

COMPORTAMENTUL TRIBOLOGIC AL STRATURILOR TIP Ti-Si-C DEPUSE LA TEMPERATURI SCĂZUTE

THE TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF Ti-Si-C COATINGS DEPOSITED AT LOW TEMPERATURES

Cristian IONESCU*, Alexandru MUNTEANU*, Daniel MUNTEANU*, Filipe VAZ**,
Luis CUNHA**, Camelia OLTEANU*

*"Transilvania" University of Brasov, Romania

**Minho University, Guimaraes, Portugal

Rezumat. Domeniul depunerilor unor straturi subțiri pe diferite substraturi și în cadrul acestuia cercetarea depunerilor de tip Ti-Si-C este din ce în ce mai răspândită la nivel mondial, datorită proprietăților deosebite pe care le prezintă aceste noi materiale ce îmbină într-un mod favorabil caracteristicile materialelor metalice și ceramice. În lucrarea de față sunt prezentate date generale referitoare la sistemul Ti-Si-C, precum și rezultate experimentale obținute în urma depunerii de straturi subțiri tip Ti-Si-C pe un substrat din oțel rapid, la temperaturi scăzute. Astfel, sunt prezentate caracteristicile tribologice (comportamentul la uzare, coeficienții de frecare) ale straturilor depuse, date obținute cu ajutorul unui tribometru tip CSM Instruments.

Cuvinte cheie: straturi subțiri, depunere, Ti-Si-C, uzare, pulverizare

1. Introducere

Subiectul abordat, și anume cel al depunerilor de straturi subțiri tip Ti-Si-C, prezintă un larg interes pe plan mondial și, în ultimul timp, și pe plan național, fapt relevat de numeroasele articole și monografiile apărute în literatura de specialitate [1-7, 9-10]. În ciuda faptului că datele bibliografice referitoare la sistemul Ti-Si-C (faza tip MAX, în general) sunt din ce în ce mai numeroase, majoritatea cercetătorilor încurajează continuarea investigațiilor referitoare la acest sistem.

Cercetările referitoare la sistemul Ti-Si-C s-au îndreptat către o nouă familie de materiale, și anume fazele MAX, faza Ti_3SiC_2 fiind cea mai investigată, [1]. Sinteza de succes a fazelor MAX sub formă de filme subțiri a atras atenția asupra acestor materiale unice. Compusul ternar cunoscut sub numele de faza MAX ($M_{n+1}AX_n$, unde M = metal de tranziție; A = element din grupa A; X = C și/sau N; n = 1, 2, 3) și, în particular, faza Ti_3SiC_2 , a atras o atenție considerabilă în ultimul timp [2, 3, 4] datorită proprietăților deosebite. În aceste materiale, [2, 3, 4], proprietățile metalice, precum conductivitatea electrică și termică și rezistența la șoc termic, sunt combinate cu proprietățile ceramice, precum o bună rezistență la

Abstract. The deposition field of several coatings on different substrates and the research of the Ti-Si-C thin films have attracted an increasing interest in the science world, because of the extraordinary properties showed by these new materials, which combine in a favourable way the characteristics of the metallic and ceramics materials. The present paper presents some general data regarding Ti-Si-C system, and also some experimental results obtained as a result of the deposition of Ti-Si-C coatings on high-speed steel substrate, at low temperatures. There are presented the tribological characteristics (wear behaviour, friction coefficients) of the deposited films, data obtained with a "ball on disk" CSM type tribometer.

Key words: thin films, deposition, Ti-Si-C, wear, sputtering

1. Introduction

The subject of the deposition of the Ti-Si-C type thin films presents a wide interest at world level, and, lately, at national level, fact revealed by the numerous articles and monographs published in the specialty literature [1-7, 9, 10]. Despite of the fact that the available data regarding Ti-Si-C system (MAX phase, generally) presents an increasing trend, the most of the researchers encourage the further investigation on this system.

