

Морфология поверхности и структура плазменных покрытий

© А.А. Лепешев,^{1,2} И.В. Карпов,^{1,2} А.В. Ушаков,^{1,2} Г.М. Зеер,² В.Г. Демин,² Е.А. Дорожкина,^{1,2}
О.Н. Карпова,^{1,2} Л.Ю. Федоров,^{1,2} А.А. Шайхадинов,² М.В. Брунгардт,² Е.А. Гончарова,² Л.А. Иртыго²

¹ Федеральный исследовательский центр Красноярский научный центр СО РАН,
660036 Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия
e-mail: sfu-unesco@mail.ru

(Поступило в Редакцию 14 июня 2018 г.)

Изучены особенности структурообразования в быстрозакаленных покрытиях высококобальтовых сплавов, полученных плазменным напылением. Для идентификации структурного состояния исследуемых покрытий использовался метод рентгеновской дифракции. Методом дифференциально-термического анализа проведены исследования последовательности и кинетики структурных превращений, происходящих при заданных температурно-временных режимах нагревания. Установлено, что величина тепловыделения и температура кристаллизации зависят от условий изготовления массивных аморфных покрытий.

DOI: 10.21883/JTF.2019.02.47077.239-18

Введение

Развитие современных наукоемких производств в значительной степени связано с созданием перспективных материалов, широким применением покрытий различного функционального назначения и использованием новейших технологий [1–7].

К важнейшим достижениям материаловедения последних лет следует отнести разработку нового класса прецизионных соединений — аморфных и нанокристаллических материалов. Особенностью таких материалов является не только высокий уровень и уникальное сочетание физико-химических свойств, которое не достигается в традиционных кристаллических сплавах, но и большие потенциальные возможности их целенаправленного конструирования, направленного на разнообразные практические применения.

При создании покрытий с заданным набором эксплуатационных параметров значительное внимание уделяется анализу процессов структурообразования. И это не случайно, поскольку управление свойствами напыляемого материала практически невозможно без должного понимания закономерностей кристаллизации капля расплава и механизмов формирования покрытия. Исследования механизмов напыления покрытий из расплавленных частиц позволили выявить основные закономерности формирования микроструктуры материалов, чем во многом способствовали получению покрытий с улучшенными когезионными и адгезионными свойствами [8–10]. Вместе с тем целый ряд вопросов, связанных с определением характера кристаллизации сплавов при плазменном напылении, остается недостаточно изученным. В первую очередь это касается процессов структурообразования покрытий при сверхбыстром затвердевании расплава, т.е. в условиях максимально достижимых переохлаждений.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование морфологических особенностей аморфных и нанокристаллических покрытий, полученных плазменным напылением.

Методика эксперимента

Для напыления покрытий использовались порошки аморфных сплавов $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$ дисперсностью 43–80 мкм. Распыление производилось в среде Ag при мощности дугового разряда не превышавшей 15 kW на охлаждаемую медную основу. Экспериментальные образцы изготавливались в виде „горок“ высотой до 10 mm.

Для лучшего выделения микроструктуры покрытия образцы с полированной поверхностью в течение 4–10 s подвергались обработке травителем, состоящим из следующих ингредиентов:

- 1) 3 ml соляной кислоты HCl;
- 2) 120 ml спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- 3) 50 g хлорного железа FeCl_3 ;
- 4) 120 ml дистиллированной воды.

Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в CuK_α монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов 30–120° по 2θ с шагом 0.04°. Морфологический анализ проводили при помощи сканирующих электронных микроскопов TM 3000 и JEOL JSM 7001F.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведено изображение поперечного шлифа покрытия, напыленного из сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$.

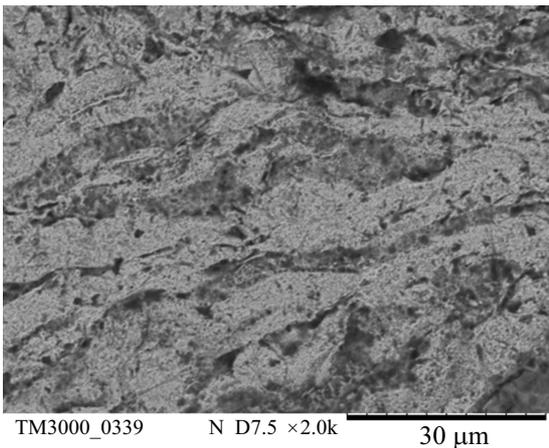


Рис. 1. Микроструктура поперечного шлифа покрытия из сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$.

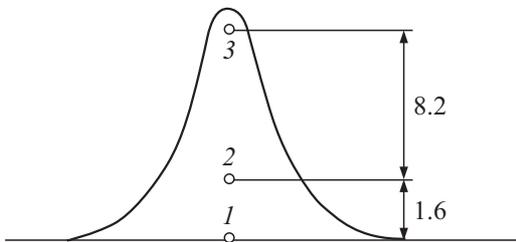


Рис. 2. Схематическое изображение областей структурных исследований напыленной „горки“: 1 — 0.08 mm (Т.1), 2 — 1.6 mm (Т.2), 3 — 8.2 mm (Т.3).

Структура такого покрытия анизотропна и имеет характерный для плазменной технологии вид однородных волнистых слоев без посторонних включений. Образующие при напылении межчастичные прослойки содержат поры и состоят (по данным микрорентгеноспектрального анализа) из окисных пленок металлов с повышенным содержанием металлоида [11].

Микроструктура покрытий в значительной мере определяется видом распыляемого материала и условиями напыления. Поскольку при стационарных режимах напыления с увеличением толщины покрытия происходит изменение его теплового состояния, в этом случае следует ожидать модификации и его структуры. Проследим эти изменения на примере сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$, напыленного неподвижным плазматроном в виде „горки“.

На рис. 2 приведена схема среза „горки“, нормального к охлаждаемой поверхности, и показаны положения трех основных областей (Т.1, Т.2 и Т.3), в которых исследовалась структура материала. В таблице сведены основные характеристики пористой структуры напыленного сплава. Видно, что значения параметров пористой структуры в рассматриваемых областях напыленной „горки“ существенно изменяются. С увеличением толщины покрытия уменьшается отношение площади пор к общей площади наблюдения с $\eta = 1.41\%$ в области Т.1 до $\eta = 0.37\%$

в области Т.3, что соответствует общему уменьшению площади пор S почти в четыре раза. Такое изменение плотности покрытия происходит не за счет уменьшения общего количества пор, а в результате уменьшения их размеров (см. таблицу, уменьшение средней площади \bar{S} и среднего периметра \bar{P} поры).

Особенности структуры покрытия, сформированного из деформированных плоских частиц, проявляются в форме и распределении пор. Так, среднее расстояние между центрами пор в вертикальном направлении \bar{a}_V во всех случаях превышало соответствующее значение \bar{a}_H в горизонтальном направлении ($\bar{a}_H < \bar{a}_V$), а показатель их анизотропии \bar{n}_H/\bar{n}_V был меньше единицы.

Микрофотографии изломов напыленных покрытий приведены на рис. 3. Показано два вида разлома: через межчастичные прослойки (рис. 3, а) и непосредственно через пористую быстрозакаленную частицу (рис. 3, б). Видно, что поверхность разрушения имеет характерную для аморфных материалов картину с „веноподобным“ узором. Вместе с этим довольно часто встречаются участки с псевдовязким и даже хрупким разрушением, что свидетельствует о неоднородном строении покрытий.

