



УДК 669.187.826

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗДЕФЕКТНЫХ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Al–Cu–Fe СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ВАКУУМНОГО ОСАЖДЕНИЯ

С. С. Полищук¹, А. И. Устинов², В. А. Теличко²,
Г. Моздзен³, А. Мерсталлингер³, Т. В. Мельниченко²

¹Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины.
03680, Киев, б-р Академика Вернадского, 36. E-mail: polis7@uandex.ua;

²Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.

03680, Киев, ул. Боженко, 11, Украина. E-mail: office@paton.kiev.ua.

³Aerospace & Advanced Composites GmbH.

Viktor Kaplan-Strasse 2, 2700 Wiener Neustadt, Austria. E-mail: andreas.merstallinger@aac-research.at.

Показано, что покрытия с квазикристаллической структурой системы Al–Cu–Fe могут быть получены способом электронно-лучевого вакуумного осаждения при температурах подложки 570...870 К. В осажденных таким образом покрытиях иногда обнаруживаются сквозные трещины. Рентгенодифракционным методом установлено, что остаточные напряжения в бездефектных покрытиях Al–Cu–Fe линейно возрастают с увеличением температуры их осаждения, что связывается с ростом термических напряжений, обусловленных различием в линейных коэффициентах термического расширения (ЛКТР) подложки и покрытия. В случаях, если в процессе охлаждения подложки до комнатной температуры упругие напряжения достигают некоторого критического значения, они приводят к образованию сквозных трещин. Из анализа зависимости уровня остаточных напряжений в покрытии от температуры осаждения был определен ЛКТР ($\alpha_c = (17,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} / \text{K}^{-1}$) материала покрытия. Вязкость разрушения покрытия оценили как $\Gamma = 15,7 \pm 1,1 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$. Полученные характеристики покрытия Al–Cu–Fe использовали для расчета его критической толщины, при которой сохраняется бездефектная структура поверхности в зависимости от материала подложки и температуры осаждения покрытия. Экспериментальные исследования структуры поверхности покрытий, осажденных при различных значениях температуры на подложки из сталей K600, K890 и K110, показали, что сквозное растрескивание покрытий не зафиксировано в тех случаях, когда их толщина меньше рассчитанной критической. Библиогр. 19, табл. 5, ил. 10.

Ключевые слова: квазикристалл; покрытие; электронно-лучевое вакуумное осаждение; трещины; температура осаждения; термические напряжения в покрытиях; критическая толщина покрытия

Алюминиевые сплавы с квазикристаллической структурой характеризуются уникальным сочетанием таких свойств, как высокие значения твердости (7...10 ГПа) и модуля упругости (120...200 ГПа), относительно низкий коэффициент трения (по алмазу — 0,07...0,10; по стали — 0,19...0,22), низкая теплопроводность (0,8...2,0 Вт/(м·К)), низкая поверхностная энергия (28...30 мДж/м²), высокая коррозионная стойкость и др. [1]. Такие свойства, а также относительно невысокая стоимость металлов, содержащихся в этих сплавах, позволяют рассматривать их перспективными при использовании в качестве основы

для нового класса функциональных покрытий (износостойких, термобарьерных, антифрикционных, антипригарных и т. п.) [2].

Показано, что способ электронно-лучевого осаждения (ЭЛО) покрытий может обеспечить формирование квазикристаллической структуры непосредственно в процессе конденсации паровой фазы на подложке, находящейся при температуре 570...870 К [3–5]. Если линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР) материала подложки меньше, чем у квазикристаллического сплава Al–Cu–Fe, то при охлаждении системы подложка–покрытие от температур осаждения до комнат-



Таблица 1. Химический состав слитков сплава Al-Cu-Fe, мас. %

№ слитка	Al	Cu	Fe
1	66,54	20,18	13,28
2	66,11	16,45	17,44
3	59,74	26,69	13,57
4	62,64	24,35	13,01

ной температуры в покрытии возникнут растягивающие напряжения.

Возникновение остаточных растягивающих напряжений в квазикристаллических покрытиях может привести к их растрескиванию [6] и отделению от подложек [7], что, в конечном итоге, сказывается на износостойкости и усталостной прочности этих покрытий. В то же время, с практической точки зрения, важно, чтобы покрытие выдерживало остаточные напряжения без появления трещин или нарушения его адгезии с подложкой.

Таким образом, цель данной работы заключается в определении условий, необходимых для формирования бездефектного квазикристаллического покрытия с хорошей адгезией к подложкам разного типа. Для решения данной задачи с помощью рентгенодифракционного метода исследовали уровень остаточных напряжений в осажденных покрытиях Al-Cu-Fe. Из зависимости термических напряжений в покрытиях от температуры их осаждения определили ЛКТР материала покрытия и вязкость его разрушения. Это дало возможность установить для заданного материала положки и температуры осаждения покрытий их критическую толщину, ниже которой трещины в покрытии не образуются. Рассчитанные значения критической толщины удовлетворительно согласуются с экспериментальными исследованиями структуры поверхности покрытий, осажденных на подложки из различных материалов.

Методика получения и исследования покрытий. Слитки сплава Al-Cu-Fe различного химического состава (табл. 1) диаметром 50 мм и длиной 250 мм получали способом плазменно-дуговой плавки в аргоне. Для изготовления слитков использовали алюминий марки А0, медь М1У и железо технически чистое (армко-железо).

Покрытия получали при однотогельном электронно-лучевом стационарном режиме испарения,

при котором в жидкую ванну на торцевой поверхности подается слиток с постоянной скоростью. Для реализации этой схемы слитки помещали в медный водоохлаждаемый тигель.

Состав покрытия в условиях стационарного режима испарения приближается к составу исходного слитка. Путем использования слитков различного химического состава варьировали состав осажденных покрытий. Покрытия толщиной от 10 до 70 мкм получали на подложках из различных сталей фирмы BOHLER (табл. 2) при температуре от 570 до 870 К при скорости осаждения 50 нм/с. Для обеспечения хорошей адгезии покрытия и подложки на ее поверхность предварительно осаждали тонкий слой (толщиной 1...2 мкм) никеля.

Химический состав покрытий определяли способом рентгенофлуоресцентного анализа на установке X' Unique II. Распределение химических элементов по толщине покрытия устанавливали с помощью микроанализатора Energy-200, размещенного на сканирующем электронном микроскопе Cam-Scan4. Структурные исследования проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 в Cu-K_α излучении.

Как показано в работе [8], для измерения макронапряжений в квазикристаллических материалах можно использовать рентгенодифракционный метод $\sin^2 \psi$ [9]. В предположении биаксиальности остаточных напряжений в покрытии ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\parallel}$ и $\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{12} = 0$) деформация в заданном направлении определяется уравнением, приведенным в работе [10]:

$$\varepsilon(HKL, \psi) = \left[\frac{1}{2} s_2(HKL) \sin^2 \psi + 2s_1(HKL) \right] \sigma_{\parallel}; \quad (1)$$

$$s_1(hkl) = -\frac{\nu(HKL)}{E(HKL)}; \quad s_2 \frac{(hkl)}{2} = \frac{1 + \nu(HKL)}{E(HKL)}$$

где ε — деформация; σ — напряжение; s_1 и $\frac{1}{2} s_2$ — дифракционные упругие постоянные; $\nu(HKL)$ и $E(HKL)$ — соответственно коэффициент Пуассона и модуль Юнга для кристаллографического направления $[HKL]$; ψ — угол наклона образца вокруг оси A-A (рис. 1). В случае изотропного материала $\nu(HKL) = \nu$ и $E(HKL) = E$. Напряжение определяли из наклона линейной интерполяции зависимости $\varepsilon(HKL, \psi)$ от $\sin^2 \psi$.

В случае квазикристаллического материала напряжение $\varepsilon(HKL, \psi)$ вдоль направления $[HKL]$,

Таблица 2. Материалы подложек (средние значения), мас. %

Марка стали	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W	Co	Отечественные аналоги
BOHLER K600	0,45	0,25	0,40	1,30	0,25	4,00	—	—	—	38ХНЗМА
BOHLER K110	1,55	0,25	0,35	11,80	0,80	—	0,95	—	—	X12МФ, X12Ф1
BOHLER K890	0,85	0,55	—	4,35	2,8	—	2,1	2,55	4,5	—



рассчитывали из экспериментально определенных значений параметра решетки квазикристалла a_{6D} в соответствии с выражением

$$\varepsilon(HKL, \psi) = (a_{6D}(HKL, \psi) - a_{6D0}(HKL)) / a_{6D0}(HKL),$$

где согласно определению, данному в работе [10]; $H = h + h'\tau$; $K = k + k'\tau$; $L = l + l'\tau$, где h, h', k, k', l и l' — целые числа; $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$; a_{6D} и a_{6D0} — параметры решетки квазикристалла соответственно при наличии и отсутствии напряжений. Параметры a_{6D} определяли, используя уравнение $a_{6D} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{N + M\tau}{2(2 + \tau)}}$, где λ — длина волны; θ — брэгговский угол для (N, M) рефлекса икосаэдрической структуры в соответствии с системой индексации Дж. Кана [10] из расположения рефлекса (52,84), что соответствует направлению вдоль оси симметрии второго порядка квазикристаллической икосаэдрической структуры.

Следует отметить, что в случае двухфазного (квазикристаллическая ico - и кубическая β -фазы) покрытия средние значения напряжения для каждой из фаз $\langle \sigma_{||} \rangle_{ico}$ и $\langle \sigma_{||} \rangle_{\beta}$ могут быть определены следующим образом [11]:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{||} \rangle_{ico} &= \sigma_{||}^m + \langle \sigma_{||}^{pm} \rangle_{ico}; & \langle \sigma_{||} \rangle_{\beta} &= \sigma_{||}^m + \langle \sigma_{||}^{pm} \rangle_{\beta}; \\ (1 - f) \langle \sigma_{||}^{pm} \rangle_{ico} + f \langle \sigma_{||}^{pm} \rangle_{\beta} &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\sigma_{||}^m$ — макронапряжение (одинаковое в обеих фазах); $\langle \sigma_{||}^{pm} \rangle_{ico}$ и $\langle \sigma_{||}^{pm} \rangle_{\beta}$ — псевдомакронапряжение соответственно в ico - и β -фазах; f — объемная доля кубической β -фазы в двухфазном покрытии. Псевдомакронапряжения [12] возникают вследствие микроскопической неоднородности зерен в поликристалле, а также разницы коэффициентов термического расширения, пределов текучести, упругих модулей зерен двух фаз. Измерение средних напряжений для обеих квазикристаллической и кубической фаз позволяет определять значения макронапряжений (возникающих вследствие разницы ЛКТР

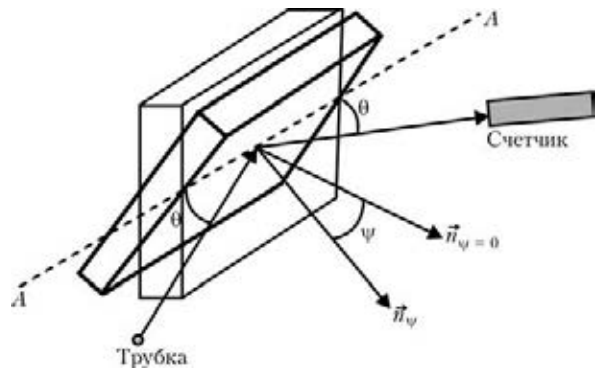


Рис. 1. Схема съемки по методу $\sin^2 \psi$; n — нормаль к поверхности образца; ψ — угол наклона образца вокруг оси А-А

подложки и покрытия), а также псевдомакронапряжений (из-за различных ЛКТР и упругих свойств зерен двух фаз).

Характеристика структуры покрытий. Типичная микроструктура поперечного сечения покрытия Al-Cu-Fe на подложке из нержавеющей стали представлена на рис. 2, а. Видно, что в покрытии отсутствуют макропоры, а на границе раздела подложка-покрытие — дефекты, обусловленные отслоением покрытия от подложки.

Распределение концентрации элементов вдоль поперечного сечения покрытий свидетельствует о том, что оно однородно по толщине (рис. 2, б).

Химический состав покрытий, определенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, представлен в табл. 3. Рентгеновские исследования структуры полученных покрытий Al-Cu-Fe показали, что в зависимости от химического состава они могут иметь однофазную квазикристаллическую ico или гетерогенную структуру, содержащую ico -фазу и кубическую β -фазу (рис. 3). Оценка объемных долей квазикристаллической фазы и кубической β -фазы в покрытиях Al-Cu-Fe по данным рентгеновской дифрактометрии приведена в табл. 3.

При исследовании микроструктуры поверхности покрытий различной толщины, осажденных на подложки из разных материалов (марок сталей), установлено, что в одних случаях покрытия не содер-

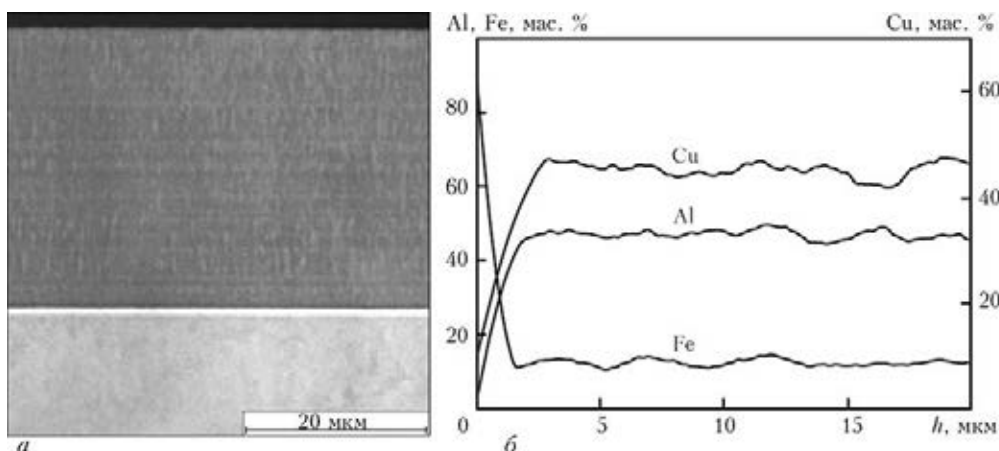


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения покрытия на основе сплава Al-Cu-Fe (а) и распределение алюминия, меди и железа по толщине h покрытия (б)

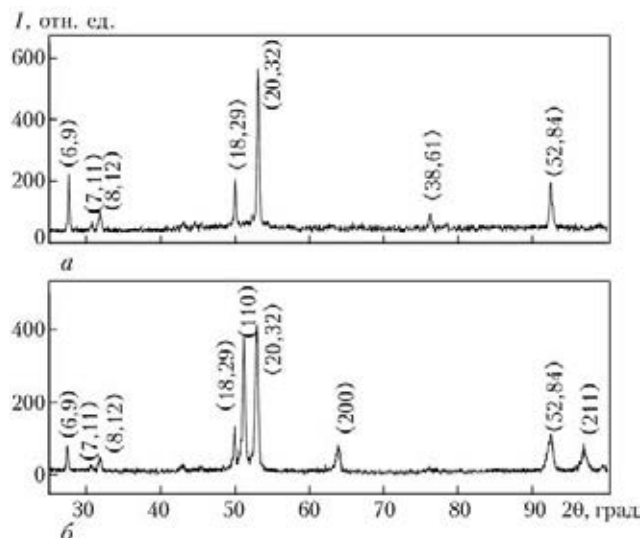


Рис. 3. Рентгенограммы однофазного квазикристаллического Al-Cu-Fe (а) и двухфазного (*ico* + β) покрытий; I – интенсивность

жат трещин (рис. 4, а), а в других обнаруживается образование сетки трещин (рис. 4, б). Из рис. 4, б видно, что трещины равномерно распределены по всей поверхности покрытия. Детальный анализ взаимного распределения трещин и других дефектов (застывшие капли, шероховатость и др.) по поверхности покрытий свидетельствует об отсутствии корреляции между ними.

Анализ микроструктуры сечений покрытий, в которых обнаружены трещины, показал, что они обычно ориентированы перпендикулярно к интерфейсу между подложкой и покрытием и распространяются поперек покрытия (рис. 5). Кроме того, ориентация трещин не коррелирует с такими микроструктурными характеристиками, как границы столбчатых зерен, пустоты и т. п. На этом основании можно предположить, что образование трещин является следствием релаксации напряжений, которые могут образовываться в покрытиях Al-Cu-Fe как в результате конденсации пара, так и вследствие различия ЛКТР подложки и покрытия. Поскольку трещины распространяются только в квазикристаллическом слое покрытия и не проникают в промежуточный слой на основе никеля, можно сделать вывод о том, что промежуточные слои не только обеспечивают хорошую адгезию подложки и покрытия, но и предотвращают проникновение трещин из покрытия в подложку. Стойкость промежуточного слоя против проникновения трещины может быть связана с реализацией в нем иных механизмов релаксации напряжений, свойственных пластичным материалам, тогда как материалы с квазикристаллической структурой при температурах ниже 870 К не способны к релаксации напряжений за счет пластической деформации.

Таблица 3. Свойства покрытий

№ образца	Подложка	Температура подложки T_s , К	ЛКТР материала подложки, $1 \cdot 10^6 / \text{К}$	Химический состав	Фазовый состав, об. %	Макронапряжение, МПа
1	K110	570	11,0	Al _{64,0} Cu _{25,1} Fe _{10,9}	100 <i>ico</i>	360
2	K110	850	12,0	Al _{64,0} Cu _{25,1} Fe _{10,9}	100 <i>ico</i>	600
3	K110	720	11,7	Al _{60,1} Cu _{25,6} Fe _{14,2}	50 <i>ico</i> + 50 β	555
4	K890	690	11,9	Al _{57,9} Cu _{28,2} Fe _{13,9}	60 <i>ico</i> + 40 β	390
5	K890	770	12,1	Al ₅₆ Cu _{31,2} Fe _{12,8}	60 <i>ico</i> + 40 β	440
6	K890	810	12,2	Al _{58,1} Cu _{29,2} Fe _{12,7}	60 <i>ico</i> + 40 β	500
7	K600	890	14,5	Al _{56,0} Cu _{23,4} Fe _{20,6}	50 <i>ico</i> + 50 β	370

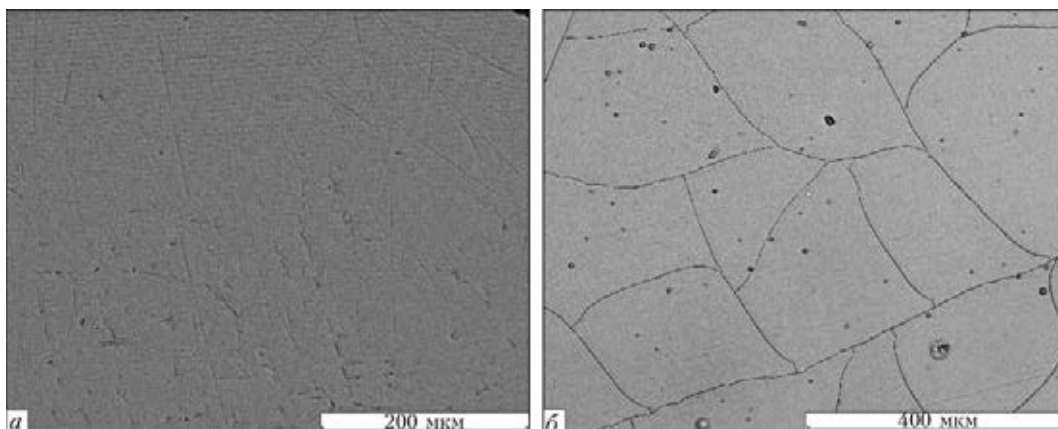


Рис. 4. Характерная микроструктура покрытий без (а) и с трещинами (б)



Проанализируем условия образования трещин в результате релаксации упругих напряжений в покрытии на основе хрупкого материала.

Условия образования трещин в покрытиях Al-Cu-Fe. Современные модели механики разрушения хрупких материалов в виде покрытий основаны на простом анализе, предложенном еще в 1920-х гг. Гриффитом для расчета растрескивания хрупких материалов. В этом подходе предусматривается, что существование трещин или других дефектов в материалах играет решающую роль в определении их прочности. Условие механической стабильности материала с трещиной по Гриффиту предусматривает, что его вязкость разрушения Γ должна быть выше, чем скорость высвобождения энергии G при распространении трещины по материалу, т. е. $\Gamma > G$ [6].

Скорость высвобождения энергии G , связанная со сквозным растрескиванием (энергия, необходимая для процесса растрескивания), определяется следующим образом [13]:

$$G = \frac{\pi\sigma^2 h}{2E_1} g(\alpha, \beta); \quad \bar{E}_j = \frac{E_j}{1 - \nu_j^2} \quad (j = 1, 2);$$

$$\alpha = \frac{\bar{E}_1 - \bar{E}_2}{\bar{E}_1 + \bar{E}_2}; \quad \beta = \frac{\mu_1(k_2 - 1) - \mu_2(k_1 - 1)}{\mu_1(k_2 + 1) - \mu_2(k_1 + 1)},$$
(3)

где σ — напряжение в покрытии; h — толщина покрытия; E_1, ν_1 и E_2, ν_2 — соответственно модуль Юнга и коэффициент Пуассона для материалов покрытия и подложки; $g(\alpha, \beta)$ — безразмерный параметр, зависящий от параметров α и β [13]; μ_j ($j = 1, 2$) — модуль сдвига; $k_j = 3 - 4\nu_j$ ($j = 1, 2$). Растрескивание происходит, когда $G > \Gamma$, где Γ — вязкость разрушения или критическая скорость высвобождения энергии, необходимая для распространения трещины в покрытии. Следует отметить, что Γ связана с критическим коэффициентом интенсивности напряжений первой моды деформации материала покрытия K_{IC} посредством соотношения $\Gamma = (K_{IC})^2 / E_1$.

Минимальную толщину покрытия (далее критическая толщина h_c), в котором возможно образование трещины, можно оценить исходя из соотношения $\Gamma \approx G$. Тогда воспользовавшись выражением (3) критическую толщину покрытия можно оценить из уравнения

$$h_c = \frac{2\Gamma\bar{E}_1}{\pi\sigma^2 g(\alpha, \beta)}. \quad (4)$$

Таким образом, определив величины, входящие в выражение (4), можно рассчитать критическую толщину, ниже которой в покрытии трещины не образуются. Для этого необходимо экспериментально оценить уровень напряжений, возникающих в покрытии, и вязкость разрушения материала покрытия.

Оценка остаточных напряжений в покрытиях. Для экспериментальной оценки остаточных макро-

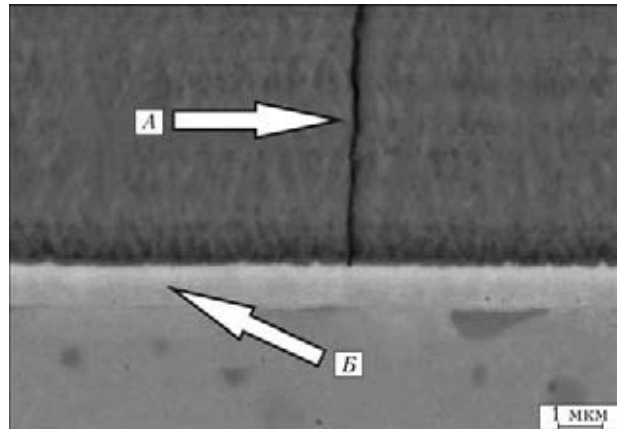


Рис. 5. Микроструктура поперечного сечения покрытия Al-Cu-Fe, осажденного на стальную подложку К890; стрелки показывают трещину, распространяющуюся вдоль интерфейса А и никелевый промежуточный слой В толщиной 1 мкм

напряжений в покрытиях использовали покрытия толщиной 10...30 мкм, в которых не отмечалось растрескивание. В работе применяли следующие значения модуля упругости для квазикристаллической и кубической фаз покрытий Al-Cu-Fe, ранее определенные с помощью наноидентирования: $E_{ico} = 171 \pm 2$ ГПа; $E_\beta = 162 \pm 4$ ГПа [14]. Следует заметить, что значение модуля упругости для квазикристаллических покрытий почти совпадает с таковым у массивного квазикристаллического материала, определенного резонансным методом $E = 168$ ГПа [15]. Мы также использовали коэффициент Пуассона для квазикристаллической фазы, определенный в работе [15]: $\nu_{ico} = 0,232$. Для кубической фазы предполагали $\nu_\beta = 0,3$.

В случае гетерофазных покрытий макронапряжения определяли из положений пиков (52,84) и (211) соответственно для квазикристаллической и кубической фаз. На рис. 6 представлены зависимости $(a_{6D} - a_{6D0}) / a_{6D0}$ и $(d - d_0) / d_0$ от $\sin^2 \psi$ соответственно для квазикристаллической ico-фазы и кубической β -фазы в двухфазном покрытии Al-Cu-Fe. Квазикристаллическая и кубическая фазы в данном

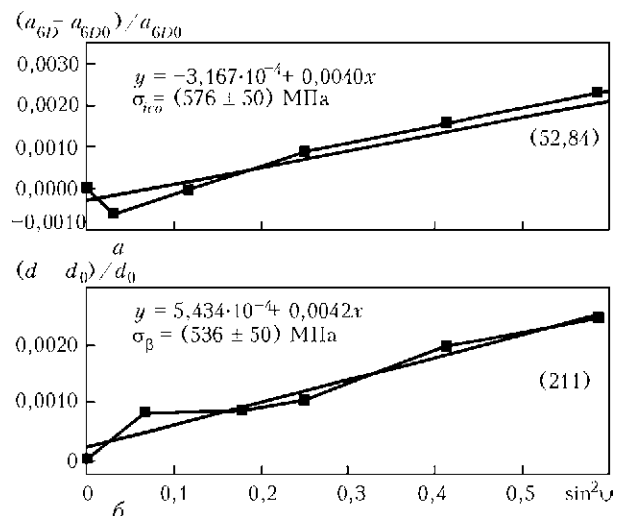


Рис. 6. Зависимости $(a_{6D} - a_{6D0}) / a_{6D0}$ и $(d - d_0) / d_0$ от $\sin^2 \psi$ соответственно для квазикристаллической ico-фазы и кубической β -фазы в покрытии Al-Cu-Fe

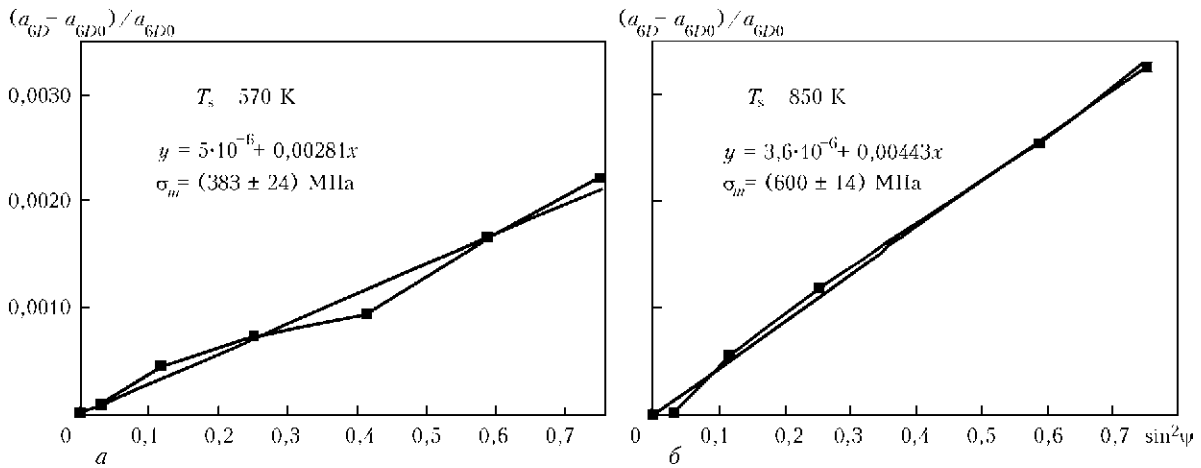


Рис. 7. Зависимость $(a_{6D} - a_{6D0})/a_{6D0}$ от $\sin^2 \psi$, построенная из положений рефлекса (52,84) квазикристаллической фазы покрытия Al-Cu-Fe, осажденного на стальную (сталь К110) подложку

покрытия составляют приблизительно одинаковую объемную долю — 50 % (образец 3, табл. 3). Видно, что обе зависимости могут быть интерполированы линейной функцией с хорошим корреляционным фактором. Средние значения напряжений для обеих фаз, рассчитанные с использованием уравнения (1), показаны на рис. 6. Значения средних напряжений для квазикристаллической σ_{ico} и кубической σ_{β} фаз близки — соответственно (576 ± 50) и (536 ± 50) МПа. Это может быть обусловлено тем, что квазикристаллическая и кубическая фазы имеют близкие значения ЛКТР. Возникающие в обеих фазах микронапряжения (псевдомикронапряжения), в основном связанные с микроскопической неоднородностью зерен, разницей в пределах текучести зерен квазикристаллической и кубической фаз, имеют относительно небольшое значение (± 20 МПа). Уровень макронапряжений в двухфазных покрытиях вычисляли с помощью системы уравнений (2). В тех случаях, когда из-за острой текстуры кубической β -фазы при некоторых положениях угла ψ пик (211) имел недостаточную интенсивность, оценку макронапряжений σ_m^m производили в предположении $\sigma_m^m \cong \sigma_{ico}^m$.

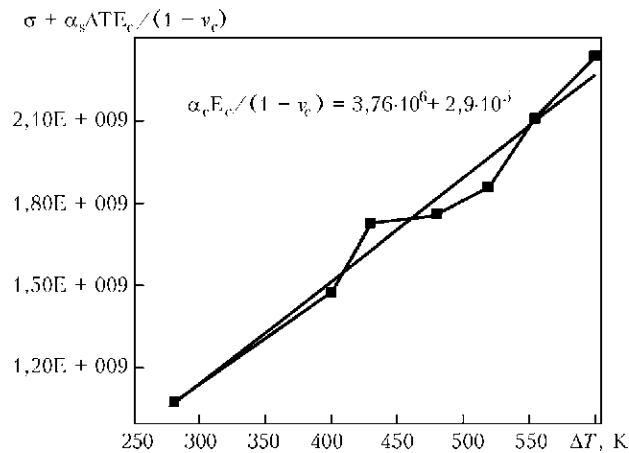


Рис. 8. Зависимость $\left(\sigma + \alpha_s \frac{E_c}{1 - \nu_c} \Delta T\right)$ от разности температур осаждения и комнатной ΔT , линейная интерполяция которой позволяет определить ЛКТР $\alpha_c = (17,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

На рис. 7 представлены зависимости $(a_{6D} - a_{6D0})/a_{6D0}$ от $\sin^2 \psi$ для однофазного квазикристаллического покрытия, осажденного на стальную подложку из стали К110, нагретую до различных значений температуры. Видно, что уровень макронапряжений в покрытии зависит от температуры подложки.

В табл. 3 представлены результаты измерения остаточных напряжений в покрытиях Al-Cu-Fe, осажденных на различные подложки (стали марок К110, К890, К600). Уровень макронапряжений в покрытии зависит как от температуры, так и от ЛКТР материала подложки.

Оценка ЛКТР покрытия. Общее напряжение в вакуумных покрытиях состоит из термических и внутренних напряжений. Термическое напряжение обусловлено разницей в значениях ЛКТР материалов покрытия и подложки. Внутреннее напряжение возникает вследствие аккумулирующего эффекта кристаллографических дефектов, которые встраиваются в покрытие в процессе его осаждения. Таким образом, общее напряжение в покрытии может быть представлено следующим образом:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{th} = \sigma_i + (\alpha_c - \alpha_s) \Delta T \frac{E_c}{1 - \nu_c}, \quad (5)$$

где σ_i — внутреннее напряжение в покрытии; σ_{th} — термическое напряжение; α_c , E_c , ν_c — соответственно ЛКТР, модуль Юнга и коэффициент Пуассона для материала покрытия; α_s — ЛКТР материала подложки; ΔT — разность между температурой осаждения и комнатной температурой.

Внутренние напряжения σ_i сильно зависят от условий осаждения и, в частности, от параметра T/T_m (T — температура подложки; T_m — температура плавления материала покрытия). В данном исследовании проанализированы покрытия, осажденные при значениях температуры подложки в диапазоне от 570 до 870 К, что соответствует диапазону соотношения T/T_m от 0,50 до 0,77 (температура плавления икосаэдрической фазы в системе Al-Cu-Fe, $T_m \cong 1140 \text{ K}$ [16]). Считается, что при

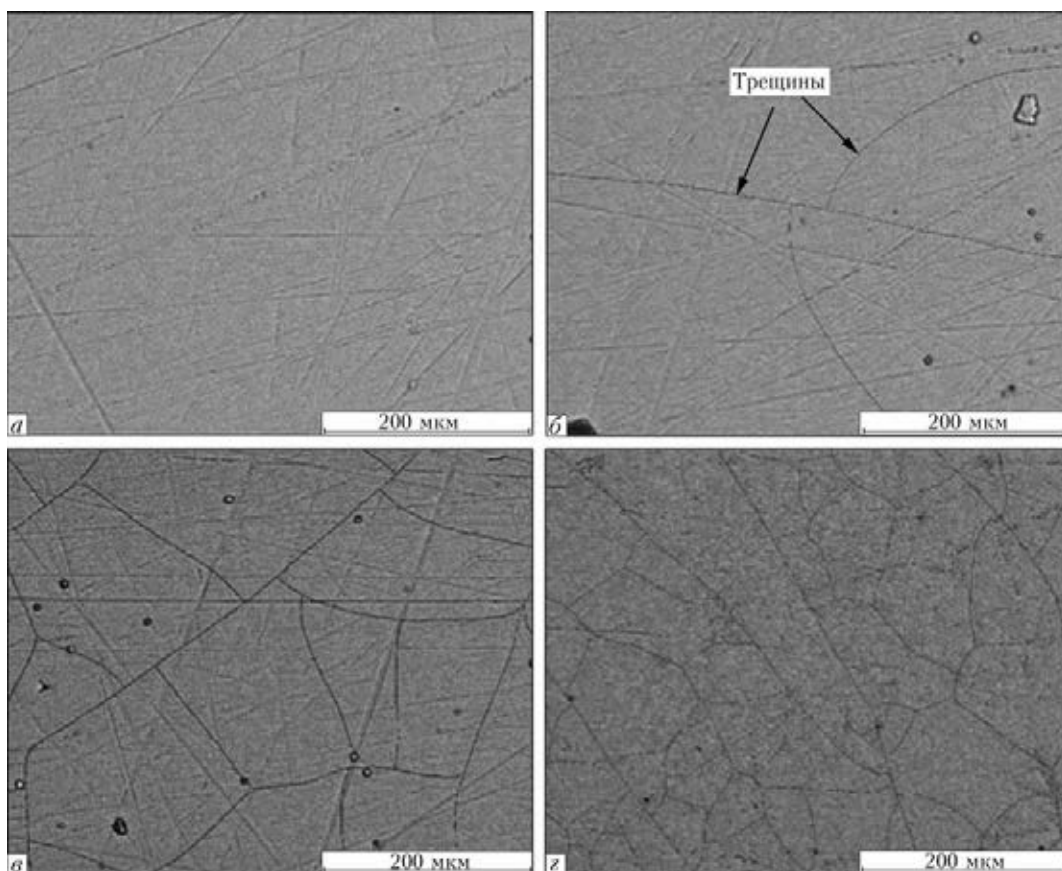


Рис. 9. Поверхность покрытия Al-Cu-Fe, осажденного на стальную подложку (сталь К110), при температуре 600 (а); 620 (б); 720 (с); 870 К (z)

температурах подложки, соответствующих $T/T_m > 0,2$, внутренние напряжения, возникающие в процессе роста покрытия, релаксируют вследствие явлений возврата и рекристаллизации [17]. Таким образом, мы можем пренебречь значением внутренних напряжений σ_i в выражении (5) вследствие процессов возврата и рекристаллизации в покрытиях.

На рис. 8 представлена зависимость величины $\left(\sigma + \alpha_s \frac{E_c}{1 - \nu_c} \Delta T \right)$ от разности температуры осаждения и комнатной температуры ΔT . Линейная аппроксимация данной зависимости дает следующие значения ЛКТР: $\alpha_c = (17,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Оценка вязкости разрушения покрытий. Для оценки вязкости разрушения квазикристалличес-

ких покрытий воспользуемся соотношением $\Gamma \approx G$, которое выполняется при условии $h \approx h_c$. В случае квазикристаллического покрытия на стальной подложке подстановка $E_1 = 168 \text{ ГПа}$, $\nu_1 = 0,232$, $\mu_1 = 68 \text{ ГПа}$ [14] и $E_2 = 210 \text{ ГПа}$, $\nu_2 = 0,29$, $\mu_2 = 79,3 \text{ ГПа}$ в выражение (3) дает $\alpha \approx -0,1$ и $\beta \approx -0,06$, что соответствует значению безразмерного параметра $g(\alpha, \beta) = 1,184$ [13].

Тогда вязкость разрушения покрытия при данной критической толщине с учетом выражения (4) определяется соотношением:

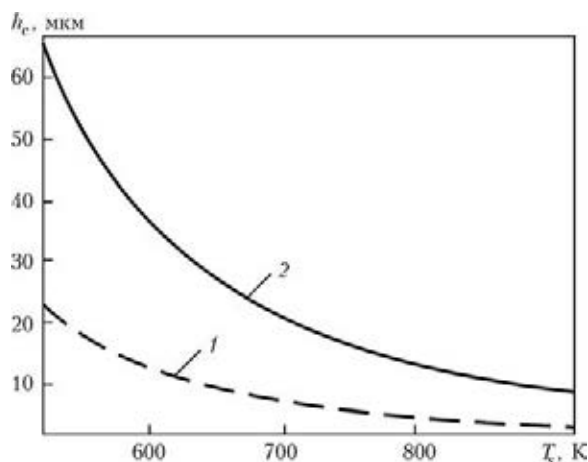


Рис. 10. Зависимость критической толщины покрытия от температуры осаждения, рассчитанной для подложек с ЛКТР: 1 - $\alpha_c = (12,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, сталь К110; 2 - $\alpha_c = (15 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, сталь Ст30

Таблица 4. Оценка вязкости разрушения в покрытиях Al-Cu-Fe различной толщины

Толщина, мкм	Температура подложки T_{sc} , К	Термические напряжения σ , МПа	Вязкость разрушения K_{Ic} , МПа $\sqrt{м}$
10,0	600...620	375...400	1,57...1,68
8,5	620...650	430...465	1,67...1,79

Примечание. Здесь T_{sc} — температура, при которой в покрытии после остывания появляются трещины; σ — термические напряжения, соответствующие T_{sc} .



Таблица 5. Сравнение рассчитанного значения критической толщины покрытий с результатами исследования поверхности

Покрытие	Подложка	Подслой, мкм	T_s , К	Толщина, мкм	Критическая толщина	Фазовый состав	Наличие трещин
EWI_008	K600	Нет	910	52	19	100 % <i>ico</i>	Трещины
EWI_009	K600	»	890	53	20	50/50 <i>ico/β</i>	»
EWI_010	K600	»	890	43	20	20/80 <i>ico/β</i>	»
EWI_007	K600	»	870	9	21	20/80 <i>ico/β</i>	Крайне редкие трещины
EWI_011	K600	»	870	10	21	30/70 <i>ico/β</i>	»
EWI_014	K890	1,5 Ni	900	50	6	60/40 <i>ico/β</i>	Тещины
EWI_020	K890	Нет	830	6,5	8	60/40 <i>ico/β</i>	Редкие трещины
EWI_027	K110	2 Ni	790	25	8	60/40 <i>ico/β</i>	Трещины
EWI_030	K110	1,5 Ni 2,5 Cu	750	31	9	60/40 <i>ico/β</i>	»
EWI_031	K110	2 Cu	720	36	10	70/30 <i>ico/β</i>	»
EWI_032	K110	2 Ni	720	38	10	70/30 <i>ico/β</i>	»

$$G = 1,859((\alpha_c - \alpha_s)\Delta T)^2 E_c h_c \frac{1 + \nu_c}{1 - \nu_c} \quad (6)$$

Для определения критической толщины покрытия на подложку из стали K110, вдоль которой создали градиент температур от 570 до 870 К, осадили покрытие толщиной 10 мкм. На рис. 9. представлены поверхности покрытий Al–Cu–Fe, осажженных при различных температурах подложки. Видно, что трещины в покрытии появляются при его осаждении на подложку при температуре T_s между 600 и 620 К, что соответствует термическим напряжениям в диапазоне от 375 до 400 МПа.

Из рис. 9 следует, что с повышением температуры осаждения уменьшается расстояние между трещинами (рис. 8, в, г), что, как показано в работах [6, 18]; также связано с увеличением уровня напряжений в этих покрытиях.

С помощью соотношения (6) вязкость разрушения покрытия Al–Cu–Fe может быть оценена, как 14,7...16,8 Дж·м⁻² или в терминах критического коэффициента интенсивности напряжений 1-ой моды деформации K_{1c} как 1,57...1,68 МПа·м^{1/2}. Результаты аналогичного эксперимента с покрытием Al–Cu–Fe толщиной 8,5 мкм представлены в табл. 4. Следует отметить, что полученная величина K_{1c} достаточно близка к вязкости разрушения массивных образцов Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ с квазикристаллической структурой ($K_{1c} = 1,64$ МПа·м^{1/2}) [19].

Определение условия для получения бездефектных квазикристаллических покрытий. С учетом полученных значений вязкости разрушения квазикристаллического покрытия его ЛКТР и модуля упругости были рассчитаны критические значения толщины покрытий, осажженных при температурах от 520 до 920 К на подложки из сталей с различными

значениями ЛКТР (рис. 10). Как следует из рисунка, критическая толщина покрытия монотонно убывает с ростом температуры осаждения. Поскольку значения ЛКТР сталей изменяются в диапазоне от $11 \cdot 10^{-6}$ (сталь K110) до $15 \cdot 10^{-6}$ (сталь 30), диапазон изменения критической толщины покрытия может варьироваться, например при температуре осаждения 770 К, от 20 до 5 мкм.

Для экспериментальной проверки методики определения условий получения бездефектного квазикристаллического покрытия в работе были проанализированы микроструктуры поверхностей покрытий Al–Cu–Fe, осажженных при различных температурах на подложки из различных сталей. В табл. 5 представлены данные об условиях получения покрытий, рассчитанные значения критической толщины и результаты анализа трещин на поверхности покрытий. Во всех образцах при толщине покрытия, превышающей критическое значение, зафиксировано существенное растрескивание на поверхности, а если толщина покрытия меньше критической, — растрескивание не происходит.

Выводы

1. Показано, что термические напряжения вносят основной вклад в общие остаточные макронапряжения в покрытиях Al–Cu–Fe, содержащих квазикристаллическую фазу.

2. Из температурной зависимости остаточных напряжений в относительно тонких покрытиях Al–Cu–Fe, где релаксация напряжений вследствие микрорастрескивания мала, ЛКТР материала покрытия может быть оценен как $\alpha_c = (17,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

3. Показано, что основным механизмом релаксации напряжений в покрытиях Al–Cu–Fe является сквозное растрескивание. Оценка критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} ма-



териала покрытия показала, что это значение находится на уровне $(1,6 \pm 0,1)$ МПа·м^{1/2}.