The research regarding the Ti-Si-C system has drawn toward a new family of materials, i.e. MAX phases, Ti_3SiC_2 being the most investigated, [1]. The successful synthesis of MAX phases in the form of thin films has attracted the attention over these unique materials. The ternary compound known as the MAX phase ($M_{n+1}AX_n$, where M = transition metal; A = A group element; X = C and/or N; n = 1, 2, 3) and, particularly, Ti_3SiC_2 phase, has attracted a considerable attention lately [2, 3, 4] because of the extraordinary properties. In these materials, [2, 3, 4], the metallic properties, such as electrical and thermal conductivity and thermal shock resistance, are combined with ceramics properties, such as good oxidation

oxidare, o refractaritate și o temperatură ridicată de descompunere (1800°C). Materialele de tip MAX sunt interesante și din punct de vedere tehnologic, datorită ductilității și prelucrabilității, [3]. Acest material prezintă, de asemenea, o rezistență la rupere ridicată și un coeficient de frecare foarte scăzut. Se consideră, [2, 3], că filmele subțiri conținând faze de tip MAX, în particular Ti_3SiC_2 , pot deveni esențiale în aplicații precum: contacte electrice și straturi cu rol de protecție la uzare. Marele dezavantaj îl constituie faptul că filmele subțiri conținând faze MAX pot fi obținute la temperaturi de depunere mai mari de 700°C, [2, 3, 5, 6]. Datorită acestei temperaturi ridicate, alegerea substraturilor devine foarte importantă, deoarece acestea nu trebuie să-și modifice compoziția și în special structura la temperatura de depunere. În acest sens, se consideră [2] că programele de cercetare ar trebui dezvoltate în sensul rezolvării acestui mare dezavantaj. Pe de altă parte, temperaturile mai scăzute de depunere conduc la formarea unor materiale nanocompozite, considerate promițătoare pentru straturile protectoare din cadrul contactelor electrice, datorită rezistenței la uzare, la coroziune și a conductivității ridicate [5, 7].

Tehnica folosită pentru realizarea depunerilor de straturi tip Ti-Si-C pe substraturi din oțel rapid este cea a pulverizării. Metoda pulverizării este [8] o metodă de depunere a straturilor subțiri în vid, în care particulele de depunere sub formă de atomi neutri sau grupuri de atomi neutri, care posedă o energie între 10eV și 40eV, sunt obținute prin pulverizarea în vid a materialului de depunere aflat în stare solidă. Principalele variante de pulverizare întâlnite în practică sunt următoarele: catodică; cu fascicul de ioni; cu fascicul de atomi neutri. Pulverizarea catodică, cel mai frecvent întâlnită, poate fi [8]:

- reactivă (cu două gaze de lucru):
 - cu substratul la potențial negativ;
 - reactivă, în sistem magnetron (RF sau CC);
- nereactivă (cu un gaz de lucru):
 - tip diodă;
 - tip diodă în RF;
 - tip triodă;
 - tip magnetron.

În ultimii zece ani, a fost publicat un număr semnificativ de lucrări referitoare la depunerea de straturi nanostructurate prin tehnica pulverizării [2, 3, 9, 10]. Scopul acestor cercetări îl constituie obținerea unor straturi dure, dar și tenace, stabile termic și care să prezinte coeficienți de frecare scăzuți. În majoritatea cazurilor [2], motivația cercetărilor a fost direct corelată cu influența pe

rezistență, a refractaritate și o temperatură ridicată de descompunere (1800°C). MAX phase materials are interesting from the technological point of view, because of ductility and workability, [3]. This material presents, also, a high rupture resistance and a very low friction coefficient. It is considered, [2, 3], that the thin films containing MAX phases, particularly Ti_3SiC_2 , can become essentials in applications such: electrical contacts and coatings with wear protection role. The big disadvantage is the fact that the thin films containing MAX phases can be obtained at deposition temperatures higher than 700°C, [2, 3, 5, 6]. Because of this high temperature, the choice of the substrate becomes very important, because these don't have to change the composition and especially the structure at the deposition temperature. In this way, it is considered [2] that the research programmes should be developed in order to solve this big disadvantage. On the other hand, lower deposition temperatures lead to the formation of some nanocomposite materials, considered promising for protective coatings from the electrical contacts, because of the high wear, corrosion resistance and high conductivity [5, 7].

