

УДК 539.21:621.793

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИВІВ WC

*В. П. КОЛЕСНИК¹, О. М. ЧУГАЙ¹, Д. В. СЛЮСАР¹, О. С. КАЛАХАН²,
О. О. ВОЛОШИН¹, С. В. ОЛЕЙНИК¹, Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА³*

¹ Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського
"Харківський авіаційний інститут";

² Львівський національний аграрний університет;

³ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Розроблено технологію формування покриттів, яка базується на розпиленні багатьох катодів-мішеней з компонентів покриттів. Для апробації технології на підкладках з бронзи БрАЖ9-4 та корозійнотривкої сталі 12Х18Н10Т сформовано покритви WC завтовшки 4...9 мкм. Досліджено їх структуру, морфологію поверхні, а також неоднорідність електроопору системи покритв-підкладка в нормальному до її поверхні напрямку. Встановлено, що покритви володіють текстурою та містять наноблоки розміром 30 нм. Виявлено, що морфологія поверхні покриттів чутлива до умов їх формування.

Ключові слова: іонно-плазмова технологія, карбід вольфраму, іонно-плазмовий метод, мікроструктура, морфологія поверхні, неоднорідність електричних властивостей.

Вступ. Карбід вольфраму (WC) давно привертає увагу дослідників унікальними фізичними властивостями. На практиці особливе значення мають його високі твердість і зносотривкість [1–3]. Проте внаслідок комбінованого ковалентно-металево-іонного типу зв'язку атомів вольфраму та вуглецю [4] залежно від умов отримання виникають різні структурні модифікації WC [1], що ускладнює як вивчення його фізичних властивостей, так і практичне застосування. Для традиційних іонно-плазмових технологій формування шарів WC необхідно заздалегідь створити з нього катоди, що значно утруднює легування додатками, які поліпшують технічні характеристики таких шарів. Тому особливо зацікавлюють нові методи їх отримання на металевих підкладках.

У Національному аерокосмічному університеті ім. М. Є. Жуковського "ХАІ" розроблено та реалізовано технологію створення багатокомпонентних багатошарових покриттів шляхом розпилення великої кількості катодів-мішеней, виготовлених з окремих компонентів покритву [5]. Керуючи технологічними параметрами осадження покритву, можна задавати його склад [6], зокрема, і градієнтний.

Мета цього дослідження – апробувати вказану технологію, а також дослідити кристалічну структуру, морфологію та електрофізичні властивості покриттів WC.

Матеріали і методика. Покритви осаджували зі швидкістю 0,5 мкм/х на ділянки підкладок з бронзи БрАЖ9-4 та корозійнотривкої сталі 12Х18Н10Т розміром 10×40 мм, розпилюючи велику кількість катодів-мішеней, виготовлених з чистих вольфраму (ВА 99,95) та вуглецю (графіт спектроскопічний ОСЧ-73). Товщина покриттів 4...9 мкм. Морфологію їх поверхні вивчали з допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106 (Selmi, Суми), а структуру – рентгеновським дифрактометром ДРОН-2, застосовуючи $FeK_{\alpha 1}$ -випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 1,936042 \text{ \AA}$ ($U = 32 \text{ kV}$; $I = 12 \text{ mA}$). Для визначення типу кристалічної ґратки покриттів WC та оброблення рефлексів (200) і (400) під час визначення їх

мікроструктури користувались програмою Crystallographica Search-Match (CSM) [7]. Щоб вирахувати інструментальну компоненту півширини цих рефлексів, отримали два дифракційні рефлекси від зразків монокристалічного кремнію, вирізаних по площинах (110) і (331). Під час дослідження неоднорідності електроопору системи покривів WC-підкладка застосовували прилад LCR 819 (фірми Instec, Тайвань) разом з оригінальною виміральною коміркою [8]. При цьому локальність визначення електроопору становила 0,1 mm.

Результати та їх обговорення. Структурними дослідженнями виявили основний складник покривів – нестехіометричний карбід вольфраму WC_{1-x} , описаний у картотеці програми CSM під номером 20-1316 [7]. До того ж у найтовшому покриві (8,8 μm) переважальний напрям росту кристалітів (текстура) [100]. Одночасно з появою текстури послаблювався рефлекс випромінювання від площини (111), що характерно для покривів, осаджених на підкладку і з бронзи (рис. 1a, b), і зі сталі (аустеніту) (рис. 1c, d). Важливо, що в усіх випадках півширина рефлексів від покривів суттєво більша, ніж від матеріалу підкладки [9].

