АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Al-Mg-B, СФОРМИРОВАННЫЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Ю.Ф. Иванов, В.В. Шугуров, И.И. Ажажа, Е.А. Петрикова, О.С. Толкачев Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия, yufi55@mail.ru, shugurov@inbox.ru, vanya.azhazha@gmail.com, elizmarkova@yahoo.com, ole.ts@mail.ru

Методом ионно-плазменного высокочастотного напыления (магнетронное ВЧ-осаждение в условиях ионно-плазменного ассистирования при использовании генератора газовой (аргон) плазмы «ПИНК») на поверхности высокоэнтропийного сплава CoFeCrMnNi неэквиатомного состава сформированы борсодержащие покрытия элементного состава Al-Mg-B и Al-Mg-Ti-B толщиной 3 мкм. Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии установлено, что покрытия являются аморфно-кристаллическими, т.е. содержат наноразмерные (1.5-2 нм) островки кристаллической фазы, расположенные в аморфной матрице. Показано, что осаждение покрытия сопровождается формированием в слое подложки (высокоэнтропийный сплав), примыкающем к покрытию, нанокристаллической структуры с размером кристаллитов 30-40 нм. На границах кристаллитов выявлены частицы борида железа состава FeB, что указывает на проникновение бора в подложку. Размеры частиц борида железа 5-8 нм. Показано, что твердость покрытия элементного состава Al-Mg-B H = 10.1 ГПа, параметр износа (величина, обратная износостойкости) k = 4·10⁻⁶ мм³/Нм; коэффициент трения $\mu = 0.15$. Твердость покрытия элементного состава Al-Mg-Ti-B H = 11 ГПа, параметр износа (величина, обратная износостойкости) k = 4·10⁻⁷ мм³/Нм, коэффициент трения $\mu = 0.12$.

Ключевые слова: аморфно-кристаллические материалы; пленки и покрытия; ионно-плазменный метод; бориды; структура; свойства.

AMORPHOUS-CRYSTALLINE COATINGS BASED ON Al-Mg-B FORMED BY THE ION-PLASMA METHOD

Yu.F. Ivanov, V.V. Shugurov, I.I. Azhazha, E.A. Petrikova, O.C. Tolkachev Institute of High-Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskiy Ave., 634055 Tomsk, Russia, yufi55@mail.ru, shugurov@inbox.ru, vanya.azhazha@gmail.com, elizmarkova@yahoo.com, ole.ts@mail.ru

Borides and boron-containing materials have found wide application in nuclear power engineering, which is due to the large thermal neutron capture cross section of boron atoms. In addition, surfaces doped with the 10B isotope can be used for problems of neutron physics, in the creation of neutron detectors, or for biological protection. The purpose of this work is to analyze the results obtained in the study of the structure, elemental and phase composition of boron-containing coatings obtained on the surface of a high-entropy alloy (HEA) by a complex method. The HEA CoFeCrMnNi of non-equiatomic composition (25.2Co, 15.1Cr, 37.8Fe, 3.4Mn, 16.3Ni; at.%) was used as the substrate material. Before deposition of the coating, the surface of the samples was mechanically ground and polished; after being placed in the installation chamber and subsequent pumping, it was additionally briefly (15 min.) cleaned with argon plasma. Formation of boron-containing coatings with a thickness of 3 µm by the method of ion-plasma high-frequency sputtering (magnetron rf deposition under conditions of ion-plasma assistance during the collection of the gas (argon) plasma generator "PINK"). Targets with a diameter of 200 mm from AlMgB₁₄ powder and a mixture of powders (50/50) AlMgB₁₄ + TiB₂ were subjected to sputtering. Studies of the coating structure and the adjacent substrate layer were studied by electron microscopy. The strength properties of the coating were characterized by hardness measured at a load of 30 mN. The tribological properties of the coatings were characterized by the wear parameter and the friction coefficient measured under dry friction conditions at room temperature. Using transmission electron diffraction microscopy, it was found that the coatings, regardless of the elemental composition, are amorphous-crystalline, i.e. contain nanosized (1.5-2 nm) islands of the crystalline phase located in an amorphous matrix. It is shown that the deposition of a coating is accompanied by the formation in the substrate layer (highentropy alloy) adjacent to the coating of a nanocrystalline structure with a crystallite size of 30-40 nm. At the boundaries of the crystallites, particles of iron boride of composition FeB were revealed, which indicates the penetration of boron into the substrate. The particle size of iron boride is 5-8 nm. It is shown that the hardness of the coating of elemental composition Al-Mg-B H = 10.1 GPa, the wear parameter (reciprocal value of wear resistance)

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus

 $k = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}$ m; friction coefficient $\mu = 0.15$. The hardness of the coating of the elemental composition Al-Mg-Ti-B H = 11 GPa, the wear parameter (the reciprocal of wear resistance) $k = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N}$ m; friction coefficient $\mu = 0.12$.

Keywords: amorphous-crystalline materials; films and coatings; ion-plasma method; borides; structure; properties.

