



УДК 669.187.526.001.5

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Б. А. Мовчан, К. Ю. Яковчук

Изучены особенности формирования микропористых материалов и покрытий, конденсированных из паровой фазы. Предложен оригинальный метод их получения путем электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме неорганических веществ. Рассмотрен механизм формирования микропористых структур. Представлены результаты исследований микроструктуры микропористых конденсатов и покрытий $ZrO_2-Y_2O_3$, Al_2O_3 и $NiCoCrAlY$ с добавками $NaCl$.

The features of the EB-PVD microporous materials and coating forming were studied. The original method for its producing by EB-PVD of non-organic materials in vacuum was proposed. The mechanism of microporous structure forming is considered. The results of microstructure investigations of the microporous $ZrO_2-Y_2O_3$, Al_2O_3 and $NiCoCrAlY$ condensates and coatings with $NaCl$ additions are presented.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и осаждение (EB-PVD); микропористые покрытия; диоксид циркония; оксид алюминия

Неравновесные процессы конденсации паровой фазы на подложке создают условия для развития различных видов физической неоднородности конденсатов, в частности, микропористости. Количество, размеры, форма и пространственное распределение пор сложным образом зависят от химического состава парового потока и условий конденсации (температуры подложки, угла встречи летящего атома или молекулы с подложкой, окружающей атмосферы).

Результаты исследований механизмов образования микропор в тонких пленках, структуры и свойств микропористых тонкопленочных материалов изложены в многочисленных статьях и обзорах, например [1, 2]. Один из основных механизмов образования микропористости базируется на так называемом эффекте «затенения». В процессе зарождения и последующего роста с неодинаковой скоростью различных кристаллографических граней зародышей на поверхности конденсации формируется определенный микро-рельеф. Микровыступы, растущие с максимальной скоростью, экранируют соседние участки поверхности от испарителя (парового потока). В результате образуются внутренние микропустоты. Эффект «затенения» усиливается, если угол

встречи парового потока с поверхностью конденсации меньше 90° или на поверхности конденсации зарождаются и растут частицы второй фазы.

Метод электронно-лучевого испарения и последующей конденсации различных веществ в вакууме (EB-PVD) открывает новые возможности «конструирования» металлических, металлокерамических и керамических материалов в виде толстых пленок или покрытий с микропористой структурой. Эти материалы необходимы для дальнейшего прогресса в производстве фильтров, сорбентов, катализаторов, биоимплантантов, теплозащитных покрытий на горячих деталях современных газовых турбин и т. д.

В настоящее время существуют экспериментальные данные, показывающие возможность получения методом EB-PVD толстых двухфазных конденсатов с микропористой термически стабильной структурой [3]. Вторая фаза в этих конденсатах контролирует процесс порообразования на стадиях осаждения, а также последующих термических обработок конденсата.

Ранее [3] на примере титана была показана возможность получения микропористых конденсатов с использованием метода «удаляемой второй фазы». Сущность метода заключается в одновременном испарении из двух независимых источников базового вещества и второго вещества (добавки), не взаимодействующего с базовым при высоких температурах, и удаляемого из конденсата при его

© Б. А. МОВЧАН, К. Ю. ЯКОВЧУК, 2001



Основные свойства некоторых фторидов и хлоридов

Вещество	Плотность, г/см ³	Температура, К			Растворимость, г при температуре
		плавления	кипения	при давлении пара 1 Торр	
KCl	1,99	1043	1680	1093	40,3 (313 К)
NaCl	2,16	1073	1738	1135	36,4 (313 К)
KF	2,48	1130	1775	1185	94,9 (293 К)
NaF	2,79	1265	1977	1344	4,5 (313 К)
MgF ₂	3,13	1536	2500	1711	0,007 (291 К)
CaF ₂	3,18	1691	2530	1900	0,001 (291 К)

формировании или после завершения осаждения дополнительной обработкой. Например, нагревом конденсата и сублимацией добавки (второй фазы) или растворением ее в горячей воде.

Хлориды и фториды металлов можно рассматривать как перспективные добавки в виде удаляемой второй фазы. В таблице приведены плотность, температуры плавления и кипения, а также температура, при которой давление пара равно 1 Торр (133,32 Па), и растворимость в 100 г воды некоторых хлоридов и фторидов с температурой плавления в пределах 1050... 1700 К [4, 5].

Эти температуры сопоставимы с температурами предварительного подогрева металлических подложек при электронно-лучевом осаждении большинства конденсатов и покрытий из металлических и керамических материалов. Например, при осаждении покрытий из сплавов никеля, кобальта, титана и керамических материалов на основе оксидов циркония и алюминия температура подложки составляет 1073... 1423 К. Поэтому первые четыре вещества в таблице можно совместно осаждать с указанными базовыми веществами при температуре подложки, равной или превышающей их температуру плавления. Эти условия будут способствовать частичному или полному реиспарению добавок и формированию микропористой структуры

в процессе конденсации смешанных паровых потоков базового вещества и добавок второй фазы. При осаждении тугоплавких металлов и сплавов, для которых необходима более высокая температура подложки, перспективны добавки MgF₂ и CaF₂.

Ниже приведены результаты исследований структуры конденсатов (покрытий) ZrO₂-Y₂O₃, Al₂O₃ и NiCoCrAlY с добавками NaCl (поваренная соль).

Одновременное испарение основного вещества и NaCl, изготовленных в виде слитков диаметром 68 мм и длиной 50 мм, осуществляли из двух расположенных рядом медных водоохлаждаемых тиглей диаметром 70 мм независимыми электронными лучами. Уровень жидкой ванны поддерживали постоянным с помощью механизма подачи слитков. Смешанные паровые потоки осаждали на плоские стационарные подложки, изготовленные из стали Ст.3 и никелевого жаропрочного сплава ЭИ868, расстояние от поверхности испарения до подложки составляло 300 мм. Температура предварительного нагрева подложки и ее температура в процессе осаждения была равна 1173 К, т. е. на 100° выше температуры плавления NaCl и на 38° выше температуры, при которой давление пара равно 1 Торр (см. табл.). Средняя скорость конденсации парового потока керамик находилась в пределах 8... 10 мкм/мин, никелевого сплава — 16... 18 мкм/мин. Средняя толщина конденсата составляла 130 мкм.

Микроструктуры естественной поверхности конденсатов и в их сечении по толщине наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа «CamScan».

На рис. 1, а и б сопоставлены микроструктура поверхности конденсата ZrO₂ — 7 % мас Y₂O₃ после осаждения и конденсата, расчетный состав паровой фазы которого был равен 70 % об (ZrO₂ — 7 % мас Y₂O₃) и 30 % об NaCl. Содержание NaCl в паровой фазе приблизительно определяли по количеству испаряемого NaCl. На рис. 2, а и б сопоставлены структуры полированных, но не травленных поверхностей сечений указанных конденсатов.

Легко видеть, что введение NaCl в паровую фазу резко меняет микроструктуру конденсата. Вместо слабовыраженной столбчатой структуры конденсата ZrO₂ — 7 % мас Y₂O₃ появляются столбчатые

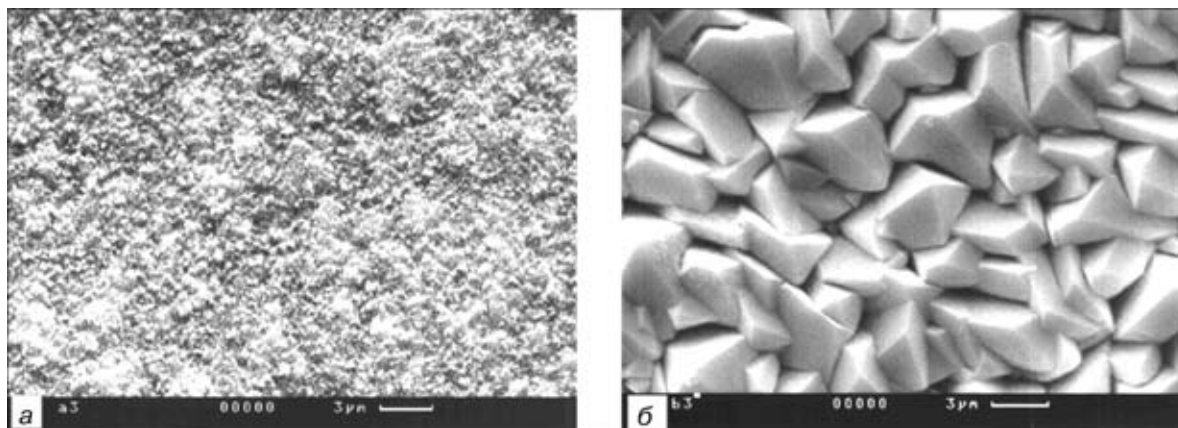


Рис. 1. Микроструктура естественной поверхности керамических конденсатов после осаждения: а — ZrO₂ — 7 % мас Y₂O₃; б — ZrO₂ — 7 % мас Y₂O₃ с добавкой NaCl

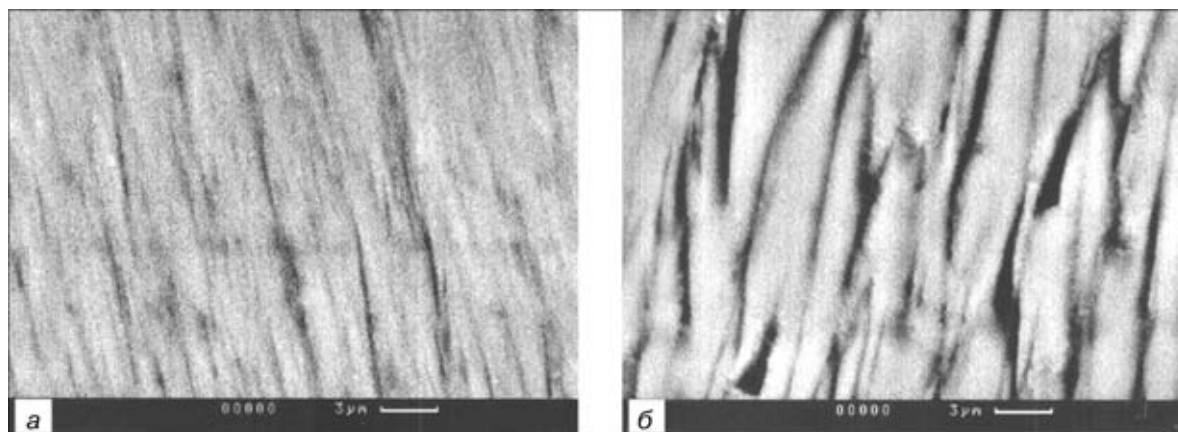


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения керамических конденсатов по толщине после осаждения: *a* — ZrO_2 — 7 % мас Y_2O_3 ; *б* — ZrO_2 — 7 % мас Y_2O_3 с добавкой NaCl

кристаллиты с достаточно правильной огранкой, разделенные промежутками (порами) также столбчатой ориентации, ширина которых соизмерима с шириной столбчатых кристаллитов. Суммарная пористость составляет примерно 25...30 % об.

Дополнительные эксперименты показали, что объем столбчатой пористости в подобных конденсатах пропорционален количеству NaCl, испаряемого одновременно с ZrO_2 – Y_2O_3 , и практически не изменяется после отжига на воздухе при 1473 К на протяжении 10 ч. Подобная микропористая структура была получена также при совместном осаждении ZrO_2 — 7 % мас Y_2O_3 и NaF при температуре подложки 1323 К.

На рис. 3 показана структура естественной поверхности конденсата, полученного при одновременном испарении примерно одинаковых объемов Al_2O_3 и NaCl. Столбчатые кристаллиты оксида алюминия имеют вид стержней (волокон) без заметной огранки и разделены промежутками-порами, объем которых превышает 50 %. В этих конденсатах, так же как и в выше приведенных, суммарный объем пор пропорционален количеству одновременно испаряемого NaCl.