The technique used for Ti-Si-C films deposition on high-speed steel substrates is the one of sputtering. The sputtering technique is [8] a deposition method of thin films in vacuum, where the deposition particles in the form of neutral atoms or neutral atoms groups, which have an energy between 10 eV and 40 eV, are obtained by vacuum sputtering of the solid state deposition material. The principal types of sputtering systems are the following: cathodic, with ions beam, with neutral atoms beam. The cathodic sputtering, the most frequently met, can be [8]:

- reactive (with two working gases):
 - with the substrate at the negative potential;
 - reactive, magnetron system (RF or DC);
- nonreactive (with one working gaze)
 - diode type;
 - RF diode type;
 - triode type;
 - magnetron type.

In the last ten years, a relevant number of papers regarding the deposition of nanostructured films by sputtering was published [2, 3, 9, 10, 11]. The goal of these researches is the obtaining of hard films, but also tenacious, thermal stable and which should present low friction coefficients. In the most of the cases [2], the motivation of the researches was directly correlated with the influence that the

care grăunții cristalini o au asupra proprietăților și implicit asupra performanțelor acestor filme multifuncționale, știindu-se faptul că efectele finale vor fi cu atât mai semnificative cu cât mărimea grăuntelui este mai mică. De exemplu, din punct de vedere al comportamentului mecanic, [2], o scădere a mărimii grăuntelui conduce la o îmbunătățire semnificativă a rezistenței mecanice și tenacității, prin procesul de blocare și împiedicare a deplasării dislocațiilor sau *dislocation pinning*. Astfel, au fost obținute materiale nanostructurate policristaline, constând din atomi cu reactivitate chimică diferită, care formează apoi diferite tipuri de faze inexistente în mod natural. În timpul operației de depunere a straturilor, au loc segregatii fazice, generându-se astfel materiale multifazice, în care, de exemplu, faze cristaline sunt înconjurate de alte tipuri de faze, în cadrul rețelei grăuntelui cristalin. Este generat în acest fel un material nanocompozit, cum este cazul binecunoscutului sistem Me-Si-N (unde Me = Ti, W, V), în care nanocristaliți de Me-N sunt încorporați într-o matrice amorfă de Si-N, [11].

2. Date experimentale

Straturile tip Ti-Si-C studiate în prezenta lucrare au fost depuse pe substraturi din oțel rapid AISI M2 (echivalentul românesc Rp3) folosindu-se tehnica pulverizării în sistem magnetron, tehnică de depunere fizică din vapori. Principalii parametri ai operației de pulverizare au fost următorii: temperatura substratului în incinta de depunere (fig. 1) a fost menținută la 300°C, tensiunea de polarizare a substratului -50V, debitul de argon 100 sccm, distanța țintă – substrat 65 mm, curentul la ținta de Ti a variat între 0,25 – 0,5 A.

crystalline grains have over the properties, so over the performance of these multifunctional coatings, knowing the fact that the final effects will be relevant as the grain size is smaller. For example, from the mechanical behaviour point of view, [2], a decrease of the grain size leads to the improve of the mechanical resistance and toughness, by the process of blocking and stopping the dislocation pinning. Nanostructured polycrystalline materials were obtained, consisting of atoms with different chemical reactivity, witch then form different types of phases that don't exist naturally. During the deposition operation, phase segregation take place, creating multiphase materials, in witch, for example, crystalline phases are encircled by other types of phases, in the crystalline grain lattice. A nanocomposite material is created this way, such the case of the well-known Me-Si-N system (where Me = Ti, W, V), in which Me-N nanocrystallites are incorporated in a Si-N amorphous matrix, [11].

2. Experimental data

The TI-Si-C thin films studied in the present paper were deposited on AISI M2 high speed steel substrates using the magnetron sputtering technique, physical vapour deposition technique. The principal parameters of the sputtering operation were: substrate temperature in the deposition chamber (figure 1) was maintained at 300°C, substrate bias voltage -50V, argon flow 100 sccm, target – substrate distance 65 mm, Ti target current varied between 0.25 – 0.5 A.



