непрореагировавший интерметаллид $TiAl_3$. Несмотря на более сложную кристаллическую решетку у МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , ее синтез в макроскопических объемах и в виде тонких пленок проще, чем получение фазы Ti_2AlC . В данном случае для отработки процесса получения мишени с большой вероятностью достаточно изменить некоторые параметры процесса сжатия, например скорость хода сжимающего поршня, не затрагивая исходный состав шихты.

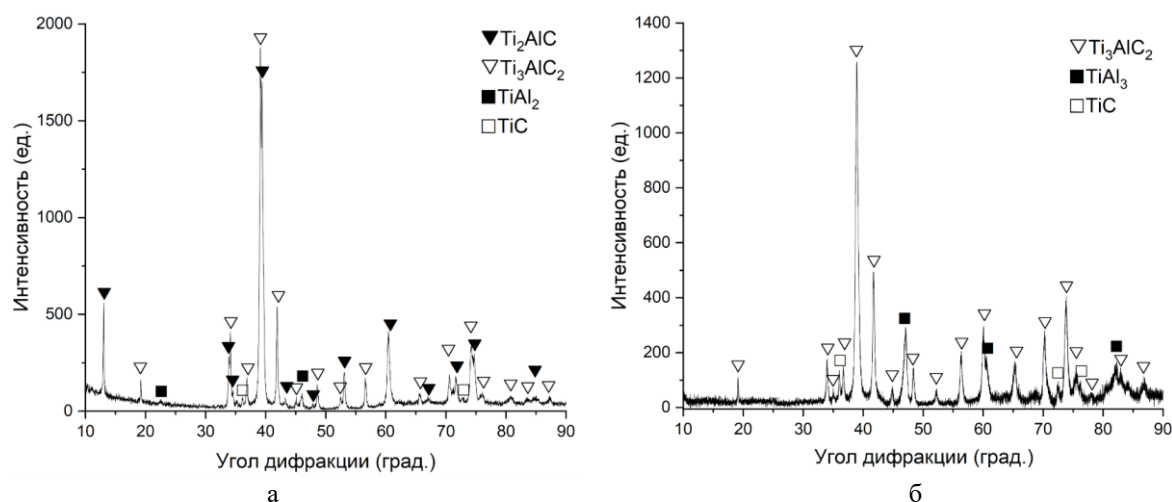


Рис. 2. Дифрактограммы исходной мишени:
а – «2-1-1», б – «3-1-2»

Анализ фазового состава мишени 2-1-1 показывает, что в ней содержится существенное количество фазы Ti_3AlC_2 , интерметаллида $TiAl_2$ и карбида титана. Скорее всего, для получения технически чистой фазы Ti_2AlC в виде мишени потребуются изменения состава шихты и режима сжатия, основанные на моделировании процессов твердопламенного горения в системе Ti-Al-C. Включений элементов Ti, Al и C в мишенях не обнаружено, а также не обнаружено оксидов и нитридов титана и алюминия, что свидетельствует о корректном изготовлении мишени. Следует отметить повышенное газовыделение во время тренировки мишеней, однако это явление можно устранить оптимизацией технологии СВС-сжатия.

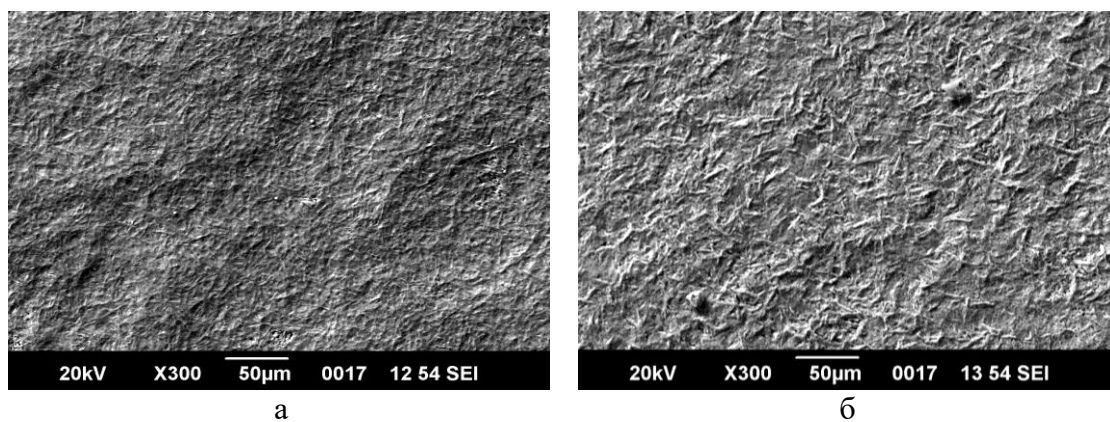


Рис. 3. Внешняя поверхность мишени после распыления:
а – «2-1-1», б – «3-1-2»

На поверхности мишеней (рис. 3) наблюдается достаточно сплошная структура, поврежденная ионной бомбардировкой аномальным тлеющим разрядом. Видны протяженные включения, которые можно объяснить присутствием МАХ-фаз с уникальной ламинарной структурой. Данная структура более явно выражена на поверхности мишени «3-1-2».