На рис. 4 показана структура сечения конденсата, полученного одновременным испарением никелевого сплава Ni — 20 % мас Co — 18 % мас Cr — 12 % мас Al — 0,3 % мас Y и NaCl, имеющего характерную столбчатую пористость.

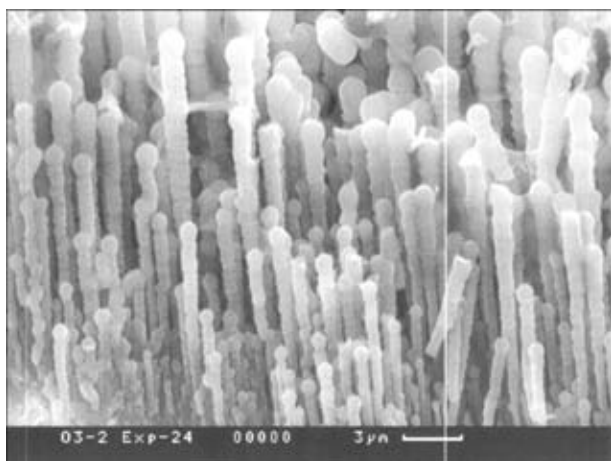


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения конденсата Al_2O_3 с добавкой NaCl после осаждения (излом)

Морфологически микропористые конденсаты, представленные на рис. 1 и 2, подобны направленно-затвердевшим эвтектическим сплавам со столбчатой ячеистой или волокнистой структурой [6, 7]. Это, вероятно, обусловлено подобием механизмов, контролирующих формирование столбчатых структур при затвердевании эвтектик и при конденсации из паровой фазы. Различие заключается в том, что при затвердевании эвтектик вторая фаза всегда остается в сплаве, а при конденсации можно создать условия, при которых вторая фаза частично или полностью реиспаряется в процессе формирования конденсата.

На рис. 5 показана структурная схема начальной неустановившейся стадии формирования микропористого конденсата реиспарением второй фазы. Ограниченные зародыши основной фазы 1 и 2 растут в направлении парового потока путем избирательного присоединения адсорбированных на кристаллографических плоскостях родственных атомов (молекул). Адсорбированные, но не взаимодействующие с основной фазой атомы (молекулы) легкоплавкого вещества (NaCl) образуют тонкую жидкую или квазжидкую пленку второй фазы, перемещающуюся в направлениях, указанных сплошными стрелками и заполняющую промежутки X между зародышами. Реиспарение этой фазы в зависимости от условий конденсации может начинаться на стадии образования жидкой пленки и продолжаться с поверхности промежутка X между за-

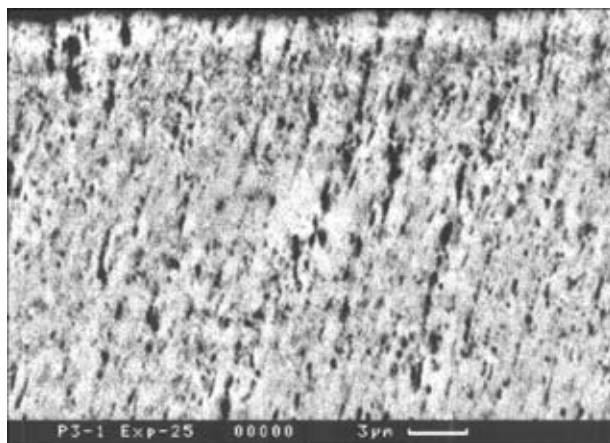


Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения покрытия Ni-CoCrAlY с добавкой NaCl после осаждения

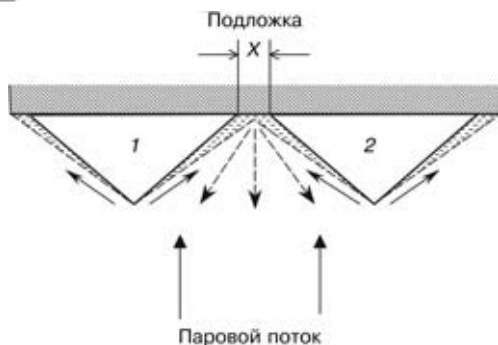


Рис. 5. Структурная схема начальной неустановившейся стадии формирования микропористого конденсата реиспарением второй фазы

родышами (пунктирные стрелки). Концентрация легкоплавкого вещества в смешанной паровой фазе и кинетика его реиспарения при осаждении являются одними из главных параметров, определяющих структуру микропористых конденсатов.

Таким образом, совместное электронно-лучевое испарение металлических или керамических материалов с NaCl или NaF и последующее осаждение смешанного парового потока на подложку, тем-

пература поверхности которой близка или превышает температуру плавления хлорида или фторида, позволяет получать пористые конденсаты (покрытия) с микронными или субмикронными размерами столбчатых микропор в широком диапазоне их объемного содержания.

1. Палатник Л. С., Черемский П. Г., Фукс М. Я. Поры в пленках. — М.: Энергоиздат, 1982. — 215 с.
2. Черемский П. Г., Слезов В. В., Бетехтин В. И. Поры в твердом теле. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 375 с.
3. Мовчан Б. А. Неорганические материалы, осаждаемые из паровой фазы в вакууме // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. — Київ: Наук. думка, 1998. — С. 318 – 332.
4. Блок Ф. Е., Уикс К. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. — М.: Металлургия, 1965. — 240 с.
5. Свойства неорганических соединений: Справочник / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев — Л.: Химия, 1983. — 390 с.
6. Сомов А. И., Тихоновский М. А. Эвтектические композиции. — М.: Металлургия, 1975. — 304 с.
7. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. — М.: Металлургия, 1987. — 352 с.

Международный центр электронно-лучевых технологий
ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 06.06.2001

УДК 669.187.526:51.001.57

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ УСАДОЧНОЙ РАКОВИНЫ В СЛИТКАХ ЭЛПЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V

А. Н. Калинюк, Г. В. Жук, Н. П. Тригуб

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса образования усадочной раковины в слитках титанового сплава Ti-6Al-4V при электронно-лучевой плавке с промежуточной емкостью. Получены поля температур в слитках при квазистационарном режиме плавки и при кристаллизации последней зоны твердожидкой фазы. Определены глубина локализации и размеры усадочных раковин в слитках круглого сечения диаметрами 200; 300 и 400 мм при мгновенном отключении источника нагрева и постепенном снижении мощности.

Results of theoretical and experimental investigations of the process of formation of a shrinkage cavity in ingots of titanium alloy Ti-6Al-4V in electron beam melting with an intermediate crucible are given. The fields of temperatures in ingots at a quasi-stationary condition of melting and solidification of the last zone of the solid-liquid phase are obtained. Depth of localization and sizes of the shrinkage cavities in round-section ingots of 200, 300 and 400 mm diameters at an instantaneous disconnection of the heat source and a gradual reducing of power are defined.

Ключевые слова: электронно-лучевой переплав; математическое моделирование; тепловые процессы; титановый сплав; усадочная раковина

Одним из основных дефектов в слитке, связанных с его кристаллизацией при электронно-лучевом переплаве, является усадочная раковина (рыхлость). Этот дефект образуется вследствие неравномерного охлаждения верхнего торца слитка после отклю-

чения внешнего источника обогрева. При этом поверхность слитка охлаждается быстрее, чем более глубокие слои металла за счет лучистого теплообмена с окружающей средой, и тепловой центр температурного поля слитка перемещается от его верхнего торца в глубину. На уровне залегания теплового центра при окончательной кристаллизации слитка из-за сжатия вследствие затвердевания возникает усадочная раковина или рассеянная пористость.

© А. Н. КАЛИНЮК, Г. В. ЖУК, Н. П. ТРИГУБ, 2001