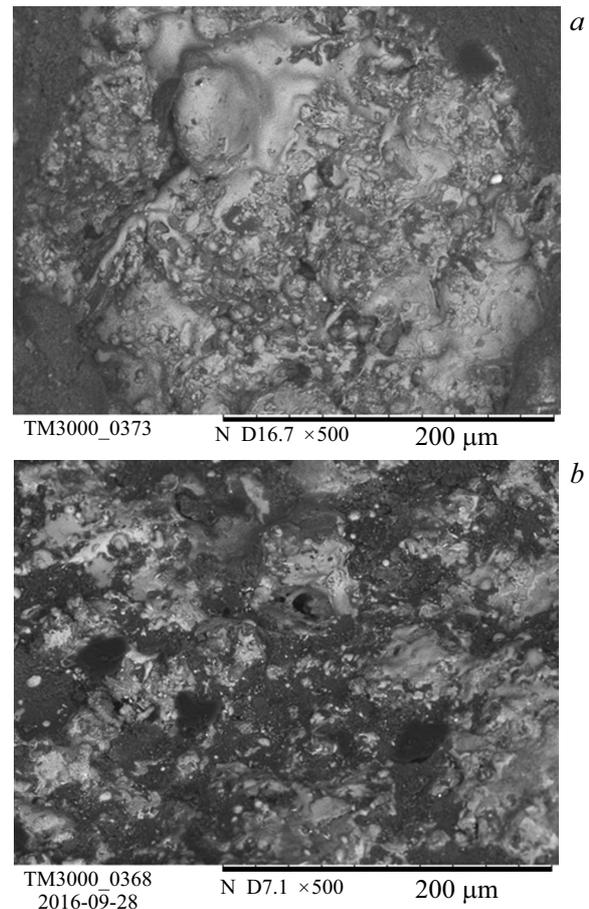


Рис. 3. Поверхности разрушения покрытий из сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$: а — межчастичный разлом; б — разлом через частицу.

Морфологические характеристики сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$

Область	$S, \mu\text{m}^2$	$\bar{S}, \mu\text{m}^2$	$\bar{P}, \mu\text{m}$	$\eta, \%$	\bar{n}_H	\bar{n}_V	\bar{n}_H/\bar{n}_V	$\bar{a}_H, \mu\text{m}$	$\bar{a}_V, \mu\text{m}$
T.1	86 000	156	40.6	1.41	11.1	14.6	0.76	764	667
T.2	35 000	83.4	26	0.56	7.3	9.5	0.77	1540	1350
T.3	23 000	47.6	21.6	0.37	5.98	7.45	0.8	1610	1480

Примечание. S — общая площадь пор; \bar{S} — средняя площадь поры; \bar{P} — средний периметр поры; $\eta = S/4$ — отношение площади пор к общей площади наблюдения; \bar{n}_H и \bar{n}_V — среднее число горизонтальных и вертикальных пересечений; \bar{n}_H/\bar{n}_V — анизотропия; \bar{a}_H и \bar{a}_V — среднее расстояние между центрами в горизонтальном и вертикальном направлениях.

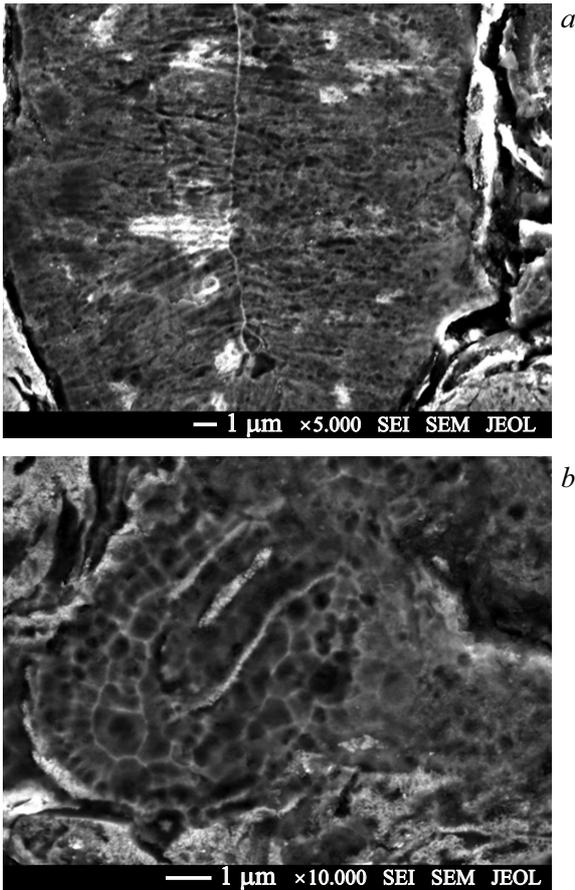


Рис. 4. Микроструктура нормального (а) и продольного (b) сечения покрытия из сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$.

При изменении условий напыления, когда процесс затвердевания протекает в критической области диаграммы, микроструктура покрытия претерпевает существенные изменения. На фоне однородных аморфных слоев появляются закристаллизованные участки с характерной зеренной морфологией.

На рис. 4,а показана микроструктура нормального к закалочной поверхности сечения отдельной закристаллизованной частицы плазменно-напыленного сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$ (рис. 2, область T.3). Видно, что в области наилучшего теплового контакта, где скорость затвердевания расплава максимальна, образуется слой неориентированных мелкодисперсных кристаллитов.

Из этого слоя вглубь частицы прорастают направленно ориентированные столбчатые кристаллы, в которых отсутствуют оси второго порядка. В поперечном сечении зона столбчатых кристаллов представляет типичную ячеистую структуру (рис. 4, b).

При ухудшении условий теплопередачи, например, в результате нагрева закалочной поверхности, происходит дальнейшее развитие дендритной структуры частиц, проявляющееся в прорастании ветвей с осями второго и более высоких порядков.

Формирование микроструктуры в условиях сверхбыстрого затвердевания расплавленных частиц в определенной степени зависит от топографии закалочной поверхности и от того, каким образом растекаются по ней капли расплава при соударении. Показательна в этом отношении приведенная на рис. 5 микроструктура закаленной частицы сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$. Она характеризуется наличием нескольких участков зарождения столбчатых зерен и веероподобным распределением кристаллов от закалочной поверхности. В области центрального пятна, где капля расплава впервые соприкасается с закалочной поверхностью, происходит интенсивная теплопередача, в результате которой фронт кристаллизации продвигается вглубь частицы.

При кристаллизации периферийных областей теплоотвод осуществляется уже не через подложку, а в преобладающей степени через закристаллизованную область, это подтверждается радиально вытянутой формой зерен, начинающихся в зоне контакта и ограниченных краевой зоной. Кроме того, правильность формы зерен и отсутствие видимых дефектов кристаллизации дает основание считать, что периферийные участки частицы имеют плохой тепловой контакт с основой.

Особенности структурообразования, наблюдаемые при высокоскоростной закалке распыляемых капель расплава, могут быть объяснены на основе анализа кинетики процессов зародышеобразования и роста кристаллов. Основные параметры кристаллизации — скорость зародышеобразования J и скорость роста кристаллов U имеют различный характер зависимости от величины переохлаждения ΔT_f (максимумы функций $J(\Delta T_f)$ и $U(\Delta T_f)$ приходятся на различные ΔT_f). С повышением скорости закалки увеличивается переохлаждение ΔT_f и сужается температурный интервал кристаллизации расплава. Поэтому в зависимости от величины переохлаждения

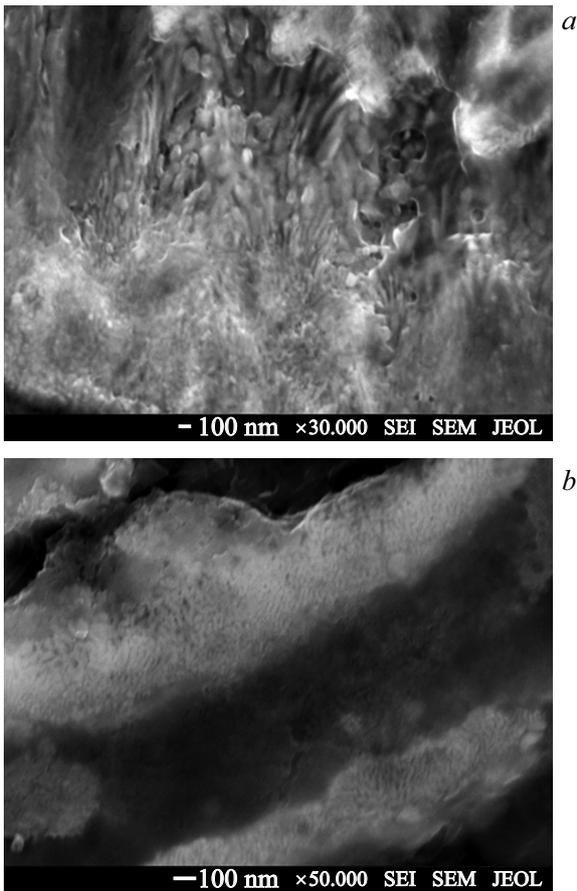


Рис. 5. Микроструктура покрытия из сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$ с закаленной частицей, имеющей нарушения плоскости, теплового контакта.

может доминировать как процесс зародышеобразования, так и роста кристаллов.

При небольших переохлаждениях, когда температурные градиенты малы, а скорости зародышеобразования и роста кристаллов невелики, зародыши образуются по всему объему расплава и не имеют какого-либо выделенного направления роста. Для этого случая характерна структура сплава, состоящая из кристаллов с плоскими границами крупных ячеистых зерен. С повышением скорости охлаждения увеличивается доля столбчатых зерен, имеющих явно выраженную дендритную структуру и растущих по направлению градиента температур. Дальнейшее повышение скорости охлаждения приводит к уменьшению разветвленности дендритов и вырождению осей второго порядка. При скоростях охлаждения, больших 10^6 K/s, когда переохлаждение достигает сотен градусов, характер роста кристаллов может соответствовать ниспадающему участку зависимости $U(\Delta T_r)$. В этом случае скорость роста у подложки оказывается меньше, чем на фронте кристаллизации и дендритность вырождается в плоский фронт мелких зерен.

Отметим также, что причиной, препятствующей нормальному росту столбчатых кристаллов непосредствен-

но от границы раздела расплав–подложка, может являться растекание расплава в радиальном направлении, происходящее при соударении частиц с охлаждающей основой.

Таким образом, процесс формирования структуры покрытия при плазменном напылении аморфных сплавов характеризуется рядом общих закономерностей. Аморфные покрытия имеют слоистую структуру с анизотропным распределением пор как по размеру, так и по объему материала. Кристаллизация покрытия при напылении происходит не по всему объему, а локально в виде одиночных закристаллизованных частиц. В таких частицах можно выделить три структурные зоны:

1) зону, расположенную непосредственно у контактной поверхности и характеризующуюся зарождением мелких неориентированных кристаллитов;

2) зону столбчатых кристаллов;

3) зону развитой дендритной структуры с осями второго и более высоких порядков.

Характер формирования столбчатой структуры определяется условиями теплопередачи, при этом наблюдаются два вида ориентации столбчатых зерен: в одном случае их оси расположены нормально к закалочной поверхности, в другом — радиально, по направлению к краевой зоне.

Для идентификации структурного состояния исследуемых покрытий использовался метод рентгеновской дифракции. На рис. 6 приведены рентгенограммы поверхностей трех образцов, напыленных при одинаковых условиях из сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$. Образцы отличались по толщине, которая составляла 0,08, 1,6 и 8,2 мм.

Картина рентгеновской дифракции напыленных покрытий состоит из двух характерных для аморфного состояния размытых максимумов. Первый, определяющий широкое дифракционное гало, соответствовал углу $2\theta \sim 45^\circ$, а второй, значительно меньшей интенсивности, приходился на $2\theta \sim 80^\circ$. С увеличением толщины покрытий (образцы *b, c*) наблюдалась трансформация

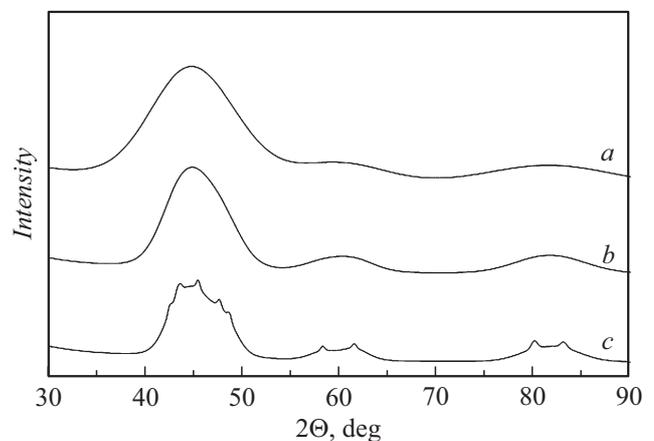


Рис. 6. Дифракционный рентгеновский спектр покрытий из сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$. Толщина покрытий: *a* — 0,08; *b* — 1,6; *c* — 8,2 мм.

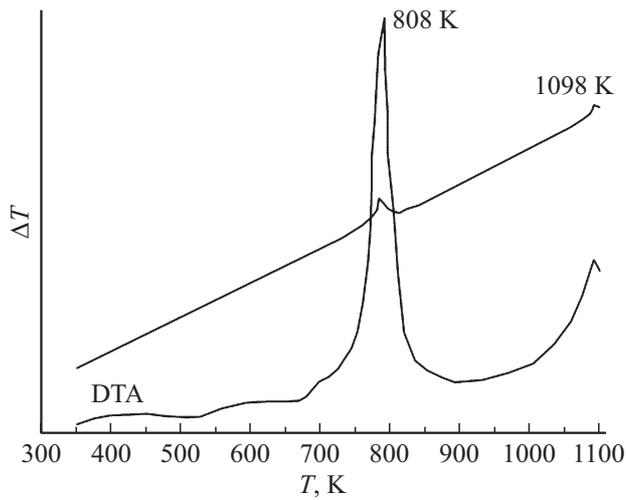


Рис. 7. Термограмма покрытия из сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$.

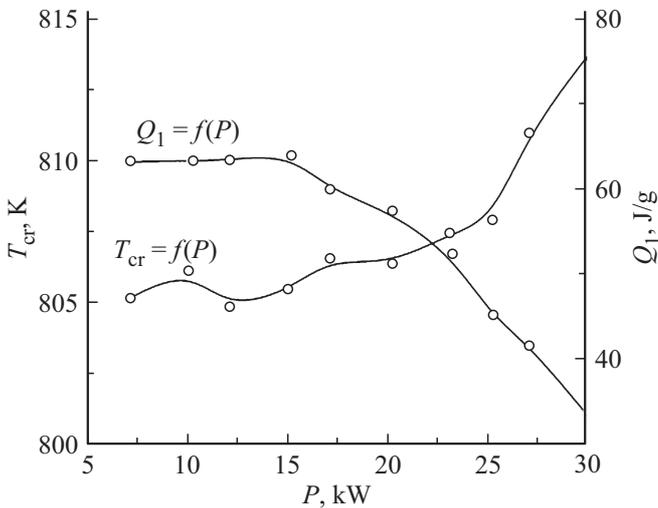


Рис. 8. Зависимость температуры T_{cr} и теплоты Q_1 кристаллизации от мощности дугового разряда при напылении.

рентгенограмм, заключающаяся в уменьшении полуширины основного максимума и появлении на его фоне линий слабой интенсивности, соответствующих кристаллическим фазам. Одновременно с этим происходило увеличение интенсивности второго максимума.

Наблюдаемые на рентгенограммах изменения указывают на повышение степени атомного упорядочения (образцы *b, c*) и возникновение отдельных нанодисперсных включений кристаллической фазы.

Необходимым этапом в исследовании аморфного состояния напыленных покрытий являлся анализ последовательности и кинетики структурных превращений, происходящих при заданных температурно-временных режимах нагревания. Для этого использовался метод дифференциально-термического анализа (ДТА). На рис. 7 приведена дериватограмма покрытия из сплава $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$, записанная при скорости нагре-

ва 12 K/min. С целью устранения тепловых эффектов, связанных с окислением сплава, нагрев образцов проводился в атмосфере аргона. На кривой можно выделить два интенсивных максимума тепловыделения. Первый с большей интенсивностью характеризует процесс первичной кристаллизации покрытия при температуре $T = 808$ K. Второй, при $T = 1098$ K, по-видимому, связан со вторичной кристаллизацией метастабильных фаз и дальнейшим развитием рекристаллизационных процессов. В области температур, предшествующих первичной кристаллизации покрытия, имеется размытый участок тепловыделения, который обычно связывают с релаксационными явлениями, и небольшой эндотермический минимум, характерный для эффекта расстеклования.

Отметим также, что в покрытиях, полученных плазменным напылением, возможно частичное расслоение аморфной фазы и прохождение кристаллизации в несколько этапов. В пользу такого предположения свидетельствует появление „плечей“ у основания первого максимума ДТА ($T = 808$ K).

При проведении термографических исследований было установлено, что величина тепловыделения и температура кристаллизации зависят от условий изготовления массивных аморфных покрытий. Теплота кристаллизации определялась по площади под кривой тепловыделения, а температура — по положению максимума.

На рис. 8 приведены зависимости теплоты кристаллизации Q_1 , и температуры максимума тепловыделения T_{cr} покрытий от мощности распыления P . Видно, что при малых мощностях распыления $P < 26$ kW параметры кристаллизации Q_1 и T_{cr} практически не меняются. Однако при $P > 25$ kW происходит увеличение температуры кристаллизации T_{cr} и уменьшение величины тепловыделения Q_1 .

Полученные результаты свидетельствуют о некотором структурном упорядочении и повышении температурной стабильности аморфных покрытий, полученных плазменным напылением.

Заключение

Таким образом, установлено, что аморфное покрытие имеет характерную слоистую структуру с анизотропным распределением пор как по размеру, так и по объему материала. Кристаллизация покрытия при напылении протекает не однородно по всему объему, а локально в виде одиночных закристаллизовавшихся частиц. В таких частицах выделяются три структурные зоны: зона, расположенная непосредственно у контактной поверхности и характеризующаяся зарождением мелких неориентированных кристаллитов; зона столбчатых кристаллов; зона развитой дендритной структуры. Обнаружено два вида ориентации столбчатых зерен, оси которых расположены нормально к закалочной поверхности, и радиально по направлению к краевой зоне. Определена взаимосвязь между условиями теплопередачи и характером ориентации столбчатой структуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-48-240806), Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках соглашения № 01/17.

Список литературы

- [1] Лепешев А.А., Карпов И.В., Ушаков А.В. // ФТТ. 2017. Т. 59. Вып. 3. С. 428–432. DOI: 10.21883/ЖТФ.2019.02.47077.239-18 [Lepeshev A.A., Karpov I.V., Ushakov A.V. // Phys. Solid State. 2017. Vol. 59. N 3. P. 438–442. DOI: 10.1134/S1063783417030210]
- [2] Лепешев А.А., Баюков О.А., Рожкова Е.А., Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 2. С. 243–247. [Lepeshev A.A., Bayukov O.A., Rozhkova E.A., Karpov I.V., Ushakov A.V., Fedorov L.Yu. // Phys. Solid State. 2015. Vol. 57. N 2. P. 255–259. DOI: 10.1134/S1063783415020249]
- [3] Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A., Petrov M.I. // Vacuum. 2016. Vol. 133. P. 25–30. DOI: 10.1016/j.vacuum. 2016.08.007
- [4] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 105–109. [Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A. // Tech. Phys. 2016. Vol. 61. N 2. P. 260–264. DOI: 10.1134/S1063784216020262]
- [5] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 11. С. 2251–2253. [Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A. // Phys. Solid State. 2015. Vol. 57. N 11. P. 2320–2322. DOI: 10.1134/S1063783415110359]
- [6] Лепешев А.А., Рожкова Е.А., Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 12. С. 2406–2411. [Lepeshev A.A., Rozhkova E.A., Karpov I.V., Ushakov A.V., Fedorov L.Yu. // Phys. Solid State. 2013. Vol. 55. N 12. P. 2531–2536. DOI: 10.1134/S1063783413120202]
- [7] Lepeshev A.A., Karpov I.V., Ushakov A.V., Fedorov L.Yu., Shaikhadinov A.A. // Intern. J. Nanoscience. 2016. Vol. 15. P. 1550027. DOI: <http://dx.doi.org/10.1142/S0219581X15500271>
- [8] Кудинов В.В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977. 270 с.
- [9] Калита В.И., Комлев Д.Н. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: Лидер, 2008. 386 с.
- [10] Цветков Ю.В. // Наука в России. 2006. № 2. С. 4–9.
- [11] Барвинок В.А., Богданович В.И. // ФХОМ. 1981. Т. 4. С. 95.