Исследование структуры и элементного состава покрытия Ti-Al-C

Для исследования структуры и элементного состава покрытий была выполнена съемка на растровом электронном микроскопе внешней поверхности. Исследование проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390. Оценка распределения химических элементов проводилась с использованием системы для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy.

Структура и элементный состав после напыления

На рис. 4 показана внешняя поверхность образца с покрытием «2-1-1» и «3-1-2».

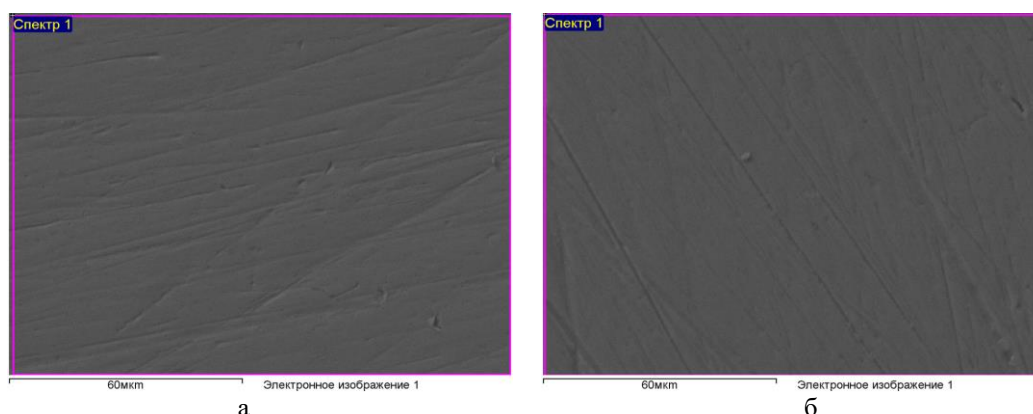


Рис. 4. Внешняя поверхность покрытия после осаждения:
а – «2-1-1», б – «3-1-2»

Анализ изображения показывает, что покрытие повторяет поверхность образца из молибдена и не имеет видимых дефектов. Элементный состав (табл. 1) приблизительно соответствует стехиометрии МАХ-фазы Ti_2AlC с учетом погрешности определения углерода данным методом. Из-за сравнительно малой толщины покрытия в таблице присутствует молибден.

Таблица 1

Элементный состав анализируемой области после осаждения

Покрытие	C	Al	Ti	Mo
2-1-1	57,20	7,02	15,21	20,57
3-1-2	42,39	18,62	19,89	19,10

Анализ изображения показывает, что покрытие повторяет поверхность образца из молибдена и не имеет видимых дефектов. Элементный состав не соответствует стехиометрии МАХ фаз системы $Ti-Al-C$ с учетом погрешности определения углерода данным методом. Из-за сравнительно малой толщины покрытия в таблице присутствует молибден от подложки.

После термообработки

На рис. 5 показана внешняя поверхность образца с покрытием «2-1-1» и «3-1-2» после термообработки.

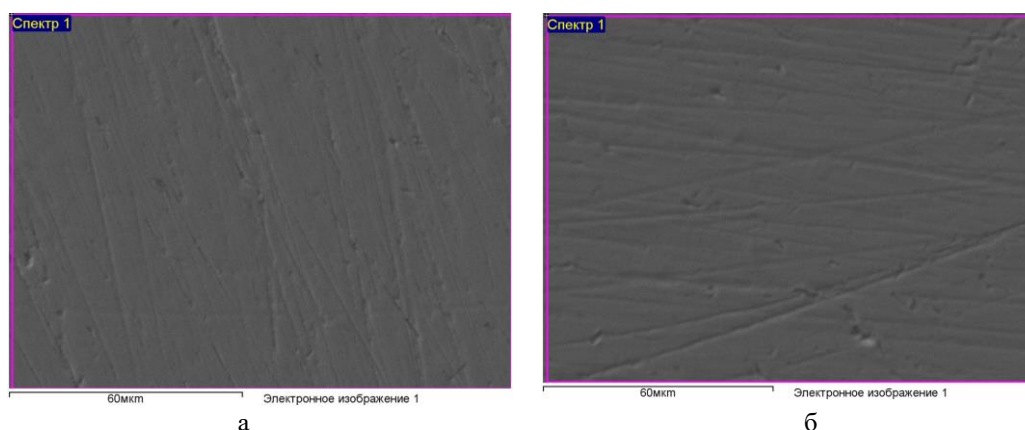


Рис. 5. Внешняя поверхность покрытия после термообработки:
а – «2-1-1», б – «3-1-2»