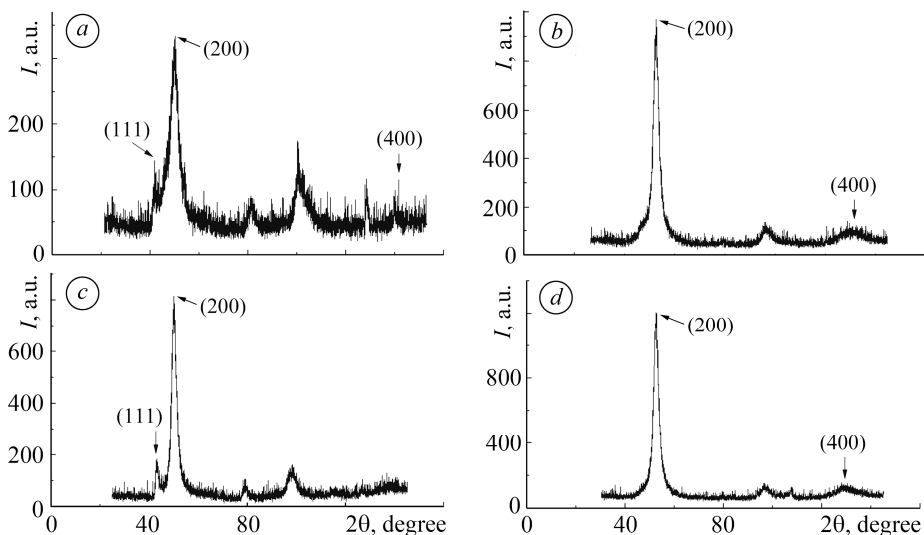


Рис. 1. Дифрактограми покривів WC завтовшки 4,7 (a, c) та 8,8 μm (b, d), осаджених на підкладки з бронзи (a, b) та сталі (c, d).

Fig. 1. Diffractograms of WC coatings 4.7 μm thick (a, c) and 8.8 μm (b, d) deposited on bronze (a, b) and steel (c, d) substrates.

Тому важливо дослідити мікроструктуру кристалітів у покриві, визначаючи характерний розмір блоків D , а також спотворення кристалічної ґратки ϵ . Для цього застосовували Williamson-Holl метод, який ґрунтується на отриманні для різних рефлексів такої залежності:

$$\beta = 1/D + 2\epsilon Q,$$

де β – півширина дифракційного рефлексу, nm^{-1} ; Q – параметр, що враховує кут дифракції, nm^{-1} .

Для проведення прямої, використовували дані для рефлексів (200) і (400). Встановили, що характерний розмір блоків ~ 30 nm, а спотворення ґратки 0,003. Отже, саме наноблоки спричиняють розширення рентгенівських рефлексів.

Суттєвою особливістю досліджених покривів є вплив на морфологію їх поверхні низки чинників: віддаленості вибраної ділянки від краю підкладки, властивості її матеріалу та шорсткості. Встановили, що шорсткість підкладки залежить від співвідношення коефіцієнтів розпилення її елементів та режиму іонного очищення. Очевидно, для вивчення морфології покривів WC потрібні додаткові

дослідження. Тому зосередимо увагу лише на впливі на морфологію покриття віддаленості ділянки від краю підкладки. В усіх ділянках виявили кристаліти різних розмірів (рис. 2), проте в центральній частині підкладки вони менші.