Figura 1. Instalația de depunere
Figure 1. The sputtering system

Tabelul 1. Compoziția și grosimea straturilor depuse
Table 1. The composition and the thickness of the coatings

Sample No.	Composition, at. %				Atomic formula	Thickness μm
	Ti	Si	C	O		
A2	51.14	2.62	43.09	3.25	$\text{TiSi}_{0.05}\text{C}_{0.84}$	0.9
A4	27.19	5.29	65.32	2.2	$\text{TiSi}_{0.19}\text{C}_{2.40}$	0.3
A6	48.79	5.01	44.24	1.96	$\text{TiSi}_{0.10}\text{C}_{0.90}$	0.6
A15	78.63	8.63	2.65	10.09	$\text{TiSi}_{0.10}\text{C}_{0.03}$	2

În tabelul 1 sunt prezentate compoziția și grosimea straturilor depuse. Se poate observa ca grosimea straturilor variază între 0,3 și 2 μm .

Comportamentul la uzare a fost apreciat cu ajutorul unui tribometru tip CSM Instruments (figura 2). Tribometrul furnizează, de asemenea, și informații referitoare la coeficienții de frecare. Principalii parametri ai testului de uzare au fost următorii: metoda – rotativă „bilă pe disc”, raza de uzare 5 mm, viteza de rotație a discului 4,8 cm/s, sarcina normală 5 N. Principiul de funcționare al tribometrului este următorul: partenerul static (bila) este încărcat pe proba de analizat cu o sarcină prestabilită, constantă. Pe măsură ce discul pe care se află proba de analizat se rotește cu viteza precizată, forțele de frecare ce apar la contactul bilă – probă sunt măsurate prin intermediul unui senzor. Coeficienții de uzare atât pentru bilă, cât și pentru probă sunt calculați pe baza volumului de material pierdut (dislocat) în timpul desfășurării testului.

Table 1 presents the composition and the thickness of the deposited films. It can be seen that the thickness varies between 0.3 and 2 μm .

The wear behaviour was appreciated using a CSM Instruments Tribometer (figure 2). The tribometer also gives information regarding the friction coefficients. The principal parameters of the wear test were: method – rotative “ball on disk”, wear radius 5 mm, rotation speed of the disk 4.8 cm/s, normal force 5 N. The working principle of the tribometer is the following: the static partner (the ball) is loaded over the sample with a constant force. While the disk is rotating with the specified speed, the friction forces that appear at the ball – sample contact are measured using a sensor. The wear for ball and sample are calculated on the base of the volume of lost material during test.

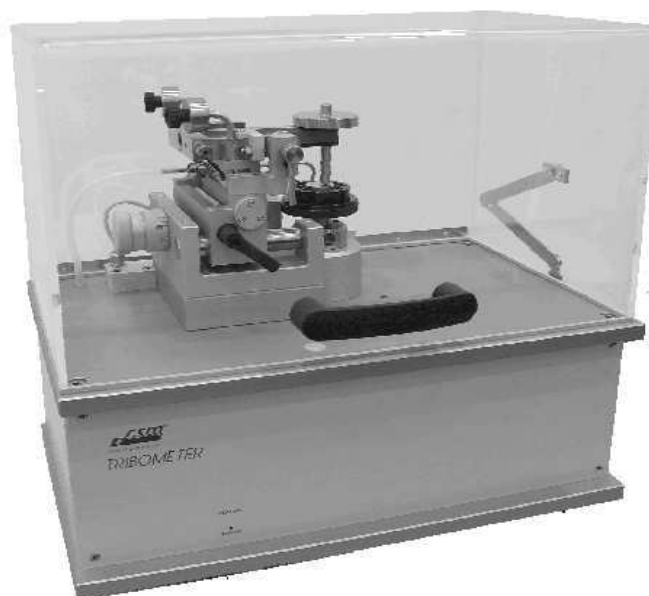


Figura 2. Tribometrul folosit pentru determinarea comportamentului tribologic
Figure 2. The ball-on-disk tribometer used for determination of the tribological behaviour

Această metodă simplă facilitează studiul comportamentului la frecare și uzare al aproape oricărui tip de material în stare solidă, prin modificarea timpului, a sarcinii, vitezei, temperaturii, umidității.

This simple method facilitates the study of the friction and wears behaviour of almost any type of solid-state material, by changing time, load, speed, temperature, humidity.

3. Rezultate și discuții

În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele (coeficienții de frecare, uzarea stratului) obținute în urma testelor de uzare. Se poate observa că probele A2 și A6 au prezentat o uzare nesemnificativă, putând fi considerată nulă. Această uzare nesemnificativă este o consecință a durității ridicate înregistrate în cazul celor două probe, din figura 3 rezultând clar faptul că există o puternică corelație între comportamentul la uzare și duritatea straturilor analizate.

3. Results and discussions

Table 2 presents the results (friction coefficients, wear) obtained after the wear test. It can be seen that the samples A2 and A6 presented an insignificant wear, which can be considered zero. This insignificant wear is a result of the high hardness registered in the case of the two samples, from figure 3 resulting clearly the fact that it does exist a strong correlation between the wear behaviour and the hardness of the analyzed coatings.

Tabelul 2. Rezultatele obținute în urma testelor de uzare

Table 2. Results obtained after the wear test

Sample no.	Composition, at.%				Atomic formula	Thickness μm	C/Si	M.f.coef. dynamic	Wear rate $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$
	Ti	Si	C	O					
A2	51.14	2.62	43.09	3.25	$\text{TiSi}_{0.05}\text{C}_{0.84}$	0.9	16.44	0.45797	$\cong 0$
A4	27.19	5.29	65.32	2.2	$\text{TiSi}_{0.19}\text{C}_{2.40}$	0.3	12.34	0.23547	$1.38 \cdot 10^{-5}$
A6	48.79	5.01	44.24	1.96	$\text{TiSi}_{0.10}\text{C}_{0.90}$	0.6	8.83	0.54169	$\cong 0$
A15	78.63	8.63	2.65	10.09	$\text{TiSi}_{0.10}\text{C}_{0.03}$	2	0.31	0.56149	$1.02 \cdot 10^{-5}$

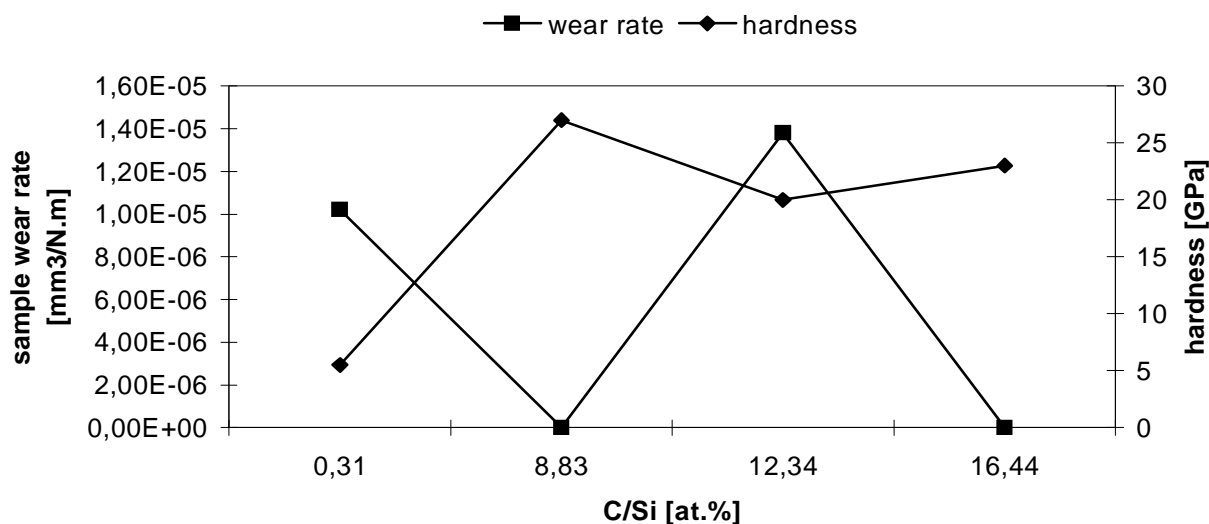


Figura 3. Uzarea probelor și duritatea în funcție de raportul C/Si

Figure 3. Sample wear rate and hardness as a function of the C/Si at. ratio

În figura 4 este prezentată corelația dintre comportamentul la uzare și starea de tensiune remanentă. Se poate observa faptul că un comportament la uzare foarte bun este asociat unor tensiuni remanente cât mai scăzute.

În ceea ce privește coeficienții de frecare, din figura 5 se poate observa că cea mai mică valoare a coeficientului de frecare a fost înregistrată în cazul probei A4, proba în cazul căreia s-a înregistrat cea mai mare pierdere de masă în timpul testului de uzare.

În figura 6 se poate observa suprafața probei A4, în cazul căreia s-a înregistrat cea mai ridicată valoare a uzării.

Figure 4 presents the correlation between the wear behaviour and the residual stress state. It can be observed that very good wear behaviour is associated with low values of the residual stress.

Regarding the friction coefficients, from figure 5 it can be observed that the lowest value of the friction coefficient was registered in the case of sample 4, sample for which it was registered the highest value of mass loss during wear.

In figure 6 it can be observed the surface of the sample A4, where was registered the highest wear value.

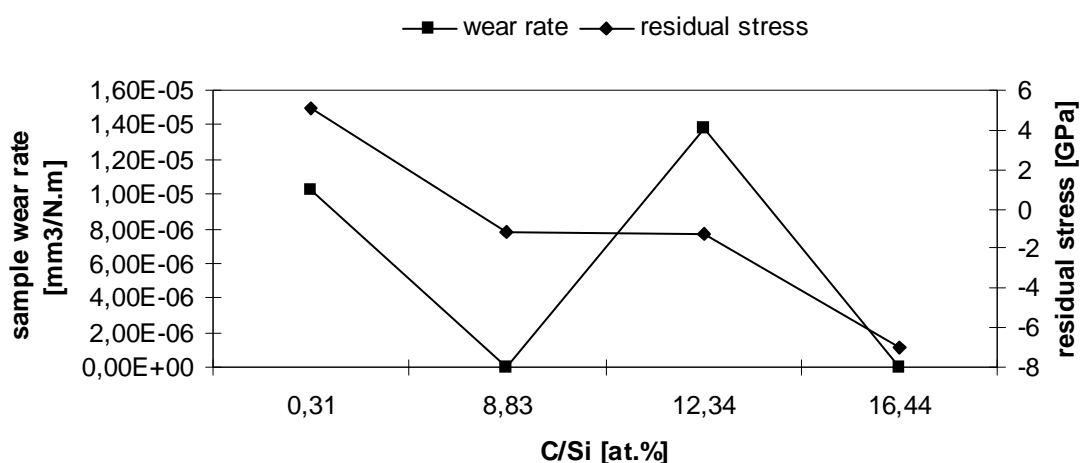


Figura 4. Uzarea probelor și starea de tensiune remanentă în funcție de raportul C/Si
 Figure 4. Sample wear rate and residual stress as a function of the C/Si at. ratio

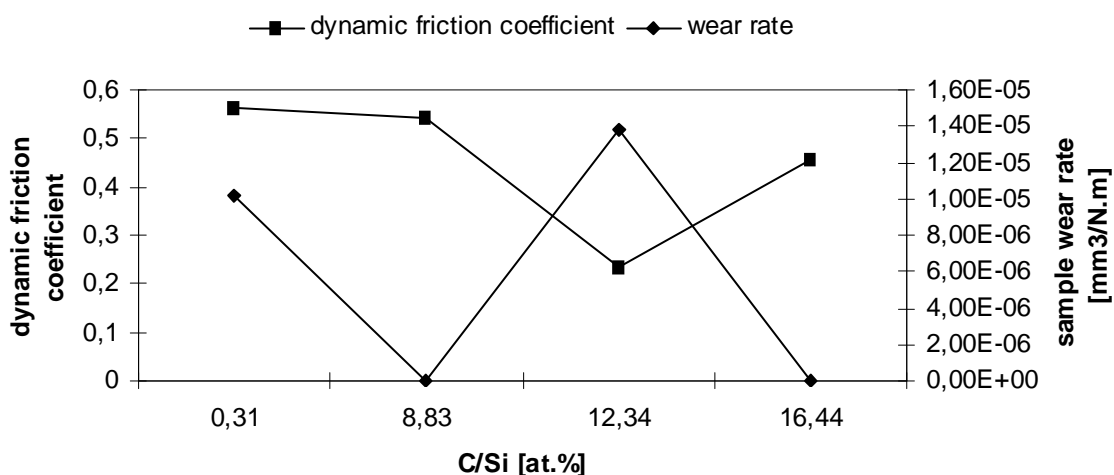


Figura 5. Uzarea probelor și coeficienții de frecare dinamici în funcție de raportul C/Si
 Figure 5. Sample wear rate and dynamic friction coefficients as a function of the C/Si at. ratio