Таблица 2

Элементный состав анализируемой области после термообработки

Покрытие	С	Al	Ti	Mo
2-1-1	50,10	17,23	5,42	11,62
3-1-2	28,04	31,11	12,47	13,97

Анализ изображений (см. рис. 5) показывает, что после термообработки покрытие не изменяется и также повторяет поверхность образца из молибдена и не имеет видимых дефектов. Элементный анализ показывает, что после вакуумной термообработки соотношение Ti:Al сохраняется приблизительно равным 2:1 и соответствует соотношению до отжига и соотношению в МАХ-фазе Ti_2AlC . Среди элементов (табл. 2) появляется кислород, что можно объяснить определенным окислением покрытия в процессе термообработки, однако количественная оценка содержания кислорода данным методом затруднительна. Для покрытия «3-1-2» после вакуумной термообработки соотношение Ti:Al сохраняется приблизительно равным 1:1 и соответствует соотношению до отжига. Среди элементов появляется кислород, что можно объяснить определенным окислением покрытия в процессе термообработки, однако количественная оценка содержания кислорода данным методом затруднительна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза можно использовать с целью изготовления мишеней из МАХ-фаз Ti-Al-C для магнетронного напыления жаростойких покрытий.
2. Магнетронное напыление с плазменным ассистированием позволяет осаждать МАХ-фазы из состава мишени с малым расхождением состава пленки и мишени и высокой степенью кристалличности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Anasori B. et al. Experimental and theoretical characterization of ordered MAX phases Mo_2TiAlC_2 and $Mo_2Ti_2AlC_3$ // Journal of Applied Physics. 2015. Т. 118. №. 9.
2. Alam M. S. et al. Advancements in MAX phase materials: structure, properties, and novel applications // RSC advances. 2024. Т. 14. №. 37. С. 26995–27041.
3. Zhang F. et al. Microstructure and reaction mechanism of Ti-Al-C based MAX phase coatings synthesized by plasma spraying and post annealing // Surface and Coatings Technology. 2022. Т. 441. С. 128584.
4. Anayee M. et al. Effect of oxygen substitution and oxycarbide formation on oxidation of Ti_3AlC_2 MAX phase // Journal of the American Ceramic Society. 2024. Т. 107. №. 9. С. 6334–6341.
5. Хабиров Р. Р., Черкасова Н. Ю. Магнетронное напыление покрытий системы Ti-Al-C // Инновации в машиностроении (ИнМаш-2020). 2020. № 2. С. 327–333.
6. Tang C. et al. Synthesis and characterization of Ti_2AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing // Surface and Coatings Technology. 2017. Т. 309. С. 445–455.
7. 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. Т. 318. С. 132196.

ОБ АВТОРАХ:

ФЕРШАЛОВ Григорий Ростиславович, 10А, Республиканская полилингвальная многопрофильная гимназия № 2 “СМАРТ”

НИКОЛАЕВ Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры ТМ.

РАМАЗАНОВ Камиль Нуруллаевич, д.т.н., президент Академии наук РБ.

METADATA:

Title: Magnetron Sputtering Of Ti-Al-C System Max-Phase Target

Author: G.R. Fershalov ¹, A.A. Nikolaev ², K.N. Ramazanov ³

Affiliation:

¹ State Budgetary Educational Institution «RPMG No. 2 'SMART'», Russia

² Ufa University of Science and Technology (UUST), Russia

³ Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan, Russia

Email: ¹grishafershalov22@gmail.com, ²nikolaev.aa@ugatu.su, ³ramazanovkn@gmail.com

Language: Russian.

Source: Molodezhnyj Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa University of Science and Technology), no. 3 (34), pp. 73-78, 2025. ISSN 2225-9309 (Print).

Abstract. Reactive Magnetron Sputtering is one of the most common technologies for applying thin films to coatings. MAX phases are a group of ternary hexagonal carbides and nitrides. Magnetron sputtering is the most common method for producing functional coatings from MAX phases due to the comparative simplicity of the method, high flexibility and good control over the composition of the resulting material. Studies were conducted using a scanning electron microscope, which helped to study in more detail both the properties of the method and the properties of heat-resistant coatings.

Keywords: coatings, MAX phases, heat-resistant coatings, magnetron sputtering.

FERSHALOV Grigory Rostislavovich, 10A, Republican multilingual multidisciplinary gymnasium No. 2 "SMART"

NIKOLAEV Alexey Alexandrovich, Ph.D., Associate Professor of the Department of TM

RAMAZANOV Kamil Nurullaevich, Doctor of Technical Sciences, President of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan