УДК 621.793.3:620.17:620.178.169

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ КАРБИДОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ MOCVD ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОДУКТА ХОЖ «БАРХОС»

С. А. Крохмаль, Т. Н. Зуева, А. А. Сущая
Институт физики твердого тела, материалов и технологий ННЦ «ХФТИ», г. Харьков, Украина

Поступила в редакцию 28.03.2016

Исследованы физико-химические свойства и структурные особенности карбидохромовых покрытий, получаемых из технического продукта ХОЖ «Бархос» в диапазоне температур 400–550 °C для разных схем осаждения методами MOCVD. Показано, что износоустойчивость покрытия, его стойкость к пластической деформации и электрохимическому растворению значительно превосходят стойкость рассмотренных конструкционных материалов.
Ключевые слова: MOCVD, карбидохромовые покрытия, структура покрытия, наноиндентирование, механические и электрохимические свойства, кавитационный износ, излом покрытия, размеры структурных элементов.

СТРУКТУРА Й ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ КАРБІДОХРОМОВИХ ПОКРИТТІВ ОДЕРЖУВАНИХ МЕТОДОМ MOCVD З ТЕХНІЧНОГО ПРОДУКТУ ХОР «БАРХОС»

С. О. Крохмаль, Т. М. Зуєва, А. А. Суща

Досліджено фізико-хімічні властивості й структурні особливості карбідохромових покриттів, одержуваних з технічного продукту ХОР «Бархос» у діапазоні температур 400–550 °C для різних схем осадження методами MOCVD. Показано, що зносостійкість покриття, його стійкість до пластичної деформації електрохімічному розчиненню значно перевершують стійкість розглянутих конструкційних матеріалів.
Ключові слова: MOCVD, карбідохромові покриття, структура покриття, наноіндентування, механічні й електрохімічні властивості, кавітаційне зношування, злам покриття, розміри структурних елементів.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MULTILAYER CHROMIUM CARBIDE COATINGS DEPOSITED BY MOCVD METHOD FROM TECHNICAL PRODUCT HOZH «BARKHOS»

S. A. Krokhmal', T. N. Zueva, A. A. Sushchaya

The physicochemical properties and structural features of chromium carbide coatings derived from technical product HOZh «Barkhos» in 400–550 °C temperature range for different schemes MOCVD deposition. It is shown that the durability of the coating and its resistance to plastic deformation and electrochemical dissolution is significantly superior durability of considered structural materials.
Keywords: MOCVD, chromium carbide coatings, structure, nanoindentation, mechanical and electrochemical properties, cavitation wear, fracture coatings, dimensions of the structural elements.

Процессы химического осаждения из газовой фазы (CVD) отличаются наибольшим рассеянием частиц осаждаемого материала, поэтому этот метод целесообразно применять для получения равнотолщинных покрытий на изделиях сложной формы. Метод особенно эффективен для нанесения покрытий на внутренние полости, в частности, на внутренние поверхности труб. Использование в качестве прекурсоров металлоорганических

 © Крохмаль С. А., Зуева Т. Н., Сущая А. А., 2016

соединений для химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) позволяет снизить температуры получения карбидов тугоплавких металлов, обладающих высокой износо- и коррозионной стойкостью. К достоинствам CVD методов осаждения следует также отнести высокую плотность покрытий, способность диффундировать в поры и трещины, огибать углы благодаря высокой подвижности паров, высокую адгезию и скорость осаждения, а также гибкость технологии, позволяющей в широком диапазоне менять скорость осаждения и управлять структурой и составом покрытий.

Защитные покрытия, получаемые при использовании в качестве прекурсора бис-ареновых соединений хрома, обладают высокой стойкостью в условиях воздействия факторов, вызывающих интенсивный коррозионный и эрозионный износ изделий [1–3]. Однако широкое применение таких технологий ограничивается высокой стоимостью индивидуальных бис-ареновых соединений. В связи с этим представляет интерес исследование возможности получения покрытий с использованием более дешевого технического продукта ХОЖ «Бархос», выпускаемого промышленным способом. Особый интерес представляет тот факт, что получаемые при этом карбидохромовые покрытия имеют слоистую структуру [4, 5]. Такие слоистые металл-керамические покрытия на основе хрома типа Cr/CrC по своим механическим и трибологическим свойствам заметно превосходят однокомпонентные покрытия, получаемые из отдельных компонентов этих слоев. Причиной аномально высокой стойкости таких покрытий могут являться как особенности их структуры, так и размеры структурных элементов покрытия.

Целью настоящей работы является изучение свойств покрытий, получаемых методами MOCVD из технического продукта ХОЖ «Бархос» в различных экспериментальных условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

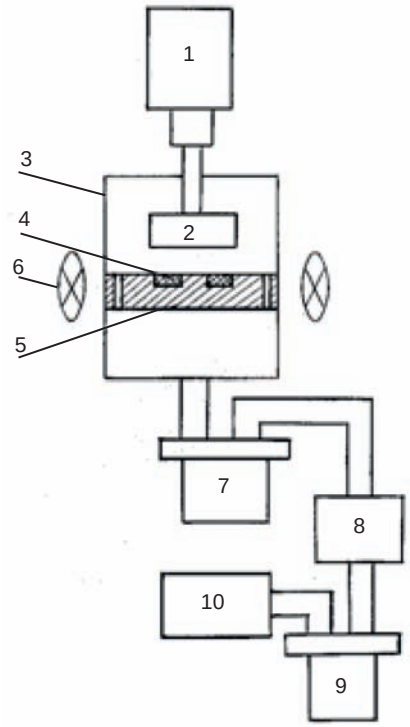
Для проведения экспериментов по осаждению карбидохромовых покрытий с использованием проточного реактора было рассмотрено два варианта схемы процесса — с кварцевой реакционной камерой (РК) и стальной. Объемы обеих РК были идентичны.

Для процессов с кварцевой камерой (схема 1) внутри реакционной камеры с кварцевой боковой стенкой помещали дистанционно изолированный от ее стенок стальной реакционный объем, прогреваемый ВЧ индукционным нагревом (генератор ВЧИ4–10 У4). Ввод прекурсора в реакционный объем производили с помощью распределительного сопла непосредственно на поверхность покрываемых образцов, закрепленных на внутренних стенках этого реакционного объема. Объем кварцевого реактора составлял 2 л (2000 см^3), а встроенного стального реакционного объема — 0,1 л (100 см^3). Площадь внутренней поверхности стального реакционного объема составляла 125 см^2, а отношение S/V — 1,25, где S — площадь внутренней поверхности стального реакционного объема (зоны осаждения), а V — его внутренний объем.

Регулировку скорости отвода продуктов распада из зоны осаждения проводили изменением площади отверстий в торцевых крышках реакционного объема. Увеличение скорости отвода продуктов распада из зоны осаждения достигали за счет соотношения объемов кварцевого реакционного объема и стальной реакционной камеры. Изменение соотношения S/V стальной реакционной камеры осуществляли снижением ее сечения при постоянной ее высоте путем ее замены. Скорость подачи реагента в ходе экспериментов изменяли от 4,1 до 6,8 г/час. Достигнутые скорости осаждения покрытия при этом составляли 0,5–3,5 мкм/мин. Температуру поверхности осаждения в ходе процесса осаждения поддерживали в диапазоне от 400 до 550 °C. Контроль температуры осуществляли по параметрам ВЧ-генератора и предварительно полученным градуировочным кривым нагрева реакционного объема. Откачку установки осуществляли форвакуумным насосом АВЗ-20. Предварительное разрежение в объеме перед осаждением составляло 5–8 Па.

При осаждении покрытий по другой схеме (схема 2) использовали стенку реакционной

камеры из нержавеющей стали 08Х18Н10Т. В зоне нагрева помещали медный подложкодержатель, обеспечивая его хороший тепловой контакт с нагреваемой стенкой металлического корпуса реактора. При такой схеме процесса существовала возможность измерения температуры подложкодержателя в процессе осаждения покрытия с помощью термопары. Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Соотношение площади покрываемой поверхности (S) к реакционному объему (V) — S/V может существенно влиять на кинетику процесса осаждения, а также структуру и состав получаемого покрытия [6, 7]. Для двух описанных схем это отношение заметно отличалось и составляло 1,9 и 0,2, соответственно. Средние скорости подачи реагента при этом были



1. контейнер подачи с дозатором;
2. испаритель;
3. металлический корпус реактора;
4. образцы;
5. медный подложкодержатель;
6. индуктор ВЧ генератора
7. контейнер для улавливания реагента
8. азотная ловушка;
9. контейнер для сбора продуктов распада;
10. форвакуумный насос

Рис. 1. Схема 2 установки для осаждения карбидохромовых покрытий методом MOCVD из ХОЖ «Бархос» с металлическим корпусом реактора

практически одинаковы (4,7–6,8 и 4,1–6,6 г/час, соответственно). Конструктивная особенность первой схемы позволяла в течение одной-двух минут после окончания процесса осаждения извлечь образцы из реакционной зоны, в то время как для второй схемы образцы можно было извлечь только по истечении 1,5–2 часов, при этом температура массивного подложкодержателя оставалась достаточно высокой до одного часа. В работе проводили сравнительный анализ влияния конструктивных особенностей двух экспериментальных установок на свойства и структуру получаемых покрытий. При этом исследовали влияние материала подложки на физико-механические свойства покрытий, а также их электрохимические свойства и кавитационную стойкость. Для исследования механических и эксплуатационных свойств карбидохромовых покрытий в зависимости от температуры осаждения и влияния материала подложки на эти свойства подачу реагента производили в узком диапазоне скоростей (4,1–6,8 г/час), чтобы этот параметр процесса не оказывал заметного влияния на свойства получаемых покрытий.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение карбидохромовых покрытий из газовой фазы ХОЖ «Бархос» проводили как на подложки из различных материалов (Al, Cu, Ni, Zr, Mo, монокристаллический Si, сталь ХВГ, сталь 45, стекло) при одинаковых условиях осаждения, так и на подложки из стали при разных температурах процесса. При осаждении на подложки из стали использовали два варианта схемы осаждения описанных выше.

В результате экспериментов были получены хромкарбидные покрытия с толщиной покрытия от 10 до 70 мкм. Толщина покрытия зависела от времени процесса осаждения, скорости подачи прекурсора и температуры подложки.

Скорость роста покрытия в исследованном диапазоне температур достигала 3,5 мкм/мин и определялась фактически скоростью подвода прекурсора к поверхности осаждения и скоростью отвода продуктов распада из зоны реакции, как это видно из табл. 1.

Структуру карбидохромового покрытия выявляли химическим травлением с помощью

Таблица 1

№ образца	$T_{ос.}$, °C	$V_{хож.}$, г/час	$V_{ос.}$ мкм/мин	$t_{ос.}$ мин.
458	500–530	4,7–5,2	1,0–1,4	22–23
459	550	4,7	0,6–1,1	22
460	500	6,8	2,5–3,5	20

реактива Мураками. Полученные в ходе серии экспериментов покрытия имели горизонтально-слоистую структуру (рис. 2–4).

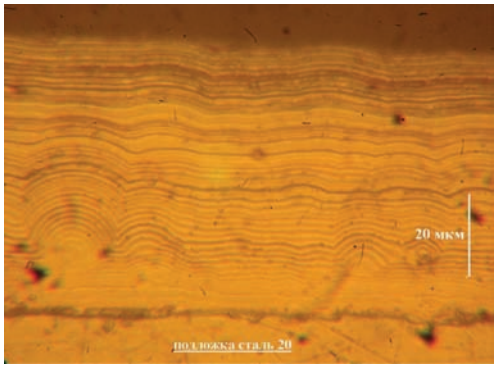


Рис. 2. Структура покрытия, полученная в кварцевом реакторе при $T_{ос.}$ = 500 °C (обр. № 460) и встроенном реакторе Ø30 мм

Характер слоистости покрытия зависел от флуктуаций скорости подачи прекурсора. При осаждении покрытия прекурсор подавали как порционно, так и непрерывно, при этом средняя скорость подачи прекурсора за время осаждения была практически одинаковой.

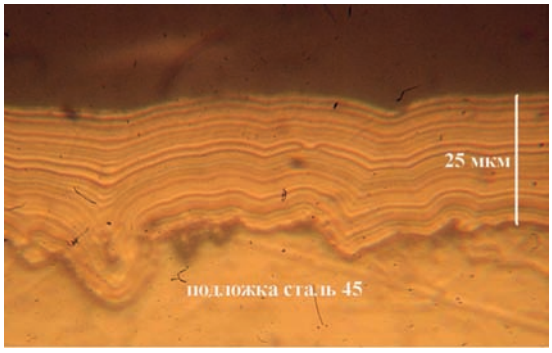


Рис. 3. Структура покрытия, полученная в стальном реакторе $T_{ос.}$ = 490–500 °C (обр. № 426) и встроенном реакторе Ø60 мм

Были проведены исследования механических и эксплуатационных свойств карбидохромовых покрытий осажденных на подложки из различных материалов.

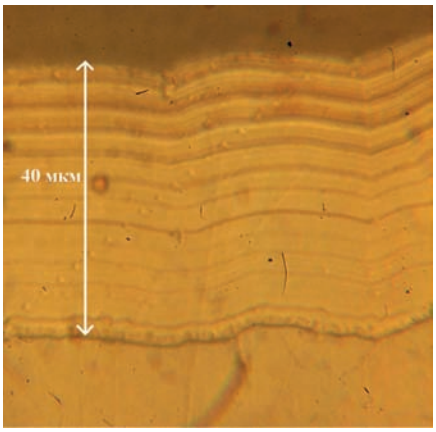


Рис. 4. Структура покрытия, полученная в кварцевом реакторе $T_{ос.}$ = 500 °C (обр. № 481) и встроенном реакторе *S* 45 мм

Гистограммы сравнения твердости, модуля Юнга, относительной износостойкости и стойкости к пластической деформации, полученные по данным индентирования наноиндентором G-200 показаны на рис. 5. Покрытия для исследований наносили на материалы, широко применяемые в промышленности. Следует отметить, что при осаждении карбидохромового покрытия на подложки из Mo, Si монокристаллического и стекла наблюдалось самопроизвольное отслоение покрытия от подложки при толщинах порядка 3–5мкм с образованием изогнутых чешуек различного размера. Для поликристаллического молибдена ($\alpha = 4{,}8^{*}10^{-6}$ м/град) длина отслоившихся чешуек достигала 10–15 мм, для стекла и монокристаллического кремния ($\alpha = 6^{*}10^{-7}$ м/град) после электрохимической полировки — 1–3 мм. Это происходило, по-видимому, из-за различных коэффициентов термического расширения материала подложки и покрытия, а также из-за наличия в таких покрытиях высоких сжимающих напряжений [8].

Особый интерес сейчас представляет совместимость карбидохромового покрытия и подложек из циркония. Карбидохромовые покрытия, получаемые осаждением из газовой фазы ХОЖ «Бархос» на подложках из циркония, показали хорошую совместимость. Испытания методом индентирования в границу раздела «покрытие–подложка» пирамидки Виккерса при нагрузках 0,5 Н и 1,0 Н свидетельствуют о высокой адгезии покрытия и циркония. Коэффициенты линейного термического расширения покрытия и циркония равны (6–6,6)*10^{-6} и (5,9–6,9)*10^{-6}, соответственно.

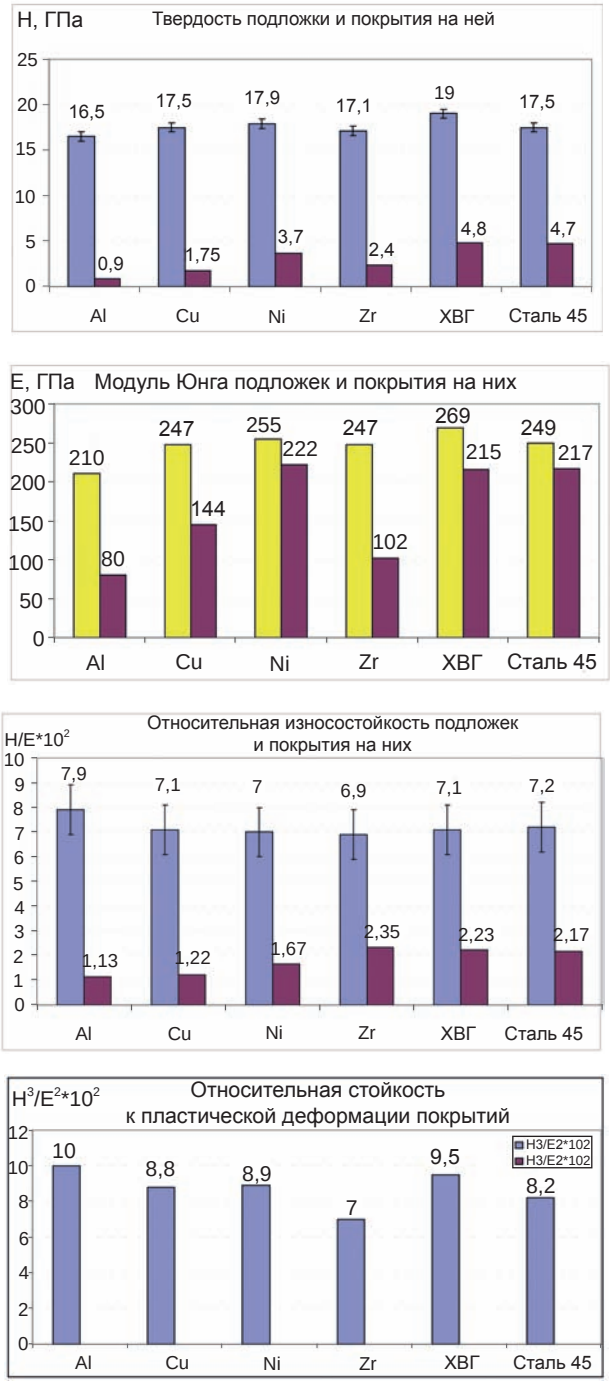


Рис. 5. Гистограммы механических свойств карбидохромовых покрытий и материалов подложек

Фотография дорожек индентирования поперечного шлифа покрытия и подложки показана на рис. 6.

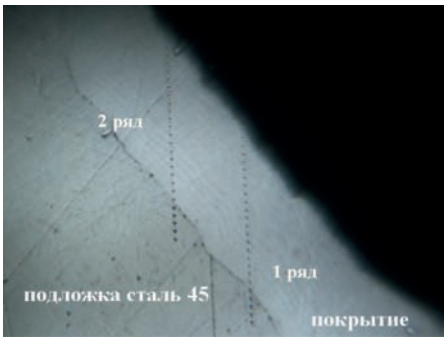


Рис. 6. Схема индентирования поперечного шлифа с покрытием. Расстояние между уколами индентора — 3 мкм

Как видно из рис. 6, слоистую структуру покрытия можно наблюдать без использования травителей. Это свидетельствует о периодическом существенном изменении механических свойств покрытия по его толщине, которое может быть следствием изменения как элементного, так и фазового состава покрытия.

Проведенные исследования электрохимических свойств материала карбидохромовых покрытий сопоставляли с данными по цирконию [9] — материалу, широко применяемому в атомной промышленности. На рис. 7 показаны сравнительные электрохимические

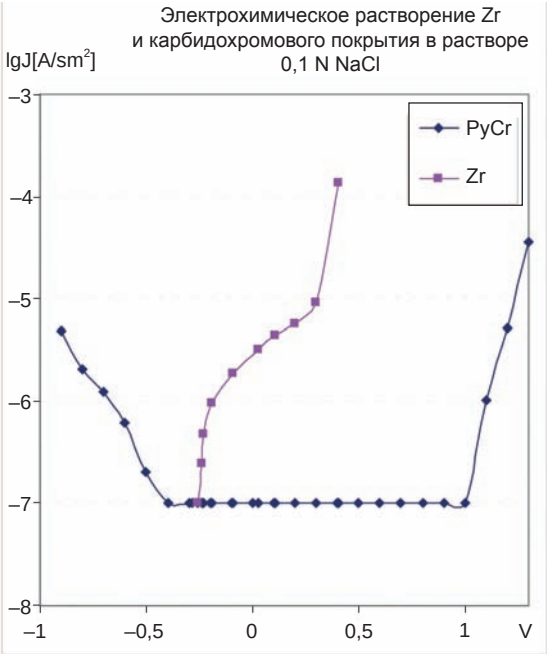


Рис. 7. Сравнительные электрохимические характеристики карбидохромового покрытия и Zr

характеристики карбидохромового покрытия и Zr. Как видно из графиков, растворение материала покрытия в рассмотренном диапазоне потенциалов заметно ниже, чем у металлического циркония.

Нехарактерный ход кривой тока для покрытия обусловлен предельным значением тока, который можно измерить с помощью используемого потенциостата ПИ-50-1. Следовательно, можно предполагать, что реально коррозионные токи для потенциалов от «–0,5 В» до «+1 В» имеют еще меньшее значение, чем показано на рисунке.

Кавитационные испытания износостойкости карбидохромовых покрытий и сплава ZrNb(2,5 %) проводили на установке МВС-1, разработанной в ННЦ ХФТИ, при одинаковых параметрах испытаний. Контроль износа осуществляли гравиметрически с точностью до 0,015 мг. Данные испытаний сплава ZrNb(2,5 %) опубликованы в работе [10]. Результаты сравнительных кавитационных испытаний приведены на рис. 8.

Кавитационная стойкость двух отличных по структуре материалов пиролитического карбидохромового покрытия (на графике обозначенные, как «PyCr 1» и «PyCr 2») превышает стойкость сплава ZrNb(2,5 %) более чем в 2 и 4 раза, соответственно. Это вполне соответствует данным по оценке относительной износостойкости карбидохромового покрытия и металлического Zr, приведенные на гистограмме рис. 5. Металлографические исследования, проведенные нами ранее, свидетельствуют о высокой адгезионной прочности этих покрытий к подложкам из Zr.

Для карбидохромовых покрытий, осаждаемых на стальные подложки, проводили исследования влияния температурного

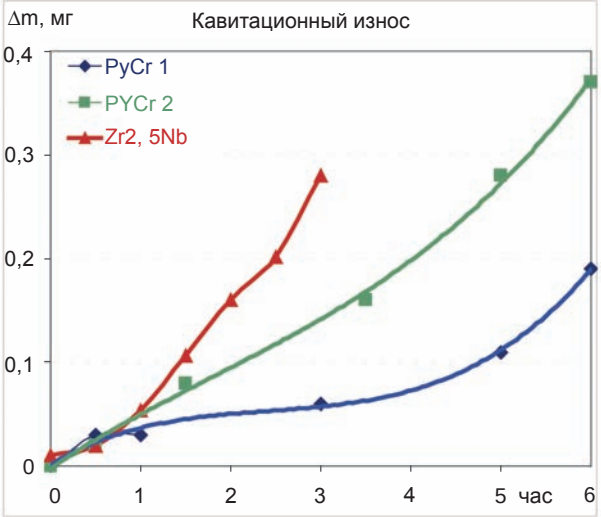


Рис. 8. Сравнительные характеристики кавитационных испытаний карбидохромового покрытия и сплава ZrNb(2,5 %)

режима и технологической схемы осаждения (схема 1 и схема 2) на их структуру, механические и эксплуатационные свойства .

Параметры процесса осаждения приведены в таблицах 2 и 3. Для индентирования изготавливали поперечные шлифы покрытия с образцом. Для этого разрезали образец на две части и из одной изготавливали шлиф, а другую часть образца использовали для исследований на излом.

Исследования изломов карбидохромовых покрытий проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-7001.

Соотношение поверхности осаждения к объему зоны осаждения — S/V оказывает заметное влияние на процесс осаждения покрытия и, особенно, на его эффективность.

Регулирование сечения отверстий для откачки из объема реакционной зоны и изменение скорости подачи прекурсора в зону осаждения дает возможность

Таблица 2

Осаждение по схеме 1

№ обр.	$T_{ос.}$ °C	$V_{хож.}$ г/час	$V_{ос.}$ мкм/мин	t мин.	h, мкм	S/V	$H_{ср.}$	$E_{ср.}$	(H/E) ср.	(H^3/E^2) ср.
458	500–530	4,7–5,2	1,0–1,4	22–23	20–30	1,87	21,3	309	0,069	0,102
459	550	4,7	0,6–1,1	22	12–24	1,87	20,7	308	0,066	0,916
460	500	6,8	2,5–3,5	20	50–70	1,87	16,5	274	0,06	0,06

Таблица 3

Осаждение по схеме 2

№ обр.	$T_{ос.}$, °C	$V_{хож.}$ г/час	$V_{ос.}$ мкм/мин	t, мин.	h, мкм	S/V	$H_{ср}$	$E_{ср}$	$(H/E)_{ср}$	$(H^3/E^2)_{ср}$
425	510–530	5,3	1,0–1,5	15	16–22	0,18–0,2	18	239	0,075	0,105
426	490–500	6,3	1,0–2,0	25	50	0,18–0,2	19,1	272	0,070	0,088
484	470–480	4,3	0,7–1,1	22	24	0,18–0,2	16,8	275,4	0,061	0,064
427	430–400	5,1	0,8–1,3	38	25–50	0,18–0,2	16,3	200	0,082	0,109
428	445–465	6,6	0,7	25	16–18	0,18–0,2	19	287	0,067	0,086
429	495–465	4,1	0,5–1,0	12	12	0,18–0,2	19,3	297	0,065	0,0824

управления скоростью роста покрытия, толщинами получаемых слоев и размерами их структурных элементов.

Гистограммы, удобные для сравнительного анализа механических и эксплуатационных свойств покрытий, представлены на рис. 9 и 10. Разброс данных измерений твердости и модуля Юнга обусловлен слоистой структурой карбидохромового покрытия. Слева в каждой тройке столбиков приведено значение максимального, а справа — минимального значения величины по толщине покрытия.

Величины относительной износостойкости и стойкости к пластической деформации материалов оценивали по значениям данных измерений твердости и модуля Юнга.

Как видно из рис. 9, при температуре осаждения в районе 500 °C твердость и модуль Юнга покрытия имеют минимальные значения 16,5 ГПа и 274 ГПа, соответственно. При увеличении температуры осаждения с 500 до 530 °C (неизотермический режим) твердость и модуль Юнга покрытия возрастает до 21,3 ГПа и 309 ГПа. При температуре процесса 550 °C эти величины начинают снижаться до 20,7 ГПа и 308 ГПа, соответственно. Следует отметить, что при еще большем росте температуры осаждения происходит изменение структуры осадка. Исчезает слоистость и начинается рост дендритов.

Эксплуатационные характеристики получаемых покрытий, а именно: износостойкость и стойкость к пластической

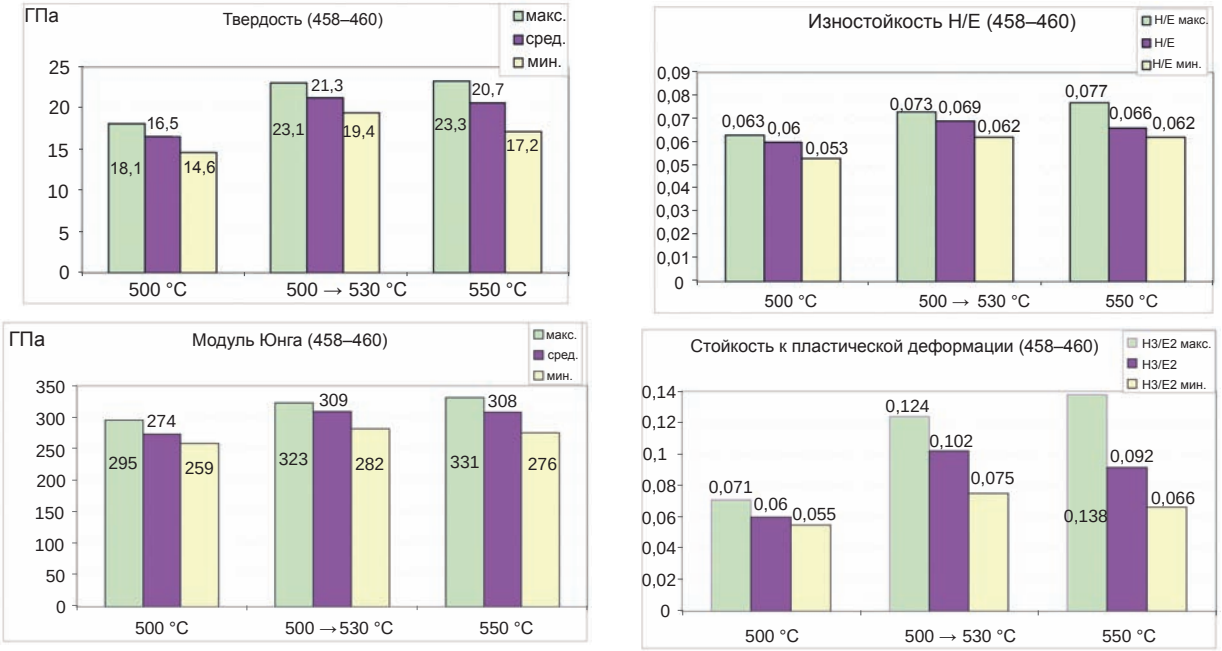


Рис. 9. Гистограммы механических и эксплуатационных свойств карбидохромовых покрытий, полученные внутри кварцевого реактора

деформации оказались наилучшими для осаждения в диапазоне температур 500 → 530 °C (неизотермический режим с повышением температуры).

Данные по механическим свойствам карбидохромовых покрытий, осаждаемых в диапазоне температур от 400 до 530 °C по схеме 2 (рис. 1), приведены на рис. 10. Из гистограмм видно, что наивысшей твердостью и модулем Юнга обладают покрытия, полученные в режиме осаждения 495 → 465 °C — 19,3 ГПа и 297 ГПа, соответственно. Самую низкую твердость и модуль Юнга имеют покрытия, полученные в режиме осаждения 430 → 400 °C — 16,3 ГПа и 200 ГПа, соответственно. При оценке эксплуатационных свойств этих покрытий оказалось, что наилучшим сопротивлением к износу и стойкостью к пластической деформации обладают покрытия, полученные в режиме осаждения 430 → 400 °C. Это связано с тем, что модуль Юнга **E** этих покрытий ниже более чем на 30 %, в то время как твердость **H** ниже всего на 15 %, чем у покрытий, полученных в диапазоне температур 495 → 465 °C. С физической точки зрения это приводит к тому, что покрытие при трении упруго деформируется и меньше поддается износу при жестком контакте с другой поверхностью трения. Однако при оптимизации режима осаждения, с точки зрения эксплуатационных свойств, следует учитывать адгезионную прочность покрытия к подложке. Так известно, что наилучшая адгезия карбидохромового покрытия, получаемого при осаждении из ХОЖ «Бархос» на подложки из стали, достигается при температурах 475–500 °C, и заметно снижается при более низких температурах осаждения (400–425 °C) [11].

Исследования изломов покрытия при большом увеличении производили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-7001. В качестве образцов использовали ответные части образцов, из которых приготавливали шлифы для исследования профиля нанотвердости получаемых покрытий по толщине. Исследовали покрытия, которые были получены по двум описанным схемам осаждения покрытия. Фотографии изломов покрытия показаны на рис. 11 и 12.

Как показали исследования, характер поверхности излома покрытия зависит не только от структуры материала покрытия, но и от направления приложенных для создания излома сил.

Т. е. в двух взаимно перпендикулярных плоскостях излома одного и того же участка покрытия поверхность излома может иметь различный вид, как это следует из рис. 13.

На границе покрытия с подложкой образуется переходной слой (рис. 14), структура

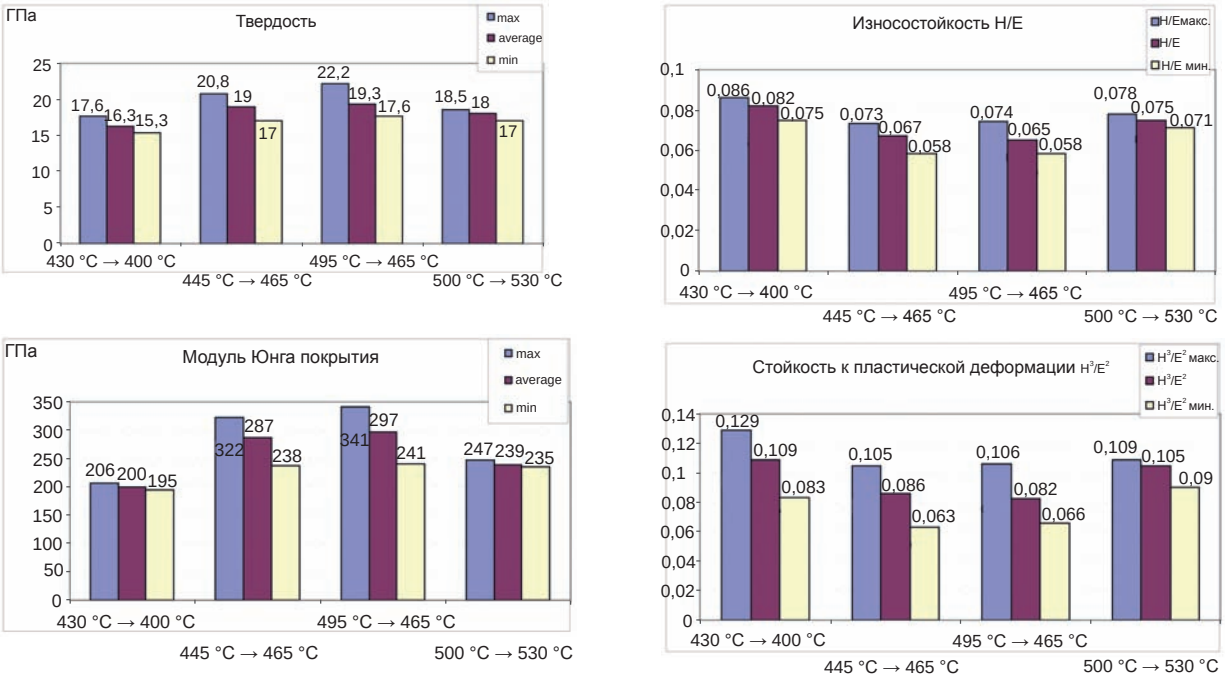
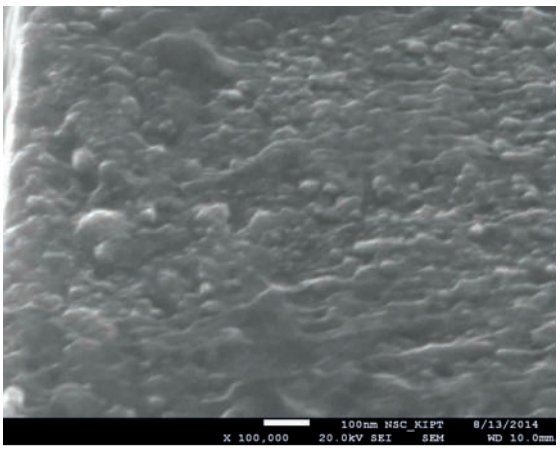
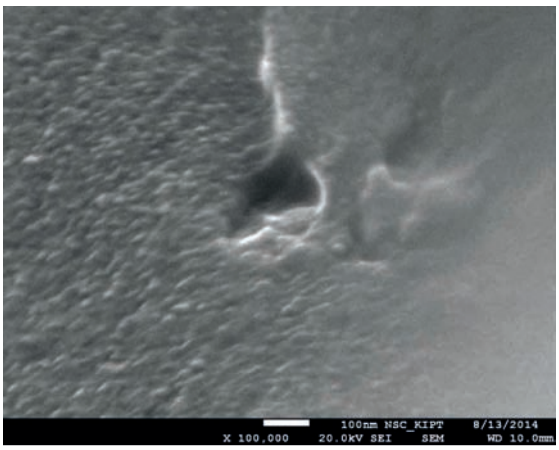


Рис. 10. Гистограммы механических и эксплуатационных свойств карбидохромовых покрытий, полученные внутри стального реактора

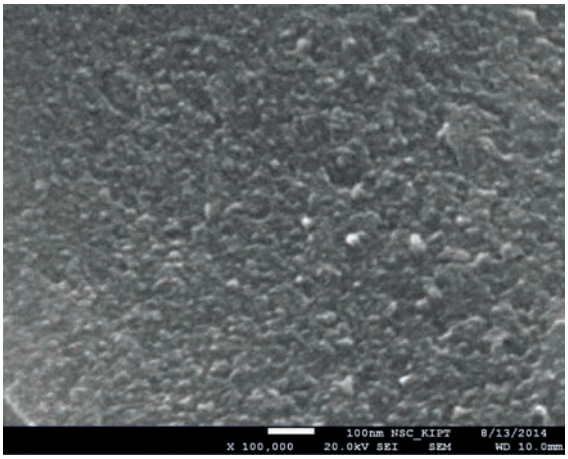


1



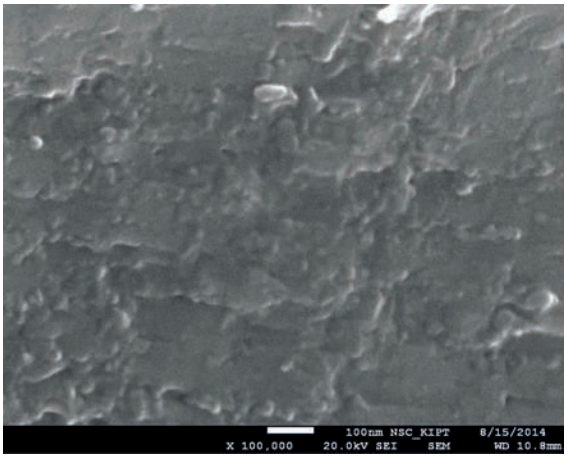
2

а — Покрытие, полученное при $T_{ос.}$ = 500 °С (обр. № 460; 1 — верх Пк; 2 — у подложки)



б

Покрытие, полученное при $T_{ос.}$ = 500–530 °С (обр. № 458)



в

Покрытие, полученное при $T_{ос.}$ = 550 °С (обр. № 459)

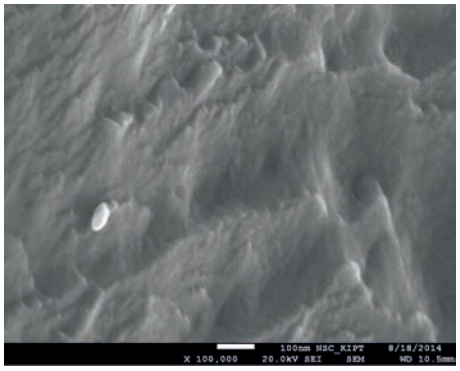
Рис. 11. Фотографии изломов карбидохромового покрытия, полученного по схеме 1. JSM-7001, при увеличении 100,000

которого отличается от структуры основной части покрытия. Это связано как с составом газовой фазы над поверхностью роста, так и установлением температурного режима подложки на начальной стадии процесса осаждения, обусловленного сильной эндотермичностью пиролиза ХОЖ «Бархос». Толщина такого слоя могла достигать 3–4 мкм.

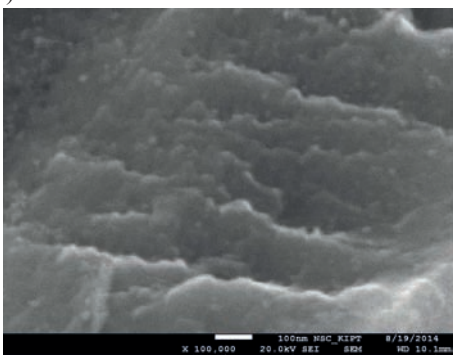
Для осаждения по схеме 1 характерен более рельефный вид излома (рис. 11 и рис. 12). На изломах этих покрытий более четко видны структурные элементы покрытия. Температура осаждения и свойства покрытий по двум схемам осаждения приведены в таблицах 4 и 5, соответственно. Поскольку покрытия, полученные в процессе осаждения имеют горизонтально-слоистую структуру, малый разброс между максимальным и минимальным значением твердости может свидетельствовать о малой толщине слоев покрытия.

Как видно из рис. 14, при плоскости излома нормальной к поверхности роста покрытия, слоистость покрытия не видна, но при изменении угла до ≈45° отчетливо видны слои и подслои такого покрытия. Исследования излома при большем увеличении показали, что размеры слоев лежат в диапазоне от 140 до 170 нм, а подслоев — на уровне 20–40 нм. Фрагмент ступеней излома покрытия при большем увеличении показан на рис. 15.

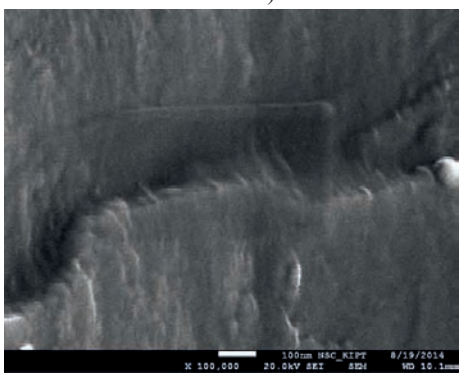
Конечной целью данных исследований является получение карбидохромовых покрытий (материала) с наилучшими эксплуатационными (защитными)



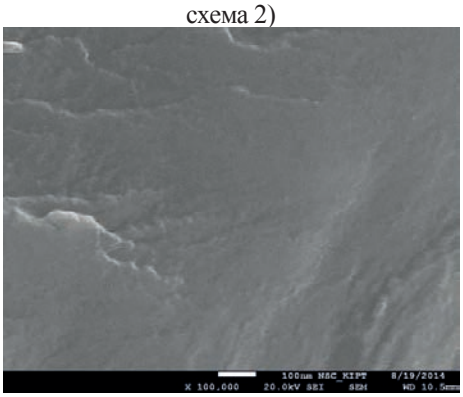
Покрытие, полученное при $T_{ос.}$ = 430–400 °С (обр. № 427; схема 2)



Покрытие, полученное при $T_{ос.}$ = 445–465 °С (обр. № 428; схема 2)



Покрытие, полученное при $T_{ос.}$ = 495–465 °С (обр. № 429; схема 2)



Покрытие, полученное при $T_{ос.}$ = 500–530 °С (обр. № 425; схема 2)

Рис. 12. Фотографии изломов карбидохромового покрытия, полученного по схеме 2. JSM-7001 при увеличении 100,000

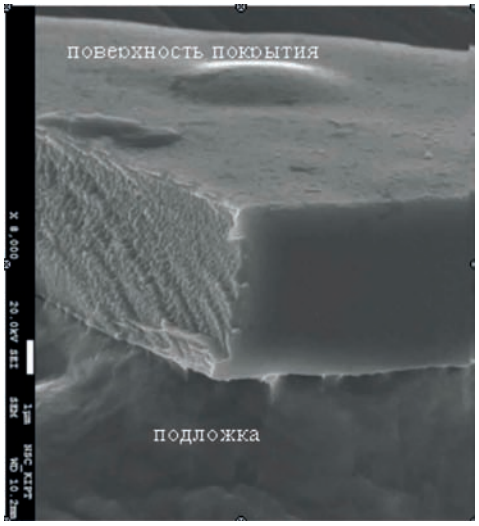


Рис. 13. Вид излома перпендикулярно поверхности роста карбидохромового покрытия

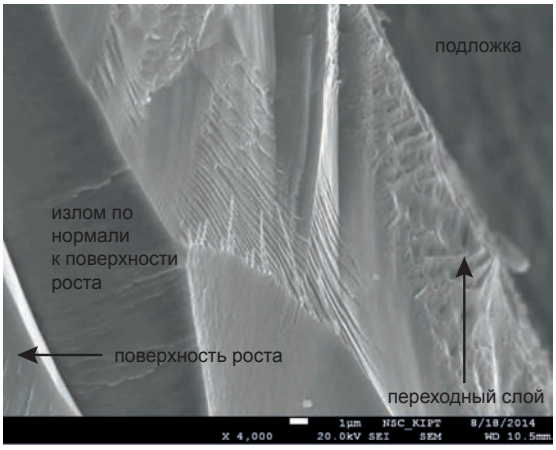


Рис. 14. Вид излома карбидохромового покрытия под разными углами к поверхности роста.

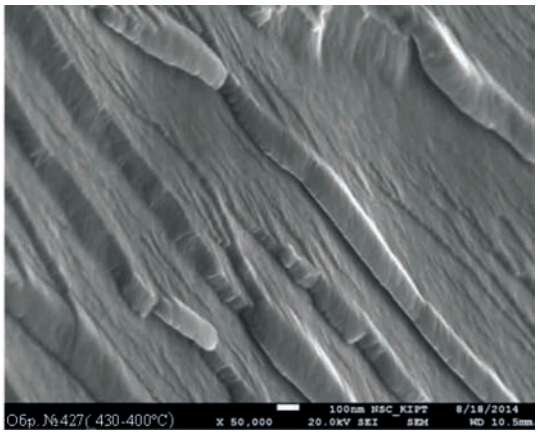


Рис. 15. Увеличенный фрагмент излома карбидохромового покрытия со ступенями излома

свойствами, в частности износостойкостью, стойкостью к пластической деформации и высокой коррозионной стойкостью к воздействию различных агрессивных сред.

Наивысшей относительной износостойкостью согласно данных проведенных

Таблица 4

Исследование структурных элементов покрытий, полученных по схеме 1

№ обр.	$T_{ос.}$, °C	$L_{ср.}$, нм	*L* (мин.–макс.), нм	Тверд., ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Толщ. покр., мкм	Прим.
460–1	500	40	31–48	16,5 (14,6–18,1)	274 (259–295)	20	у поверх. роста
460–2	500	38	30–45	16,5 (14,6–18,1)	274 (259–295)	20	у подложки
458	500–530	30	20–40	21,3 (19,4–23,1)	309 (282–323)	25	середина слоя
459	550	27	20–30	20,7 (17,2–23,3)	308 (276–331)	16	середина слоя

Таблица 5

Исследование структурных элементов покрытий, полученных по схеме 2

№ обр.	$T_{ос.}$, °C	$L_{ср.}$, нм	*L* (мин.–макс.), нм	Твердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Толщ. покр., мкм	Прим.
427	430–400	44	34–59	16,3(15,3–17,6)	200 (195–206)	25–50	середина слоя
428	445–465	43	39–53	19 (17–20,8)	287 (238–322)	16–18	середина слоя
429	495–465	38	28–56	19,3 (17,6–22,2)	297 (241–341)	12	середина слоя
425	510–530	40	34–45	18 (17–18,5)	239 (235–245)	16–22	середина слоя

$L_{ср.}$, нм — средний размер структурных элементов покрытия; *L* (мин.–макс.), нм — минимальный и максимальный размеры структурных элементов; Твердость, ГПа — среднее значение (минимум–максимум)

исследований (рис. 9 и рис. 10) обладают покрытия, полученные в неизотермическом режиме при снижении температуры с 430 до 400 °C (на графиках обозначены 430 → 400 °C) и при увеличении температуры осаждения с 500 → 530 °C по схеме 2, а также — при 500 → 530 и 550 °C по схеме 1. Данные приведены в порядке убывания относительной величины износостойкости покрытия.

Как известно, увеличения износостойкости материала можно достичь повышая его твердость, либо за счет снижения модуля Юнга этого материала. Данные экспериментов свидетельствуют о том, что причиной увеличения износостойкости образцов, полученных при температуре осаждения 430 → 400 °C, является именно значительное снижении модуля Юнга таких покрытий. Такое снижение модуля Юнга, по нашему мнению, могло произойти за счет ослабления внутренних сжимающих напряжений в покрытии, связанного со снижением температуры осаждения, а также с особенностями схемы 2. При ее реализации по техническим причинам, подложка с осажденным на нее покрытием достаточно длительное время находилась при температурах, близким к температурам осаждения.

Относительная износостойкость покрытий, полученных при других температурных режимах осаждения, несколько ниже, чем у наиболее стойких (указанных выше), однако значительно превосходит износостойкость исходных материалов (рис. 5).

Результаты оценки относительной стойкости к пластической деформации покрытий в зависимости от температурного режима осаждения полностью совпадают с ранжированием по износостойкости покрытий для различных температурных режимов осаждения.

ВЫВОДЫ

1. Карбидохромовые покрытия, получаемые методами MOCVD, по своим механическим и эксплуатационным свойствам существенно превосходят материалы подложек.
2. Кавитационная стойкость к износу карбидохромовых покрытий в 2–5 раз выше, чем у широко используемого в атомной промышленности сплава Zr2,5Nb и зависит от режима осаждения покрытия.
3. Стойкость к электрохимическому растворению карбидохромового покрытия заметно выше стойкости циркония.
4. Карбидохромовые покрытия, получаемые методами MOCVD, могут быть использованы для защиты от коррозионного и эрозионного износа циркония и сплава Zr2,5Nb.
5. Карбидохромовые покрытия, осаждаемые методом MOCVD на подложках из более пластичных материалов, демонстрируют более высокую износостойкость, чем на более жестких подложках.
6. Снижение соотношения S/V для реакционной зоны повышает эффективность процесса осаждения покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. V Всесоюз. совещ. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов // Тез. докл. — М.: Наука, 1987. — 272 с.
2. IV Всесоюзное совещание Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов // Тез. Докл. — М. — 1983. — 216 с.
3. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Отв. редактор акад. Г. А. Разуваев. — М.: Наука, 1986. — 256 с.
4. RomeroJ., Lousa A., Martınez E., Esteve J. Nanometric chromium/chromium carbide multilayers for tribological applications // Surface and Coatings Technology. — 2003. — Vol. 163–164. — С. 392–397.
5. Gomez M. A., Romero J., Lousa A., Esteve J. Tribological performance of chromium / chromium carbide multilayers deposited by r. f. magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200. — С. 1819–1824.
6. Александров Ю. А., Дягилева Л. М., Цыганова Е. И. Термическое разложение этилзамещенных бисареновых соединений // ЖОХ. — 1977. — Т. 47, вып. 7. — С. 1554–1557.
7. Дягилева Л. М., Пудеев Л. М. Кинетика термического распада бисареновых соединений хрома и ванадия // ЖПХ. — 1975. — № 6. — С. 1367–1369.
8. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Горовой А. П. и др. Адгезионная прочность и остаточные напряжения пиролитических хромовых покрытий на конструкционных сталях // IV Всесоюзное совещание Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов /Тез. Докл. — М. — 1983. — С. 151–152.
9. Ажажа Р. В., Ковтун К. В., Данько С. В. и др. Влияние холодной пластической деформации на коррозионную стойкость сплавов циркония с оловом и алюминием // Вопросы атомной науки и техники. — 2009. — № 2. — С. 108–113.
10. Коваленко В. И., Маринин В. Г. Прочность поверхностных слоев циркониевых сплавов и вакуумно-дуговых покрытий при микроударном воздействии // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17) — 2008. — № 1. — С. 77–80.
11. Ладо Л. Н., Гусев В. А., Крашенинников В. Н., Костенков В. А. Исследование некоторых механических свойств пиролитических карбидохромовых покрытий // IV Всесоюзное совещание Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Тез. докл. — М. — 1983 — С. 147–148.

LITERATURA

1. V Vsesoyuz. sovesch. Primenenie metalloorganicheskih soedinenij dlya polucheniya neorganicheskih pokrytij i materialov // Tez. dokl. — M.: Nauka, 1987. — 272 p.
2. IV Vsesoyuznoe soveschanie Primenenie metalloorganicheskih soedinenij dlya polucheniya neorganicheskih pokrytij i materialov // Tez. Dokl. — M. — 1983. — 216 p.
3. Primenenie metalloorganicheskih soedinenij dlya polucheniya neorganicheskih pokrytij i materialov / Otv. redaktor akad. G. A. Razuvaev. — M.: Nauka, 1986. — 256 p.
4. RomeroJ., Lousa A., Martınez E., Esteve J. Nanometric chromium / chromium carbide multilayers for tribological applications // Surface and Coatings Technology. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 392–397.
5. Gomez M. A., Romero J., Lousa A., Esteve J. Tribological performance of chromium / chromium carbide multilayers deposited by r. f. magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200. — P. 1819–1824.
6. Aleksandrov Yu. A., Dyagileva L. M., Cyganova E. I. Termicheskoe razlozhenie etilzameschennyh bisarenovyh soedinenij // ZhOH. —1977. — Vol. 47, vyp. 7. — P. 1554–1557.
7. Dyagileva L. M., Pudeev L. M. Kinetika termicheskogo raspada bisarenovyh soedinenij hroma i vanadiya // ZhPH. — 1975. — № 6. — P. 1367–1369.
8. Lahtin Yu. M., Kogan Ya. D., Gorovoj A. P. i dr. Adgezionnaya prochnost' i ostatochnye napryazheniya piroliticheskih hromovyh pokrytij na konstrukcionnyh stalyah // IV Vsesoyuznoe soveschanie Primenenie metalloorganicheskih soedinenij dlya polucheniya neorganicheskih pokrytij i materialov / Tez. Dokl. — M. — 1983. — P. 151–152.
9. Azhazha R. V., Kovtun K. V., Dan'ko S. V. i dr. // Vliyanie holodnoj plasticheskoj deformacii na korrozionnuyu stojkost' splavov cirkoniya s olovom i alyuminiem // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. — 2009. — No. 2. — P. 108–113.
10. Kovalenko V. I., Marinin V. G. Prochnost' poverhnostnyh sloev cirkonievyh splavov i vakuumno-dugovyh pokrytij pri mikroudarnom vozdejstvii // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki (17) — 2008. — No. 1. — P. 77–80.
11. Lado L. N., Gusev V. A., Krasheninnikov V. N., Kostenkov V. A. Issledovanie nekotoryh mehanicheskih svojstv piroliticheskih karbidohromovyh pokrytij // IV Vsesoyuznoe soveschanie Primenenie metalloorganicheskih soedinenij dlya polucheniya neorganicheskih pokrytij i materialov / Tez. dokl. — M. — 1983 — P. 147–148.