

ПОКРЫТИЯ Me-Cr-Al-Y, ПОЛУЧЕННЫЕ АТОМНО-ИОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ (АИР) В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ И ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ИОНИЗАЦИИ

Г.Н. Картмазов, Ю.И. Поляков, С.Н. Слепцов, Ю.В. Лукирский,
С.П. Щербак, С.О. Чалый

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина

E-mail: kartmazov@kipt.kharkov.ua, тел. +38(057)335-67-82

Техника и технология атомно-ионного распыления (АИР) в вариантах электродугового и высокочастотного возбуждений плазмы в парах Me-Cr-Al-Y были использованы для нанесения жаростойких вакуумных покрытий. Понижение температуры подложки в условиях бомбардировки поверхности растущего конденсата ускоренными собственными ионами исключило формирование столбчатой структуры в покрытиях и, как следствие, сквозную пористость. По сравнению с электродуговым способом ионизации паров Me-Cr-Al-Y высокочастотным электромагнитным полем позволяет подавить капельную фракцию конденсирующегося потока плазмы. Исследованы в сравнении характеристики микроструктуры двух указанных типов конденсатов Me-Cr-Al-Y в зависимости от способа ионизации, температуры осаждения и отжига.

ВВЕДЕНИЕ

Получение Me-Cr-Al-Y-покрытий для защиты от высокотемпературной коррозии требует создания прочного сцепления со сплавом на никелевой основе, воспроизводимости состава испаряемого материала в покрытиях, подавления капельной составляющей, исключения структуры столбчатого типа и связанной с ней сквозной пористости, дополнительного легирования конденсата, включения в состав покрытия диффузионно-барьерных подслоев и др.

Целью настоящей работы является изучение вакуумных ионно-плазменных покрытий Me-Cr-Al-Y, полученных в отличие от известных [1,2] конденсацией пароплазменных потоков на установке ЛУЧ-4М (типа АИР), реализующей способ нанесения покрытий [3] в вариантах электродуговой или высокочастотной ионизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Развитые в работе [4] представления о возможностях ионно-пиролитического метода позволили путем применения химической и ионно-химической обработок в парах $NbCl_5$ удалять оксидную пленку на никелевых сплавах и, тем самым, обеспечить адгезию Me-Cr-Al-Y-покрытий. При этом понижение температуры подложки в условиях бомбардировки ускоренными ионами поверхности растущего конденсата исключило появление столбчатой структуры и сквозной пористости (рис. 1). Испарение Me-Cr-Al-Y-сплава сканирующим острофокусным электронным лучом удельной мощностью 10^6 Вт·см⁻² уменьшило фракционирование компонентов сплава и обеспечило улучшение воспроизводимости состава последнего (табл. 1).

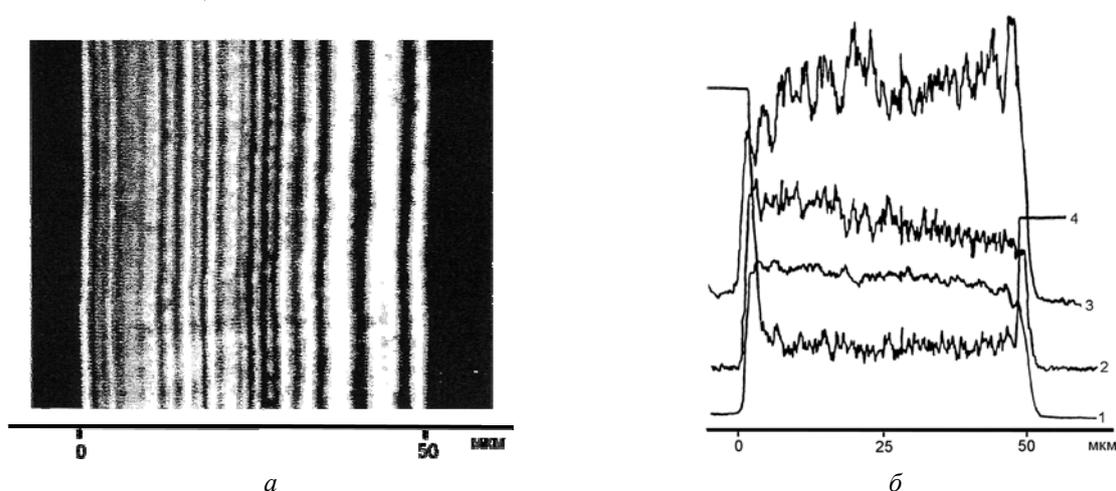


Рис. 1. Атомно-ионное покрытие Co-Ni-Cr-Al-Y:

а – поперечное сечение, травление 20 % водным раствором царской водки ($T_S=620$ K);

б – кривые распределения относительной интенсивности рентгеновского излучения легирующих элементов в зависимости от глубины зондирования покрытия (а);

1 - Ni, 2 - Co, 3 - Cr, 4 - Al

Металлографические исследования микроструктуры на поперечных шлифах и в изломе показали, что конденсаты имеют ярко выраженную слоистую структуру, связанную в том числе с вариацией состава по глубине покрытия (см. рис. 1). С повышением температуры подложки до $0,57 T_{пл}$ тонкие слои в структуре покрытия теряют четкие очертания, что связано с увеличением доли объемной диффузии.

Микротвердость образцов составляет 8,9...10,7 ГПа и слабо зависит от температуры, имеется тенденция к понижению твердости с ростом температуры подложки, а также после отжига (рис. 2).

При увеличении температуры осаждения начинает проявляться внутрислойное столбчатое строение, которое изменяется от плотной «волоконистой» структуры (диаметр «волокна» около 0,04 мкм) при $0,38 T_{пл}$ до заметно выраженной столбчатой (диаметр столбцов около 1 мкм) при $0,57 T_{пл}$. Характер изменения микроструктуры исследованных образ-

цов согласуется с диаграммой Д.А. Торнтон [5,6], предложенной им в развитие модели Б.А. Мовчана и А.В. Демчишина [7]; при этом микроструктура соответствует границе переходной области «Г» и зоны 2.

Фазовый состав Co-Cr-Al-Y- и Ni-Co-Cr-Al-Y-покрытий в зависимости от температуры осаждения, приведен в табл. 2, а после отжига – в табл. 3. Характерно, что понижение температуры приводит к «замораживанию» в покрытиях Co-Cr-Al-Y ГПУ-модификации кобальта $Co^Г$. Конденсаты представляют собой микрогетерогенную смесь, состоящую из γ -твердого раствора $Co^Г$ и интерметаллидов β -CoAl и σ -CoCr, причем с ростом температуры подложки более четко проявляются рефлексы σ -фазы; последние после высокотемпературного отжига (1320 К, 5 и 20 ч) переходят в твердый раствор на основе ГЦК-модификации кобальта Co^K . Количественное соотношение фаз зависит от условий осаждения, а также от температуры и времени отжига.

Таблица 1

Содержание иттрия в сплавах Co-Cr-Al-Y, Ni-Co-Cr-Al-Y и в покрытиях

Сплав	Содержание иттрия*, мас. %			Температура подложки, К
	В исходном сплаве	В ванне расплава	В покрытии	
Co-Cr-Al-Y	0,5...0,55	0,75...1,1	0,48	620
			0,52	720
			0,48	810
			0,48	970
Ni-Co-Cr-Al-Y	0,58...0,62	0,75...1,3	0,4...0,6	970...1070

*Данные получены методом локального спектрального анализа.

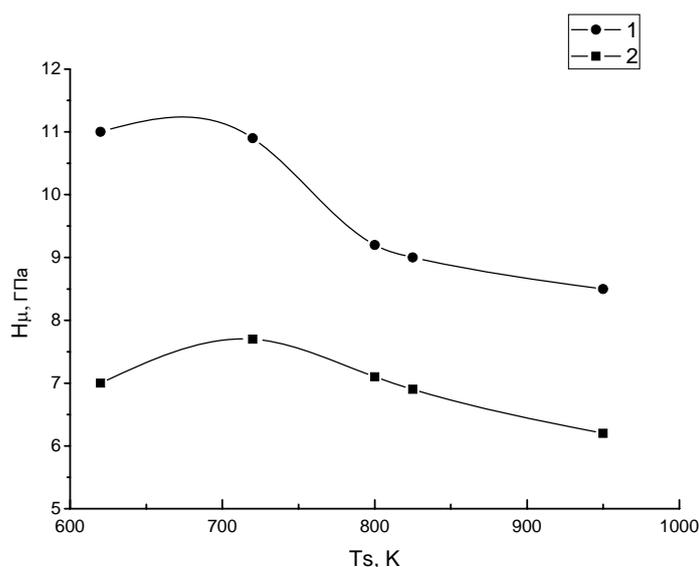


Рис. 2. Зависимость микротвердости Co-Cr-Al-Y-конденсатов от температуры подложки до (1) и после (2) отжига при 1320 К в течение 2 ч.

Конденсаты получены в условиях возбуждения плазмы электрической дугой постоянного тока

Таблица 2

Фазовый состав и характеристика структурного состояния сплавов Co-Cr-Al-Y,
Ni-Co-Cr-Al-Y и покрытий

Материал	Температура подложки, К	Фазовый состав	Характеристика структурного состояния	Размер областей когерентного рассеяния, нм
Co-Cr-Al-Y-сплав	-	Твердые растворы на базе Co^K и $\beta-CoAl$	Дифрактограмма с четкими отражениями, отвечающими двухфазному составу	-
Co-Cr-Al-Y-покрытие	620	Твердые растворы на основе Co^I и $\sigma-CoCr$	Структура покрытий рентгеноаморфна. Идентификацию фаз проводили с помощью функции рассеяния	6,5...7,0
	720	Твердые растворы на базе Co^I и интерметаллидов $\beta-CoAl$, $\sigma-CoCr$	Структура покрытий рентгеноаморфна. Идентификацию фаз проводили с помощью функции рассеяния	14...15
	810	-	-	18
	970	Твердые растворы на основе Co^I , $\beta-CoAl$ и незначительного количества $\sigma-CoCr$	Дифрактограмма с достаточно четкими отражениями, отвечающими трехфазному составу	26...28
Ni-Co-Cr-Al-Y-сплав	-	Ni-Co-Cr	-	-
Ni-Co-Cr-Al-Y-покрытие	970	Твердые растворы на базе интерметаллидов Ni_3Al , $CoAl$	Дифрактограмма с четкими отражениями, отвечающими двухфазному составу	-

Таблица 3

Фазовый состав Co-Cr-Al-Y-покрытий после отжига

Температура подложки, К	Температура отжига, К	Время отжига, ч	Фазовый состав	Размер областей когерентного рассеяния, нм
620	970	2	Твердые растворы на основе Co^I и $\beta-CoAl$	30
-	1320	2	Покрытия состоят в основном из Co^K . Наблюдаются несколько слабых линий, расшифровка которых затруднена	70
720	970	5	Твердые растворы на основе Co^I и $\beta-CoAl$, в незначительном количестве $\sigma-CoCr$	-
-	1320	2	Основная фаза – твердый раствор на основе Co^K	-
810	970	5	Твердый раствор на основе Co^K и $\beta-CoAl$	-
-	1320	2	Основная фаза – твердый раствор на основе Co^K	-
970	970	2	Твердые растворы на основе Co^I и $\beta-CoAl$	-
-	1070	5	Наблюдается уменьшение σ -фазы, наряду с Co^I появляются отражения Co^K	-
-	1320	2	С увеличением времени отжига наблюдается усиление интенсивности линий Co^K и ослабление отражений $\beta-CoAl$ и σ -фазы	-
-	-	5	-	-
-	-	20	Твердый раствор на основе Co^K	-

Приведенные выше данные относились к реализации метода АИР в условиях применения электродугового разряда постоянного тока для ионизации паров, конденсирующихся из плазмы, которая эмитируется горячим катодом.

Недостатком электродуговой эрозии из катодных пятен вакуумной дуги является эмиссия значитель-

ного количества капель различного диаметра, ухудшающих служебные характеристики покрытия (при использовании холодного катода Me-Cr-Al-Y по методу КИБ покрытие почти сплошь состоит из капель). В случае горячего Me-Cr-Al-Y-катада по методу АИР ситуация более благоприятна, однако ко-

личество капельной составляющей все еще достаточно велико, что ухудшает качество покрытий.

Последнее преодолевается путем ионизации паров Me-Cr-Al-Y высокочастотным электромагнитным полем взамен электродуговой ионизации.

Пространственно локализованный ВЧ-индукционный разряд колебательной мощностью до 10 кВт на частоте 440 кГц поддерживали внутри цилиндрического или конического индуктора, охватывающего объем между испаряемым материалом и покрываемым изделием (рис. 3).

Применение способа ВЧ-возбуждения плазмы позволило также создать дополнительные возможности метода:

- использовать диэлектрические материалы ($ZrO_2+Y_2O_3$, Al_2O_3 и др.) в качестве исходных для получения керамических ионно-плазменных покрытий;

- производить индукционный нагрев покрываемых изделий перед нанесением покрытия;

- ионизовать в независимом режиме (без испарения исходного материала для покрытия) реактивный или легирующий газ с целью, в частности, ион-

но-химической очистки изделия перед нанесением покрытия;

- выполнять финишную термообработку в вакууме или в контролируемой среде (в том числе с применением ионной бомбардировки) покрытого изделия.

Покрытия 38%Ni-38%Co-18%Cr-5,8%Al-0,2%Y были нанесены в условиях ВЧ-ионизации плазмы одновременно на подложки, поддерживаемые при температурах 320, 430, 580, 730 и 880 К. Рентгеноструктурные исследования конденсатов показали, что при $T_S \leq 700$ К и $T_S \geq 700$ К материал покрытия представляет собой мелкозернистую структуру с размером блоков $\bar{D} = 0,2 \dots 0,5$ мкм. При $T_S \approx 730$ К происходит резкое измельчение зерна ($\bar{D} \approx 20$ нм) (рис. 4, 5, 6). С изменением размеров зерен коррелируют данные по микротвердости (рис. 7), ход изменения которой практически совпадает с изменением полуширины $V_{1/2}$ дифракционного отражения (111) σ (см. рис. 7,б). Рентгенофазовый анализ показал, что измельчение зерна покрытия при $T_S \approx 730$ К связано с образованием ϵ -мартенсита, наличие которого можно объяснить фазовым переходом $Co^K \rightarrow Co^I$.

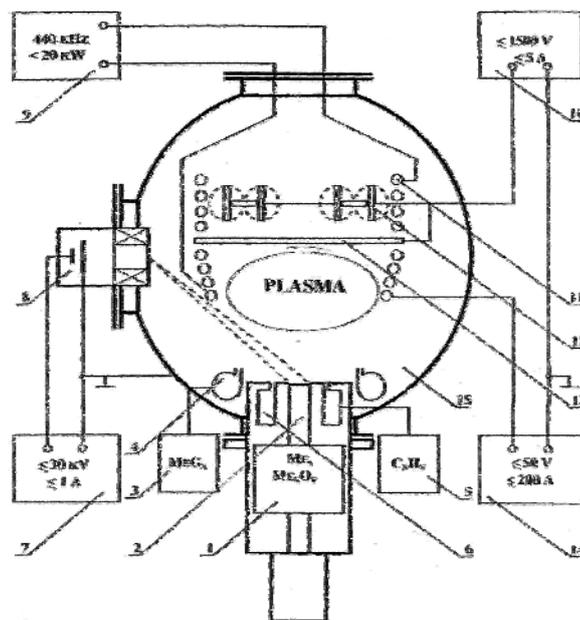


Рис. 3. Общая схема установки типа АИР [8] для нанесения покрытий в вакууме ионно-пиролитическим методом: 1 – испаряемый материал; 2 – устройство подачи испаряемого материала в зону его нагрева электронным лучом; 3, 5 – емкости с компонентами покрытия; 4 – выпускной коллектор; 6 – кольцевая щель натекателя реактивных газов; 7 – блок питания электронно-лучевой пушки; 8 – электронно-лучевая пушка; 9 – блок питания высокочастотного ионизатора; 10 – блок питания, обеспечивающий подачу потенциала смещения на покрываемый объект; 11 – индуктор ионизатора; 12 – объекты покрытия; 13 – заслонка-подложка для предварительной подготовки и имитации технологического процесса; 14 – блок питания электродугового ионизатора; 15 – вакуумная камера

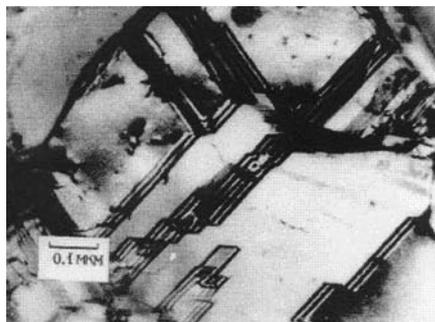
Поскольку процесс конденсации происходит при сравнительно низкой температуре, что способствует появлению высокого уровня напряжений, переход ГЦК \rightarrow ГПУ происходит бездиффузионно и является аналогом быстрой закалки в квазиравновесное мартенситное состояние. В узком интервале $700 \leq T_S \leq 770$ К конденсат представляет собой однофазный γ -раствор. При $T_S \approx 580$ К обнаруживаются следы ϵ -мартенсита. На рис. 8 приведена зависи-

мость параметра решетки γ -раствора от T_S с ростом температуры. Параметр a несколько уменьшается, что связано с выходом некоторой доли атомов алюминия из γ -раствора и образованием упорядоченной структуры, изоморфной $\gamma'(Ni_3Al)$ -фазы. Методом трансмиссионной электронной микроскопии эта фаза также была обнаружена. Основной составляющей дефектной структуры Ni-Co-Cr-Al-Y-

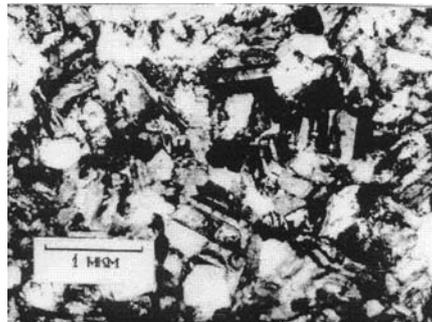
конденсатов являются двойники и вакансионные петли (при $T_s < 600$ К).

Отжиг при 1220 К приводит к формированию в материале покрытий равноосной дислокационной

структуры, представленной в основном двумя фазами: γ ($a = 0,35602$ нм) на основе кобальта и γ' (Ni_3Al). Конденсат, осажденный при 730 К, сохраняет частично ε -мартенсит.

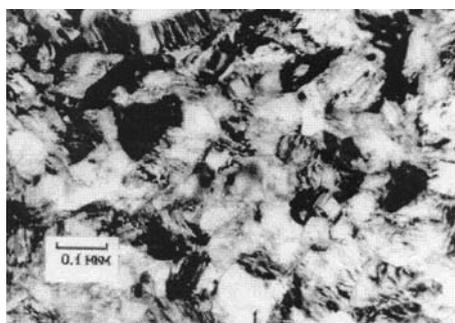


a

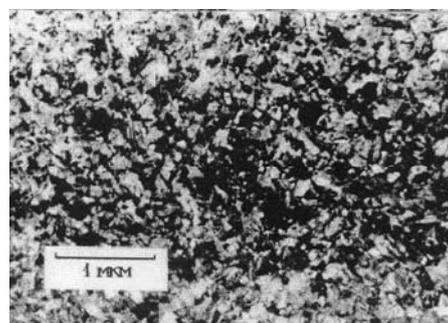


б

Рис. 4. Светлопольные изображения участков конденсата Ni-Co-Cr-Al-Y, осажденного при 580 К: *a* – масштаб 0,1 мкм; *б* – масштаб 1 мкм

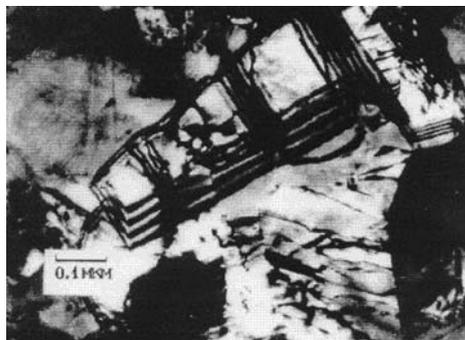


a

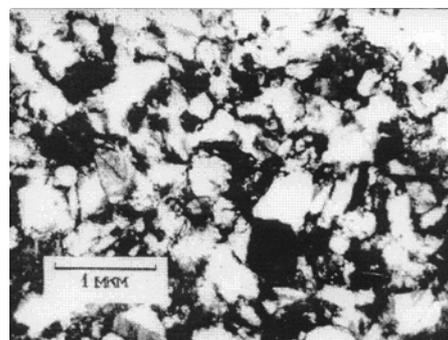


б

Рис. 5. Светлопольные изображения участков конденсата Ni-Co-Cr-Al-Y, осажденного при 730 К: *a* – масштаб 0,1 мкм; *б* – масштаб 1 мкм



a



б

Рис. 6. Светлопольные изображения участков конденсата Ni-Co-Cr-Al-Y, осажденного при 880 К: *a* – масштаб 0,1 мкм; *б* – масштаб 1 мкм

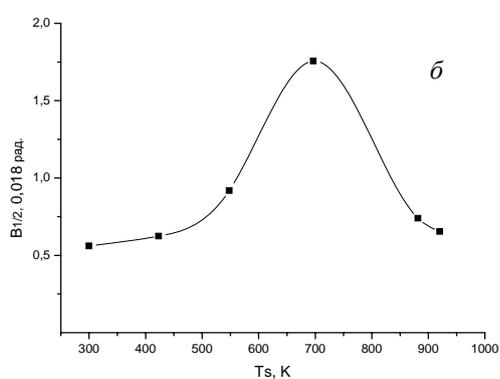
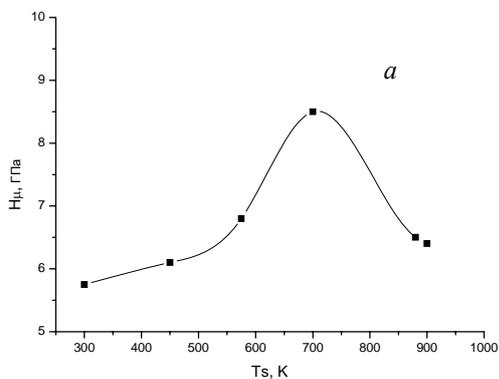


Рис. 7. Зависимость микротвердости (*a*) и полуширины дифракционного отражения (111) σ (*б*) от температуры подложки для Ni-Co-Cr-Al-Y-покрытий

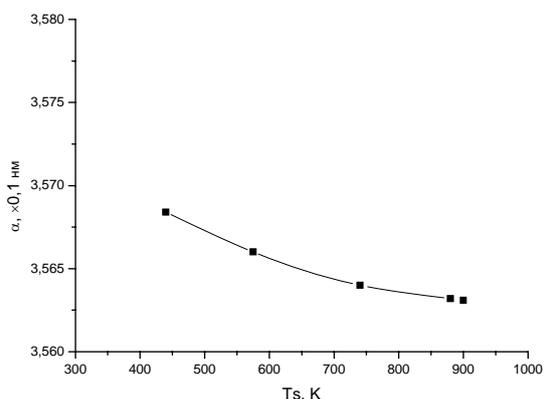


Рис. 8. Зависимость периода решетки γ -раствора в покрытиях Ni-Co-Cr-Al-Y от температуры подложки T_s

ВЫВОДЫ

1. Исследовано структурно-фазовое состояние покрытий Me-Cr-Al-Y, полученных конденсацией пароплазменных потоков по технологии АИР в условиях ионизации несамостоятельным дуговым разрядом или высокочастотным электромагнитным полем.
2. В интервале температуры осаждения (700 ± 50) К наблюдается существенное уменьшение размеров фрагментов микроструктуры, связанное, по-видимому, с индуцированным фазовым переходом.
3. Подавление капельной составляющей, отсутствие столбчатости структуры и связанной с ней сквозной микропористости, воспроизводимость состава испаряемого слитка в покрытиях позволяют считать разработанные покрытия перспективными для защиты, в частности, лопаток газовых турбин от горячей коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А. Мовчан, И.С. Малашенко. *Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме*. К.: «Наукова думка». 1983, с. 232.
2. В.С. Литвинов, А.А. Архангельская, Т.Н. Осколкова. Влияние состава на фазовое и структурное состояние сплавов Ni-Co-Cr-Al-Y для жаростойких электронно-лучевых покрытий // *Защитные покрытия на металлах*. 1987, № 21, с. 41-44.
3. А. с. 1267819 СССР МКИ² C23C 14/00. Способ нанесения покрытий в вакууме / В.А. Белоус, Г.Н. Картмазов, В.С. Павлов и др. // *Открытия. Изобретения*. 1989, №40.
4. Ю.И. Поляков, Г.Н. Картмазов, Ю.В. Лукирский и др. Нанесение покрытий многоэлементного состава ионно-пиролитическим методом // *Сборник докл. 6-й Международной конференции «Вакуумные технологии и оборудование», Украина, г. Харьков, 21-26 апреля 2003 г.*
5. J.A. Thornton. Influence of Substrate Temperature and Deposition Rate on Structure of Thick Sputtered Cu Coatings // *J. Vac. Sci. Technol.* 1975, v. 12, N 4, p. 830-835.
6. J.A. Thornton. High Rate Thick Film Growth // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1977, N 7, p. 236-260.
7. Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // *ФММ*. 1969, т. 28, в. 4, с. 653-668.
8. А.Э. Ковальский, Г.Н. Картмазов, Н.Н. Суслев и др. Новый способ активной защиты рабочих турбин от эрозионного износа // *Проблемы машиностроения*. 2005, т. 8, №2, с. 6-18.

Статья поступила в редакцию 15.02.2011 г.

ПОКРИТТЯ Me-Cr-Al-Y, ОТРИМАНІ АТОМНО-ІОННИМ РОЗПИЛЕННЯМ (АІР) В УМОВАХ ЕЛЕКТРОДУГОВОЇ ТА ВИСОКОЧАСТОТНОЇ ІОНІЗАЦІЇ

Г.М. Картмазов, Ю.І. Поляков, С.М. Слепцов, Ю.В. Лукирський, С.П. Щербак, С.О. Чалий

Техніка та технологія атомно-іонного розпилення (АІР) у варіантах електродугового і високочастотного збудження плазми в парах Me-Cr-Al-Y були використані для нанесення жаростійких вакуумних покриттів. Зниження температури підкладки в умовах бомбардування поверхні зростаючого конденсату прискореними власними іонами виключило формування стовбчастої структури в покриттях і, як наслідок, наскрізну пористість. У порівнянні з електродуговим способом іонізації парів Me-Cr-Al-Y високочастотним електромагнітним полем дозволяє подавити крапельну фракцію потоку плазми, що конденсується. Досліджено в порівнянні характеристики микроструктури двох зазначених типів конденсатів Me-Cr-Al-Y залежно від способу іонізації, температури осадження та відпалу.

COATINGS Me-Cr-Al-Y, OBTAINED BY ATOMIC-ION SPUTTERING (AIS) UNDER ELECTRIC ARC AND HIGH IONIZATION

G.N. Kartmazov, Yu.I. Polyakov, S.N. Sleptsov, Yu.V. Lukirskiy, S.P. Scherbak, S.O. Chalyy

Technique and technology of atomic-ion sputtering (AIS) in variants of electric-arc high-frequency plasma excitation in pairs of Me-Cr-Al-Y was used for the application of vacuum heat-resistant coatings. Lowering the temperature of the substrate in a surface growing condensation bombardment that accelerated their own ions excluded the columnar structure formation in the coatings and, consequently, through porosity. Compared with electric arc, a ionization pairs Me-Cr-Al-Y way by high-frequency electromagnetic field can suppress the droplet fraction condensing in the plasma current. Studied in comparison the microstructure characteristics of these two condensates Me-Cr-Al-Y types, depending on the ionization method, deposition temperature and annealing.