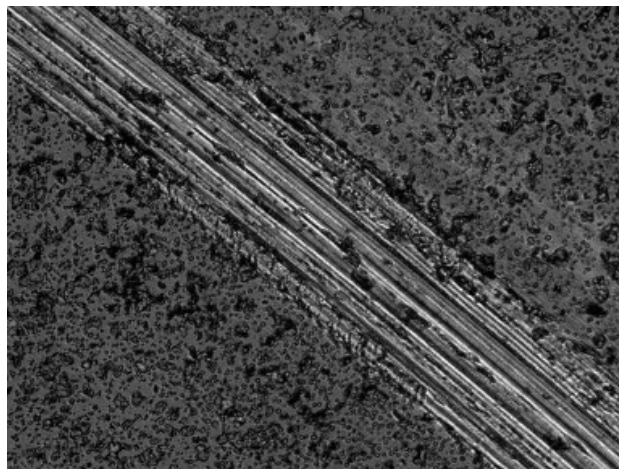


Figura 6. Proba A4 în urma testelor de uzare
 Figure 6. Sample A4 after the wear test

3. Concluzii

Lucrarea de față și-a propus să prezinte aspecte generale legate de depunerea straturilor tip Ti-Si-C pe substraturi din oțel rapid prin tehnica pulverizării în sistem magnetron. De asemenea, au fost prezentate caracteristicile tribologice ale unor straturi Ti-Si-C depuse la temperaturi scăzute, evidențiindu-se puternica legătură existentă între proprietățile tribologice (uzare, coeficienți de frecare), pe de-o parte, și duritate și starea de tensiune remanentă, pe de altă parte.

References

1. Barsoum, M.: *The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates*, Progress in Solid State Chemistry, vol. 28, issues 1-4, 2000, p. 201-281
2. Lopez, C. et al.: *Magnetron sputtered Ti-Si-C thin films prepared at low temperatures*. Surface and Coatings Technology, 2007, doi: 10.1017/j.surfcoat.2007.01.025
3. Emmerlich, J. et al.: *Growth of Ti_3SiC_2 thin films by elemental target magnetron sputtering*. Journal of Applied Physics, vol. 96, no. 9, 1 November 2004, p. 4817-4826
4. Barsoum, M.: *The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials*. American Scientist, vol. 89, no.4, 2001, p. 334
5. Eklund, P. et. al.: *Structural, electrical and mechanical properties of nc-TiC/a-SiC Nanocomposite thin films*. Journal of Vacuum Science and Technology, B.23, 2005, p. 2486-2495
6. Palmquist, J. et. al.: *$M_{N+1}AX_N$ phases in the Ti-Si-C system studied by thin film synthesis and ab initio calculations*. Physical Review, B.70, 165401, 2004
7. Hogberg, H. et al.: *Growth and characterization of MAX phase thin films*. Surface and Coatings Technology, vol. 193, issues 1-3, 2005, p. 6-10
8. Munteanu, D.: *Researches regarding the structural and tribological characterization of TiN, TiCN and TiAlN coatings, obtained by plasma activated chemical vapour deposition technique (Cercetări privind caracterizarea structurală și tribologică a straturilor subțiri de tip TiN, TiCN și TiAlN, obținute prin depunere chimică din vapori activată în plasmă)*. PhD thesis, "Transilvania" University of Brasov, Romania, 2002, p. 4-9 (in Romanian)
9. Yongming, L. et al.: *A novel functionally graded material in the Ti-Si-C system*. Materials Science and Engineering, A 345, 2003, p. 99-105
10. Naka, M. et al.: *Formation and thermal stability of amorphous Ti-Si-C alloys*. Materials Science and Engineering, A 226-228, 1997, p. 774-778
11. Veprék, S.: *Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials*. Surface and Coatings Technology, vol. 97, issues 1-3, 1997, p. 15-22

Lucrare primită în Iunie 2008

Received in June 2008