4. На основе экспериментально полученных значений ЛКТР и критического коэффициента интенсивности напряжений в квазикристаллических покрытиях Al–Cu–Fe определены значения их критической толщины в зависимости от ЛКТР подложки и температуры осаждения, выше которой становится вероятным их сквозное растрескивание.

5. Анализ поверхностей квазикристаллических покрытий, осажденных при различных температурах на подложки из разных материалов (сплав K10, сталь K600, K890 и K110), показал, что интенсивное растрескивание покрытия зафиксировано в случае, когда толщина покрытия становится больше соответствующей критической толщины.

Работа выполнена по проекту № 214407 FP7-NMP-2007-SMALL-1 7-й рамочной программы ЕС.

1. Sordelet D. J., Dubois J. M. Quasicrystals: perspectives and potential applications // MRS Bulletin. — 1997. — 22. — P. 34–37.
2. Sordelet D. J., Kim J.S., Besser M.F. Dry sliding of poly-grained quasicrystalline and crystalline Al–Cu–Fe alloys // MRS Proceedings. — 1999. — 553. — P. 459–470.
3. Ustinov A. I., Movchan B. A., Polishchuk S. S. Formation of nanoquasicrystalline Al–Cu–Fe coatings at electron beam physical vapour deposition // Scripta Materialia. — 2004. — 50, № 4. — P. 533–537.
4. Ustinov A. I., Polishchuk S. S. Peculiarities of the structure and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings produced by Eb PVD process // Phil. Mag. — 2006. — 86. — P. 971–977.
5. Effect of grain size on the damping capacity of quasicrystalline Al–Cu–Fe materials / A. I. Ustinov, S. S. Polishchuk, V. S. Skorodzievskii, V. V. Bliznuk // Surface and Coat. Tech. — 2008. — 202. — P. 5812–5816.
6. Hutchinson J. W., Suo Z. Mixed mode cracking in layered materials // Advances in Applied Mechanics. — 1992. — 29. — P. 63–191.
7. Ye T., Suo Z., Evans A. G. Thin film cracking and the roles of substrate and interface // Inter. J. Solids Structures. — 1992. — 29, № 21. — P. 2639–2678.
8. Residual stress in as-deposited Al–Cu–Fe–B quasicrystalline thin films / S. Polishchuk, P. Boulet, A. Mezin et al. // J. Mater. Res. — 2012. — 27, № 5. — P. 837–844.
9. Birkholz M., Genzel C., Fewster P. Thin film analysis by X-ray scattering. — Weinheim: Wiley-VCH, 2006. — 356 p.
10. Cahn J. W., Shechtman D., Gratias D. Indexing of icosahedral quasicrystalline crystals // J. Mater. Res. — 1986. — 1, № 1. — P. 13–26.
11. Noyan C., Cohen J. B. An X-ray diffraction study of the residual stress-strain distributions in shot-peened two-phase brass // Mater. Sci. Eng. — 1985. — 75. — P. 179–193.
12. Balasingh C., Singh A. K. Residual stresses and their measurements by X-ray diffraction methods // Metals Materials and Processes. — 2000. — 12. — № 2, 3. — P. 269–280.
13. Beuth J. L. Cracking of thin bonded films in residual tension // Intern. J. Solids structures. — 1992. — 29, № 13. — P. 1657–1675.
14. Mechanical properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings with submicron-sized grains / Yu. V. Milman, D. V. Lotsko, S. Dub et al. // Surface and Coating. Technology. — 2007. — 201. — № 12. — P. 5937–5943.
15. Tanaka K., Mitarai Y., Koizumi M. Elastic constants of Al-based icosahedral quasicrystals // Phil. Mag. A. — 1996. — 73, № 6. — P. 1715–1723.
16. Tsai A. P., Inoue A., Masumoto T. A stable quasicrystal in Al–Cu–Fe system // Jpn. J. Appl. Phys. — 1987. — 26. — P. 1505–1507.
17. Thornton J. A., Hoffman D. W. Stress-related effects in thin films // Thin Solid Films. — 1989. — 171, № 1. — P. 5–31.
18. Thouless M. D., Olsson E., Gupta A. Cracking of brittle films on an elastic substrate // Acta Metallurgica et Materialia. — 1992. — 40. — P. 1287–1292.
19. Mechanical properties of quasicrystalline and crystalline phases in Al–Cu–Fe alloys / U. Koster, W. Liu, H. Liebertz et al. // J. Non-Cryst Solids. — 1993. — 153–154. — P. 446–452.

It is shown that the coatings with a quasi-crystalline structure of Al–Cu–Fe system were produced by the method of electron beam deposition in vacuum at 570...870 K temperatures of substrate. Through cracks are sometimes revealed in coatings deposited by this method. It was found by X-ray diffraction method that the residual stresses in defect-free Al–Cu–Fe coatings are growing with increase in temperature of their deposition that is due to the growth of thermal stresses, caused by the difference in linear coefficients of thermal expansion (LCTE) of substrate and coating. In cases, when elastic stresses reach some critical value in the process of substrate cooling to room temperature, they lead to the formation of through cracks. LCTE ($\alpha_c = (17.1 \pm 1.3) \cdot 10^{-6} / \text{K}^{-1}$) of coating material was determined from the analysis of dependence of level of residual stresses in coating on deposition temperature. Fracture toughness of coating was evaluated as $G = 15.7 \pm 1.1$. J·m⁻². The obtained characteristics of Al–Cu–Fe coating were used for calculation of its critical thickness at which the defect-free structure of surface is retained depending on substrate material and deposition temperature. Experimental studies of structure of surface of coatings, deposited on substrates of steels K600, K890 and K110 at different temperatures, showed that the through cracking of coatings was not observed in those cases when their thickness was less than calculated critical one. Ref.19, Tables 5, Figures 10.

Key words: quasi-crystal; coating; electron beam deposition in vacuum; cracks; deposition temperature; thermal stresses in coatings; critical thickness of coating

Поступила 04.12.2013



**XII Всеукраинская научно-практическая конференция
«СПЕЦИАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА»**
Киев, НТУУ «КПИ», 15 апреля 2014 г.

Михаленков Константин Викторович, тел.: (093) 478-19-61,
Рыбак Вячеслав Николаевич, тел.: (067) 918-64-76
E-mail: admin@fhotm.kpi.ua