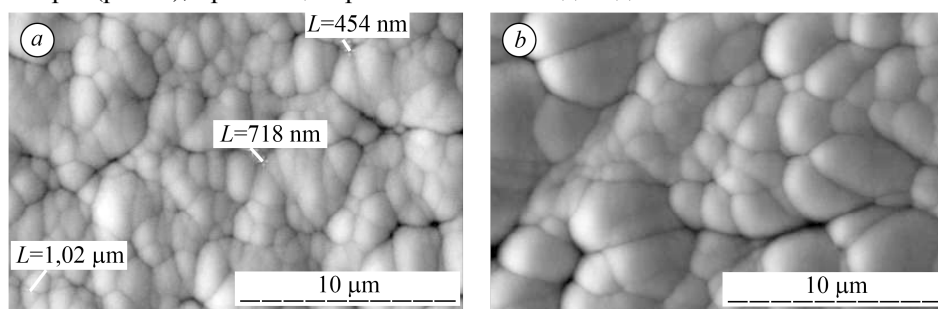


Рис. 2. Мікрофотографії типових ділянок поверхні покриттів WC, розміщених в центральній частині підкладки (а) та на її краю (b).

Fig. 2. Micrographs of typical surface areas of WC coatings located in the center of the area (a) and near its edge (b).

Електрофізичні властивості WC, отриманого у вигляді об'ємних зразків або шарів, вивчені недостатньо [1, 10, 11], хоча, безсумнівно, привертають увагу. Описаним вище методом виявили нерівномірний розподіл уздовж підкладки електроопору R у системі покриття WC–підкладка (рис. 3): параметр R різко змінюється в межах ділянок протяжністю 0,3...1,5 мм. При цьому, незалежно від матеріалу підкладки, довжина таких ділянок на два та більше порядки перевищує характерний розмір кристалітів у покриттях (рис. 2 і 3).

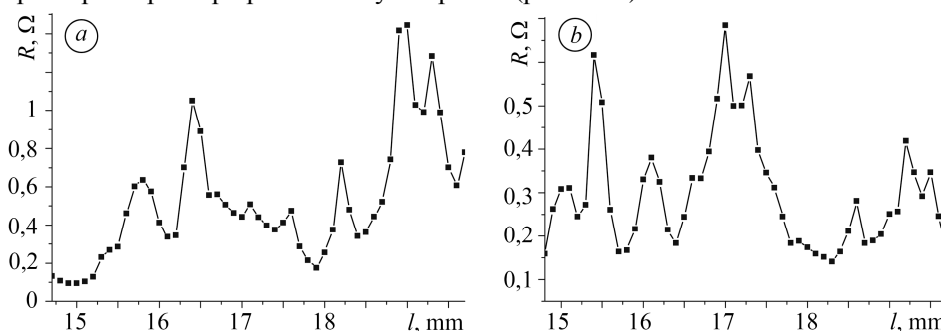


Рис. 3. Розподіл по довжині підкладки з бронзи (а) та сталі (b) електроопору у системі покриття WC–підкладка.

Fig. 3. Distribution along the length of the substrate of bronze (a) and steel (b) of the electric resistance in the system WC coating–substrate.

Для утворення дефектної структури, морфології поверхні, а також електрофізичних властивостей покриттів має, на наш погляд, важливе значення нерівноважний характер взаємодії іонно-плазмового потоку з підкладкою під час її попереднього очищення і формування покриття. Закономірності такої взаємодії, очевидно, визначають середня енергія іонів, щільність їх потоку поблизу підкладки, її температура тощо. Отже, текстура у покриттях WC [6] свідчить про суттєвий вплив параметрів іонно-плазмового потоку на умови їх формування. Неоднорідність електроопору системи покриття–підкладка потребує окремого дослідження. Особливо важливо з'ясувати тут роль модифікації приповерхневого шару підкладки під дією іонів з високою енергією.

ВИСНОВКИ

Апробована нова іонно-плазмова технологія отримання покриттів. На підкладках з різних сплавів розпиленням великої кількості катодів-мішеней з чистих

вольфраму та вуглецю, сформовано покриття карбиду вольфраму, які містять наноблоки з характерним розміром 30 nm і володіють текстурою, властивою товстим покриттям. Морфологія покриттів дуже чутлива до складу матеріалу підкладки, якості обробки її поверхні під час підготовки до нанесення покриття. Електроопір системи покриття–підкладка суттєво неоднорідний. Одержані дані можна пояснити суттєво нерівноважним характером взаємодії іонно-плазмового потоку з підкладкою і, як наслідок, значним впливом параметрів потоку на формування покриттів. Це розширює можливості керувати дефектною структурою, а отже, і фізичними властивостями WC, одержаних за такою технологією.

РЕЗЮМЕ. Разработана технология формирования покрытий, основанная на распылении множества катодов-мишеней из компонентов покрытий. Для апробации технологии на подложках из бронзы БрАЖ9-4 и коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т сформированы покрытия WC толщиной 4...9 мкм. Исследовано их структуру, морфологию поверхности, а также неоднородность электросопротивления системы покрытие–подложка в нормальном к ее поверхности направлении. Установлено, что покрытия обладают текстурой и содержат наноблоки размером 30 nm. Выявлено, что морфология поверхности покрытий чувствительна к условиям их формирования.

SUMMARY. The technology of formation of the coatings based on spraying of a variety of target cathodes made of pure tungsten and bronze is considered. To verify the technology on the БрАЖ9-4 bronze and 12Х18Н10Т steel substrates the WC coatings 4...9 μm thick were formed. The structure, morphology of the coatings surface and also the unevenness of electric resistance of the system coating–substrate in the direction normal to its surface are investigated. It is established that coatings contain nanoblocks of size 30 nm and have a texture. Surface morphology is sensitive to their formation conditions.

1. Чаплыгин Ф. И. Карбиды вольфрама. – 2011. – [Электронный ресурс] – режим доступа: URL: http://www.kamet.com.ua/attachments/article/74/kv_1_2_1.pdf.
2. Студент М. М., Похмурська Г. В., Задорожна Х. Р. Структура та зносотривкість покриттів VC–FeCr та VC–FeCrCo, отриманих надзвуковим газополуменим напиленням // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – **54**, № 1. – С. 31–37.
(Student M. M., Pokhmurs'ka H. V., Zadorozhna Kh. R. Structure and wear resistance of VC–FeCr and VC–FeCrCo coatings obtained by supersonic flame spraying // Materials Science. – 2018. – **54**, № 1. – С. 22–29.)
3. Високотемпературна корозія електродугових покриттів з порошкових дрітків на базі системи Fe–Cr–B–Al / М. Студент, Ю. Дзьоба, В. Гвоздецький, Г. Похмурська, В. Вілаге, Т. Грунд // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – **44**, № 5. – С. 93–97.
(High-temperature corrosion of electric-arc coatings sprayed from powder core wires based on the Fe–Cr–B–Al system / M. Student, Yu. Dzioba, V. Hvozdet's'kyi, H. Pokhmurs'ka, V. Wielage, T. Grund // Materials Science. – 2008. – **44**, № 5. – С. 693–699.)
4. Ремпель А. А. Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах // Успехи физ. наук. – 1996. – **166**, № 1. – С. 33–62.
5. Колесник В. В., Колесник В. П., Слюсарь Д. В. Нанесение многокомпонентных покрытий с управляемым составом по длине изделия // Сб. науч. тр. IX Междунар. симп. по радиационной плазмодинамике. – М.: НИЦ “Инженер”, 2012. – С. 233–238.
6. Соболев О. В. Механизм формирования фазово-структурного состояния конденсатов, полученных ионным распылением // Физ. инженерия поверхности. – 2008. – **6**, № 1–2. – С. 20–36.
7. Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match // J. Appl. Crystallography. – 1999. – **32**, № 2. – С. 379–380.
8. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. Физические величины: Справ. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
9. Compositional and dielectric inhomogeneities in melt-grown CdZnTe crystals / O. N. Chugai, S. L. Abashin, A. V. Gaidachuk, D. P. Zherybat'Ev, E. A. Zhuk, Y. A. Yatsyna, A. A. Poluboyarov, S. V. Sulima, and I. S. Terzin // Inorganic Mat. – 2015. – **51**, № 10. – С. 972–977.
10. Plasma synthesis of tungsten carbide nanopowder from ammonium paratungstate / T. Ryu, H. Y. Sohn, K. S. Hwang, and Z. Z. Fang // J. Amer. Ceram. Soc. – 2009. – **92**, № 3. – С. 655–660.
11. Santos A., Gonzalez C., and Ramirez Z. Y. Characterization of tungsten carbide coatings deposited on AISI 1020 steel / J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – **786**. – DOI: 10.1088/1742-6596/786/1/012011.

Одержано 05.11.2018