Введение

Бориды и борсодержащие материалы в настоящее время нашли широкое применение в атомной энергетике большинства промышленно развитых стран. Это обусловлено большим сечением захвата тепловых нейтронов у атомов бора [1]. Кроме этого, легированные изотопом 10В поверхности могут применяться для задач нейтронной физики, при создании детекторов нейтронов или для биологической защиты [2]. Сдерживающими факторами широкого использования в промышленности существующих методик формирования борсодержащих слоев являются длительность (несколько десятков часов) и высокая температура (1273-1473 К) процесса, формирование грубых включений боридов, снижающих механические свойства материала, низкий уровень экологичности, а также взрывоопасность процесса. В отдельных случаях экономически более выгодным является формирование борсодержащих покрытий.

Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании структуры, элементного и фазового состава, прочностных и трибологических свойств борсодержащих покрытий, полученных комплексным ионноплазменным методом.

Материалы и методы исследования

В качестве материала подложки использовали высокоэнтропийный сплав (ВЭС) CoFeCrMnNi нестехиометрического состава (25.2Co, 15.1Cr, 37.8Fe, 3.4Mn, 16.3Ni, ат. %) [3]. Образцы имели форму пластинок размерами 10х10х5 мм. Перед формированием покрытия поверхность образцов (подложки) механически шлифовали и полировали; после помещения в рабочую камеру установки и последующего вакуумирования – дополнительно кратковременно (15 мин.) очищали плазмой аргона. Процесс формирования покрытия осуществляли на установке «КОМПЛЕКС» [4].

Были изготовлены мишени диаметром 200 мм из порошков элементного состава Al-Mg-B и Al-Mg-Ti-B [5, 6]. Для интенсификации процесса распыления мишени был использован генератор газовой плазмы «ПИНК». С его помощью в рабочей вакуумной камере создавалась объемная аргоновая плазма. При подаче ВЧ потенциала на мишень ионы аргона извлекались из плазмы и бомбардировали мишень, производя ее интенсивное распыление.

Исследования структуры покрытий и прилегающего слоя подложки изучали методами электронной дифракционной микроскопии (прибор JEOL JEM-2100F, Япония). Прочностные свойства покрытия характеризовали твердостью, измеренной при нагрузке 30 мН (прибор DUH-211S, Shimadzu, Япония). Трибологические свойства покрытий характеризовали параметром износа и коэффициентом трения, измеренными в условиях сухого трения при комнатной температуре (прибор Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester, TRIBOtechnic, Франция).

Результаты и их обсуждение

Методами энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа установлено, что сформированные на поверхности образцов ВЭС покрытия имеют следующий химический состав (ат. %): AlMgB₁₄ 94B-2.2Mg-2.2Al и (AlMgB₁₄ + TiB₂) 91.9B-3.7Mg-0.7Al-1.6Ti (остальное – захватываемые микроанализатором элементы подложки). Покрытия, не зависимо от элементного состава, являются аморфными, о чем свидетельствуют микроэлек-

15-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus тронограммы, имеющие два размытых гало (рис. 1).



Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава $AlMgB_{14}$ +TiB₂, сформированного на ВЭС

Методами прямого разрешения кристаллической решетки установлено, что покрытие можно отнести к аморфнокристаллическим материалам, т.к. оно содержит области размерами (1.5-2.5) нм, в которых выявляются атомные ряды, т.е. имеющие кристаллическую структуру (рис. 2).

Формирование покрытия сопровождается наноструктурированием (35-40 нм) поверхностного слоя подложки толщиной до 100 нм и выделением частиц борида железа состава FeB размерами 5-8 нм (рис. 1).

Установлено, что твердость покрытия элементного состава Al-Mg-B H = 10.1 ГПа, параметр износа (величина, обратная износостойкости) k = $4 \cdot 10^{-6}$ мм³/H м; ко-эффициент трения μ = 0.15. Твердость по-крытия элементного состава Al-Mg-Ti-B H = 11 ГПа, параметр износа (величина, обратная износостойкости) k = $4 \cdot 10^{-6}$ мм³/H м; коэффициент трения μ = 0.12.

Заключение

Разработана методика и сформированы борсодержащие покрытия, обладающие аморфно-кристаллической структурой,



Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава $AlMgB_{14}$

характеризующиеся высокой твердостью и весьма низким коэффициентом трения.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 19- 19-00183, https://rscf.ru/project/19-19-00183/.

Библиографические ссылки

- 1. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. Москва: Металлургия; 1978. 238 с.
- Polo M.C., Martinez E., Esteve J., Andujar J. Micromechanical properties of BN and B–C–N coatings obtained by r.f. plasma-assisted CVD. *Diamond and Related Materials* 1999; 8(2-5): 423-427.
- 3. Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Шлярова Ю.А., Семин А.П. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ; 2022. 230 с.
- 4. Devyatkov V.N., Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering. *Vacuum* 2017; 143: 464-472.
- 5. Nikitin P.Yu., Matveev A.E., Zhukov I.A. Energyeffective AlMgB₁₄ production by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) using the chemical furnace as a source of heat energy. *Ceramics International* 2021; 47(15): 21698-21704.
- 6. Nikitin P., Zhukov I., Tkachev D., Abzaev Yu., Marchenko E., Vorozhtsov A. Experimental and Theoretical Study of Ultra-Hard AlMgB14-TiB2 Composites: Structure, Hardness and Self-Lubricity. *Materials* 2022; 15(23): 8450.

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus