



УДК 669.187.526.001.5

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОНДЕНСАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ В₄С, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

К. Ю. Яковчук, Ю. Э. Рудой, А. В. Микитчик,
Е. В. Оноприенко, А. О. Ахтырский, С. М. Романенко

Приведены результаты исследований состава, структуры, адгезии, микротвердости и влагостойкости твердых покрытий на основе карбида бора, полученных путем электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме на поверхности образцов из сплава Ti-6 % Al-4 % V в зависимости от технологических условий осаждения (скорости вращения образцов, ионной обработки и температуры подложки).

Given are the results of investigations of composition, structure, adhesion, microhardness and moisture resistance of hard coatings on boron carbide base, produced by electron beam evaporation and condensation in vacuum on the surface of specimens of Ti-6 % Al-4 % V alloy depending on technological conditions of deposition (speed of specimens rotation, ion treatment and substrate temperature).

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и конденсация в вакууме; вакуумная камера; подложка; ионная обработка; температура

Твердые материалы на основе карбида бора, получаемые способом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме, могут быть использованы как эрозионно- и износостойкие покрытия [1–3]. Перспективность применения карбида бора в качестве, например эрозионностойкого покрытия на компрессорных лопатках газотурбинных двигателей, обусловлена высокой твердостью (до 25 ГПа), низкими значениями удельного веса и жаростойкости, а также химической инертностью этого материала. С целью оптимизации основных технологических параметров процесса осаждения исследовано влияние условий конденсации покрытий на основе В₄С на их структуру и свойства.

Материалы и методика эксперимента. Покрытия на основе карбида бора толщиной 25...30 мкм на образцах из сплава Ti-6 % Al-4 % V получали прямым электронно-лучевым испарением в вакууме таблеток из прессованного карбида бора диаметром 48 мм и массой 70...90 г. Непосредственно перед началом осаждения слоя на основе карбида бора на поверхность образцов наносили адгезионный связующий слой меди или титана толщиной 5...8 мкм путем испарения соответствующего слитка из медного водоохлаждаемого тигля диаметром 50 мм.

В процессе нагрева образцов в вакуумной камере до температуры осаждения (≤ 500 °С) их поверхность очищали путем обработки ионами аргона с энергией примерно 2...3 кэВ. Плотность ионного потока, генерируемая в установленном внутри вакуумной камеры на расстоянии 200 мм от подложки газомagnetронным ионным источником, достигала приблизительно 1 мА/см², при этом скорость травления поверхности образцов составляла примерно 10 нм/мин.

Покрытия наносили на образцы, закрепленные в оснастке в стационарном положении (неподвижно расположенной над испаряемой таблеткой карбида бора), или на образцы в оснастке, которая вращалась в процессе осаждения покрытия.

Адгезию покрытия с подложкой оценивали при испытаниях образцов с покрытиями на изгиб с использованием трехточечной схемы нагружения. Образец размером 22,0×6,0×2,4 мм с нанесенным на одну из его поверхностей покрытием на основе карбида бора устанавливали на стальные опоры изгибной машины. Расстояние между осями опор (база) составляло 12 мм. Сверху к непокрытой поверхности образца подводили нож, посредством которого к образцу прикладывали нарастающее усилие. Скорость перемещения ножа изгибной машины составляла 1 мм/мин. Специальная оптическая система позволяет непрерывно в течение всего цикла нагружения образца наблюдать за состоянием покрытия,

© К. Ю. ЯКОВЧУК, Ю. Э. РУДОЙ, А. В. МИКИТЧИК, Е. В. ОНОПРИЕНКО, А. О. АХТЫРСКИЙ,
С. М. РОМАНЕНКО, 2012



Влияние технологических параметров при нанесении покрытия на скорость конденсации, микротвердость, адгезию и химический состав слоя на основе карбида бора

Скорость вращения оснастки с образцами, об/мин	Скорость конденсации слоя В ₄ С, мкм/мин	Массовая доля кислорода в слое В ₄ С, %	Микротвердость слоя В ₄ С, ГПа	Угол загиба образца до начала скола покрытия на подслое, град	
				из титана	из меди
0	1,80	2,0	22,1	9	22
5	1,00	10,0	15,2	11	28
15	0,90	9,0	14,5	15	33
25	0,85	6,0	14,3	28	37
30	0,90	6,0	14,1	30	38
30 (при 500 °С с ионной обработкой)	0,85	5,0	17,3	–	38
30 (при 800 °С)	0,90	4,6	19,3	–	40

нанесенного на противоположную сторону образца. Качественным критерием уровня адгезии принят минимальный угол загиба, при котором на поверхности появляются первые признаки разрушения и отслоения покрытия.

Структуру покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе SamScan 4D. Состав осажденных слоев определяли с помощью энергодисперсионного анализатора INCA 200. Микротвердость внешнего керамического слоя измеряли на оптическом микроскопе Polyvar Met с приставкой-микротвердомером Duomat 4000E с фиксированными скоростью нагружения и временем выдержки при нагрузке.

Тонкую структуру поперечного сечения исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ «Hitachi H-800» при ускоряющем напряжении 200 кВ. Подготовку образцов осуществляли по стандартной методике с использованием приборов «Polyfinn» (Англия), «Gatan-656 PIPS» (США), «Microslice-4» Англия, «Ion Tech» (Англия). Кинетику окисления материалов исследовали в воздушной атмосфере на термогравиметрическом анализаторе «Perkin Elmer» TGA-7 с высокой чувствительностью (до 0,1 мкг) и скоростью нагрева/охлаждения 10 °С/мин.

Результаты экспериментов. В таблице, а также на рис. 1, приведены результаты исследований микротвердости, адгезии и химического состава покрытия на основе карбида бора в зависимости от скорости вращения образцов в паровом потоке при температуре подложки $T_s = 500$ °С.

Как показали результаты дюрометрических исследований, наивысшее значение микротвердости имеет покрытие на основе карбида бора, полученное осаждением в стационарных условиях. При вращении образцов в паровом потоке микротвердость осажденного слоя снижалась примерно на 40 %, при этом увеличение количества оборотов оснастки с образцами от 5 до 30 об/мин практически не оказывало влияния на микротвердость конденсируемого слоя.

С точки зрения адгезии покрытия более предпочтительным является осаждение слоя на основе карбида бора на связующий подслое из меди, при этом наиболее низкий уровень адгезии отмечен в покрытиях, осажденных в стационарных условиях, а максимальный — достигнут при скорости вращения оснастки 25...30 об/мин.

На рис. 2 дан пример распределения основных химических элементов в покрытии на сплаве Ti-6 % Al-4 % V. Наряду с относительно равномерным распределением таких элементов, как бор и углерод, обнаружено присутствие кислорода в слое

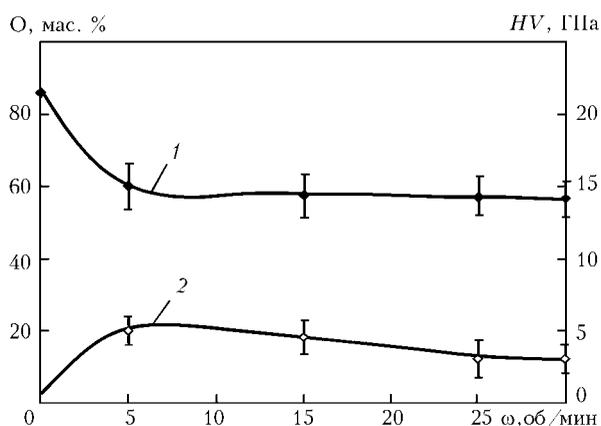


Рис. 1. Зависимость микротвердости слоя (1) на основе В₄С и содержания в нем кислорода (2) от количества оборотов подложки ω в процессе конденсации при температуре подложки 500 °С

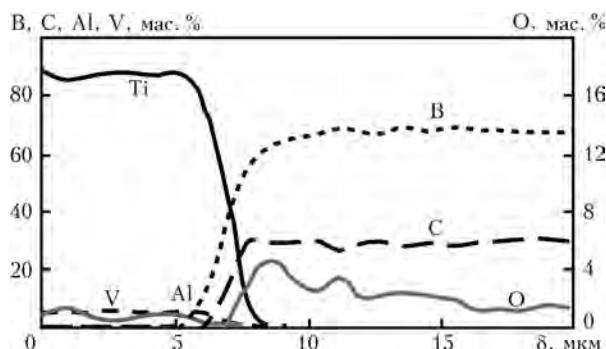


Рис. 2. Распределение основных химических элементов по толщине покрытия δ на основе В₄С со связующим слоем титана на сплаве Ti-6 % Al-4 % V (осаждение в стационарных условиях)



на основе карбида бора (постоянное по всей толщине слоя), при этом на границе контакта с подложкой содержание кислорода было в 2...3 раза выше, чем в твердом слое. Наиболее низкий уровень концентрации кислорода (не более 2 %) отмечен в покрытиях, полученных в стационарных условиях. При осаждении покрытия на образцы во вращающейся оснастке уровень кислорода в покрытии увеличивался до 10 % (при 5 об/мин), а затем снижался до 6 % (при 25...30 об/мин). Вероятной причиной присутствия кислорода в слое конденсированного в вакууме карбида бора является наличие в нем микро- и нанопористости, в результате чего он интенсивно поглощает влагу из окружающей атмосферы. На рис. 3 приведены микроструктуры покрытий на основе карбида бора, осажденного в различных условиях.

На образцах, полученных в стационарных условиях (без вращения), слой на основе карбида бора имеет довольно плотную структуру. Характер тонкой микроструктуры стационарно осажденных покрытий, которая выглядит как высокодисперсные столбчато-ориентированные кристаллы, и размытость дифракционных колец (вследствие малых размеров участков когерентного рассеивания на уровне нескольких нанометров) на электронограммах при исследовании в режиме дифракции свидетельствуют о наличии аморфной наноразмерной структуры слоя на основе карбида бора. Отсутствие четких колец на электронной микродифракции (рис. 4), делает невозможным идентификацию фаз в этом слое, а существенный фон свидетельствует о присутствии аморфных фаз карбида бора и углерода.

Характерной особенностью микроструктур слоя на основе карбида бора, полученного на вращающихся образцах, является наличие чередующихся слоев, расположенных параллельно подложке. Расстояние между ними пропорционально скорости вращения образцов, т. е. причиной появления этих высокопористых слоев являлось периодическое изменение угла падения парового потока испаряемого карбида бора на поверхность образца. Очевидно, что изменение условий конденсации карбида бора при вращении образцов сопровождается формированием прослоек с более рыхлой и пористой микроструктурой, по сравнению со стационарно осажденными слоями. Кроме того, отмечено появление пограничной пористости между отдельными фрагментами столбчатых кристаллитов, при этом характер тонкой структуры конденсируемо-

го карбида бора практически не изменился с увеличением скорости вращения образцов.

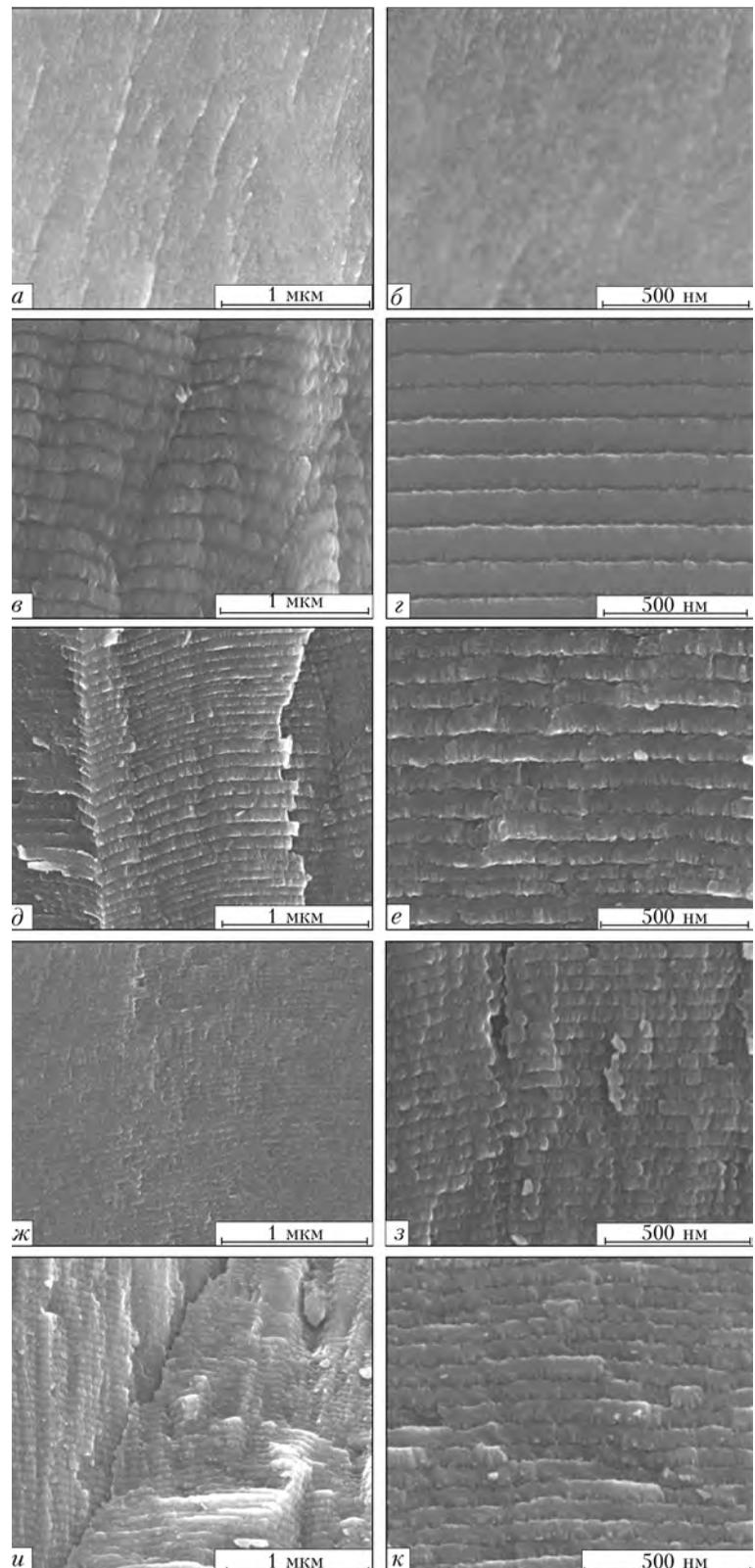


Рис. 3. Микроструктура изломов слоя на основе B_4C , осажденных при $T_s = 500^\circ C$ в стационарных условиях (а, б); при скорости вращения 15 об/мин (в, з); при скорости вращения 30 об/мин (д, е); с ионной обработкой при скорости вращения 30 об/мин (ж, з) и скорости вращения 30 об/мин (и, к)

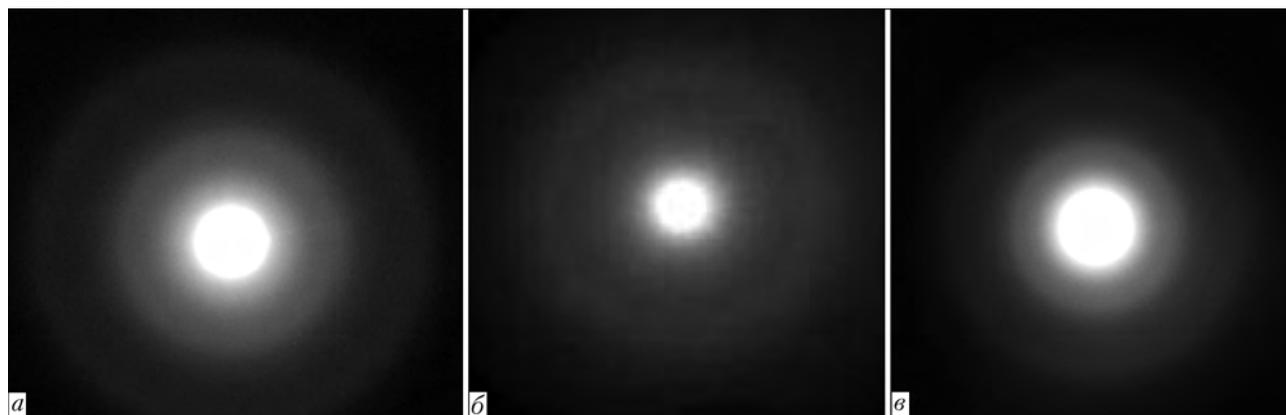


Рис. 4. Электронная микродифракция конденсированного слоя на основе B_4C в плоскости, параллельной подложке, при осаждении в стационарных условиях $T_s = 500$ °C (а); при скорости вращения 30 об/мин (б) и 30 об/мин, $T_s = 800$ °C (в)

Установлено, что конденсированный слой на основе карбида бора подвержен изменениям при длительном хранении на открытом воздухе (на различных образцах и деталях). Через несколько месяцев хранения во внешнем слое B_4C зафиксированы фрагментация и растрескивание (рис. 5). При этом у покрытий, осажденных в стационарных условиях, было наименьшее количество подобных дефектов.

Предполагается, что причиной появления подобных дефектов может быть адсорбция влаги/кислорода нанопористыми прослойками в слое на основе карбида бора, что приводит к последующему расслоению и фрагментации [4, 5]. Наиболее вероятным механизмом разрушения может быть окисление свободного бора с образованием борного ангидрида B_2O_3 , сопровождающееся увеличением объема нанопористой прослойки, вдоль которой происходило растрескивание и расслоение слоя на основе карбида бора.

Результаты термогравиметрического анализа отделенного от подложки слоя на основе карбида бора показали, что у слоя, осажденного на вращающуюся подложку, десорбция влаги/воды при нагреве от 20 до 650 °C происходила при температуре кипения воды, а окисление начиналось приблизительно при 550 °C. Образцы с покрытиями, нанесенными в стационарных условиях (без вращения), увеличивали массу и окислялись тоже при 550 °C без испарения влаги. Это подтверждает гипотезу о поглощении влаги высокопористыми прослойками, образующимися при осаждении покрытия на вращающуюся

подложку. При этом слой на основе карбида бора, который хранился на открытом воздухе в течение 1 года, имел примерно в 2 раза более высокую относительную потерю массы при нагреве до 100 °C, чем слой аналогичной толщины в случае хранения после осаждения на протяжении нескольких дней.

Для установления с помощью экспресс-метода начала фрагментации в результате взаимодействия покрытия с влагой использовался качественный метод оценки, состоящий в погружении тестовых образцов с покрытиями в воду на сутки и последующем исследовании под микроскопом начала поверхностной фрагментации и/или потери массы.

Использованная методика сравнительных испытаний включала исходную очистку поверхности образцов спиртом и последующее погружение образцов в дистиллированную воду на 12 ч. Образцы контролировали визуально дважды в день на предмет появления поверхностной фрагментации или изменения массы после сушки. Испытания проводили до появления первых микротрещин в слое B_4C , их результаты для покрытий одинаковой толщины на связующем слое из меди приведены на рис. 6.

У покрытий, осажденных на вращающуюся подложку, нагретую до 500 °C, была самая низкая влажостойкость. В случае осаждения на стационарную подложку последняя возрастала более, чем в 9 раз.

С целью выяснения возможности уплотнения слоя на основе карбида бора в процессе конденсации выполнены эксперименты по осаждению покрытий

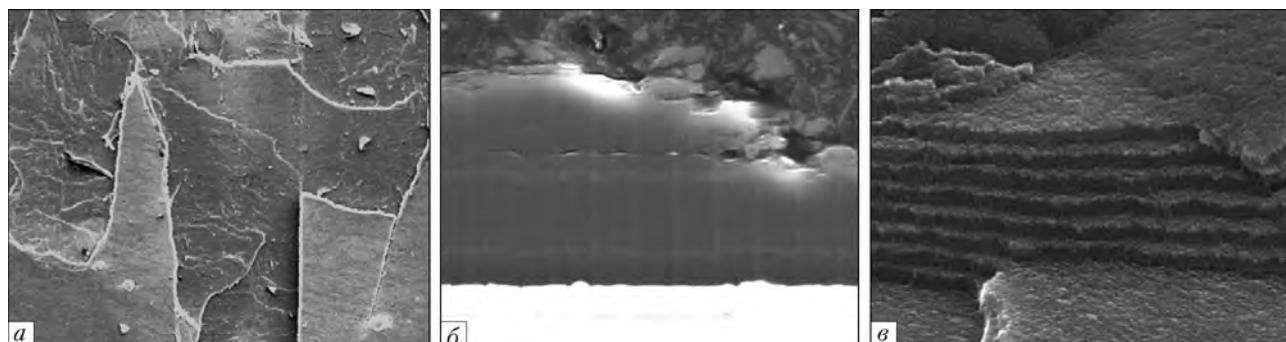


Рис. 5. Микроструктура конденсированного слоя B_4C , осажденного на вращающуюся подложку, после хранения на воздухе в течение 12 мес.: а – поверхность, $\times 100$; б – поперечное сечение, $\times 1300$; в – излом, $\times 150000$



с одновременной обработкой ионами Ag^+ (при ускоряющем напряжении 2 кВ и токе 125 мА) поверхности вращающейся подложки. Микроструктура таких покрытий приведена на рис. 3, ж, з.

Ионная обработка вызвала уплотнение конденсируемого слоя, о чем свидетельствует увеличение микротвердости и снижение содержания кислорода в слое на основе карбида бора (таблица). При испытаниях на влагостойкость образцы, поверхность которых во время осаждения обрабатывали ионами, не имели признаков отслоения на протяжении приблизительно двух недель, т. е. достигнуто увеличение влагостойкости в 7 раз.

С целью уточнения технологических параметров, гарантирующих надежную длительную влагостойкость слоя на основе карбида бора, осаждаемого на вращающуюся подложку, выполнены эксперименты при температуре подложки 800 °С. Микроструктура такого покрытия приведена на рис. 3, и, к, характер распределения основных химических элементов по толщине покрытия такой же, как и у покрытия, осажденного при 500 °С.

Следует отметить, что микроструктура слоя на основе карбида бора также имеет чередующиеся прослойки, однако они значительно менее выражены и с более высокой плотностью, при этом уровень микротвердости достигает 19,3 ГПа. Массовая доля кислорода в покрытии снижается до 4,6 % (таблица). При испытании на влагостойкость установлено, что покрытие, осажденное при температуре 800 °С, не претерпело никаких изменений после 90 дней испытаний.

Выводы

1. Показано, что покрытия на основе карбида бора, полученные способом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме при температуре подложки 500 °С и стационарном закреплении подложки (без вращения), а также ее вращении, являются наноструктурными. Адгезия покрытия с подложкой зависит от состава связующего слоя и достигает максимума при скорости вращения подложки 25... 30 об/мин.

2. Установлено, что наиболее высокая микротвердость конденсированного слоя B_4C (на уровне 22 ГПа) достигается при осаждении покрытия на стационарно установленную подложку. При вращении подложки со скоростью в интервале 5... 30 об/мин микротвердость слоя на основе карбида бора снижается до 15... 14 ГПа за счет образования чередующихся слоев с нанопористой структурой. Массовая доля кислорода в слое на основе карбида бора увеличивается от 2

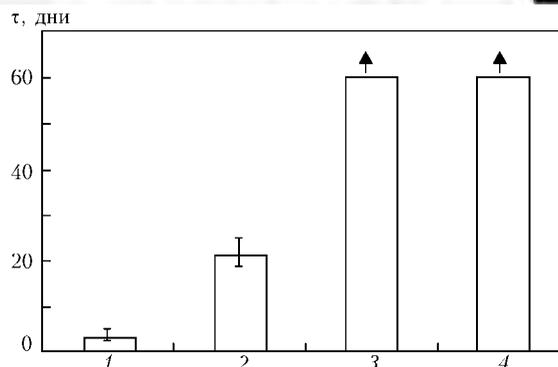


Рис. 6. Результаты испытаний слоя на основе карбида бора на влагостойкость при $T_s = 500$ °С: 1 — вращение; 2 — вращение и ионная обработка; 3 — стационар; 4 — стационар и ионная обработка; τ — время нахождения образцов в воде

(стационар) до 10 % (при 5 об/мин) за счет адсорбции атмосферной влаги нанопористой структурой.

3. Отмечено, что покрытия на основе карбида бора, осажденные на вращающуюся подложку при температуре 500 °С, склонны к фрагментации и растрескиванию за счет адсорбции влаги/кислорода нанопорами покрытия и окислением свободного бора до B_2O_3 , который в свою очередь является гидросорбционным веществом.

4. Установлено, что повышение влагостойкости осаждаемого слоя на основе карбида бора при температуре подложки 500 °С может быть достигнуто путем нанесения покрытия на стационарную подложку, а также ионной обработки поверхности конденсации при вращении подложки.

5. Увеличение температуры подложки до 800 °С обеспечивает надежную влагостойкость конденсированного слоя карбида бора на вращающейся подложке.

1. *Твердые эрозионно-стойкие градиентные покрытия, осаждаемые в вакууме* / К. Ю. Яковчук, В. В. Скрябинский, А. Г. Маринский, Г. Г. Дидикин // Современ. электрометаллургия. — 2007. — № 2. — С. 17–22.
2. *Конденсационные эрозионно-стойкие покрытия на основе карбида бора* / К. Ю. Яковчук, Г. Г. Дидикин, С. М. Романенко и др. // Там же. — 2008. — № 3. — С. 33–37.
3. *Твердые эрозионно-стойкие покрытия системы Ti–B–C, осаждаемые в вакууме* / К. Ю. Яковчук, Г. Г. Дидикин, С. Е. Литвин, В. В. Грабин // Там же. — 2009. — № 1. — С. 28–33.
4. *Kinetics of oxidation of boron powder* / A. Jain, K. Joseph, S. Anthonyamy, G. S. Gupta // Thermochimica Acta. — 1998. — 17, iss. 1-2. — P. 67–73.
5. *Qiu T., Li Y. Q. Oxidation behavior of boron carbide powder* // Mat. Sci. and Eng. — 2007. — 444, № 1-2. — P. 67–73.

ГП «Международный центр электронно-лучевых технологий», Киев
Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 26.06.2012