

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БОРА, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ МЕТОДОМ

А.А. Андронов¹⁾, Д.Б. Золотухин¹⁾, А.В. Тюньков¹⁾, Ю.Г. Юшков^{1), 2)}

¹⁾Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
пр. Ленина 40, Томск 634050, Россия,
artem.andronov.98@bk.ru, zolotukhinden@gmail.com, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru

²⁾Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия

Реализовано нанесение покрытий бора на поверхность титана марки VT1-0 методом электронно-лучевого испарения мишени из чистого (99.9 %) кристаллического бора при ионизации его паров в форвакуумном (5-15 Па) диапазоне давлений. Представлены результаты исследования характеристик этого процесса, измерены скорости нанесения покрытия на основе бора в объеме вакуумной камеры, определены оптимальные режимы нанесения покрытий. Представлены результаты исследования морфологии покрытия и элементный состав. Детально исследованы трибологические и прочностные характеристики полученных покрытий. Результаты могут быть полезны для широкого круга применений, в которых используются тонкие пленки или покрытия толщиной до 10 мкм на основе чистого бора на различных поверхностях.

Ключевые слова: диэлектрические покрытия; электронно-лучевое испарение; форвакуумная область давлений; пучковая плазма; защитные покрытия; синтез покрытий.

INVESTIGATION OF THE CHARACTERISTICS OF COATINGS BASED ON BORON SYNTHESIZED BY THE ELECTRON-BEAM METHOD

A.A. Andronov¹⁾, D.B. Zolotukhin¹⁾, A.V. Tyunkov¹⁾, Yu.G. Yushkov^{1), 2)}

¹⁾Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,
artem.andronov.98@bk.ru, zolotukhinden@gmail.com, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru

²⁾Institute of High Current Electronics SB RAS,
2/3 Akademicheskyy Ave., 634055 Tomsk, Russia

The deposition of boron coatings on the surface of VT1-0 titanium is realized by the method of electron-beam evaporation of a target from pure (99.9%) crystalline boron during ionization of its vapors in the fore-vacuum (5-15 Pa) pressure range. The results of studying the characteristics of this process are presented, the rates of deposition of a coating based on boron in the volume of a vacuum chamber are measured, and the optimal modes of deposition of coatings are determined. The results of the study of coating morphology and elemental composition are presented. The tribological and strength characteristics of the resulting coatings have been studied in detail. The results can be useful for a wide range of applications that use thin films, or coatings up to 10 μm thick, based on pure boron on various surfaces.

Keywords: dielectric coatings; electron beam evaporation; forevacuum pressure area; beam plasma; protective coatings; coating synthesis.

Введение

Внедрение новых технологических процессов в промышленность в ряде случаев тормозится отсутствием материалов, способных работать в экстремальных условиях. Поэтому поиск новых возможностей улучшения физико-механических свойств поверхности металлов является

актуальной задачей современного материаловедения. В настоящее время в современной технике все более широкое применение находят материалы, обладающие высокими поверхностными характеристиками, такими как твердость, коррозионная стойкость, износо- и жаростойкость, способные увеличить надежность и долго-

вечность деталей машин и механизмов [1]. Многими из перечисленных характеристик обладают покрытия на основе бора. Наряду с традиционным применением бора для легирования сталей [2], интерес к этому материалу связан с созданием твердых покрытий с применением технологии борирования - процесса диффузионного насыщения поверхности металлов и сплавов бором, приводящего к упрочнению поверхностных свойств этих материалов [3]. Конкуренцию этим методам в последние два десятилетия составляют относительно новые плазменные методы борирования, реализуемые в вакууме [4]. К плазменным методам относится и электронно-лучевое нанесение покрытий, однако до недавнего времени такие методы применялись в основном для распыления и осаждения тугоплавких металлов и сплавов, что обусловлено функционированием электронных источников в областях давлений, не превышающих 10^{-2} Па, ограниченных сохранением электрической прочности ускоряющего промежутка источника. Испарение материалов с низкой электропроводностью, к которым относится бор, было трудноосуществимо, поскольку при этих давлениях взаимодействие электронного пучка с поверхностью полупроводника и диэлектрика является малоэффективным вследствие накопления отрицательного заряда на поверхности распыляемой мишени, что в свою очередь приводит к отклонению и отражению электронного луча. Поэтому использование электронного пучка для испарения электрически непроводящих материалов, в том числе и бора, связано с необходимостью обеспечения условий для нейтрализации электронного заряда на поверхности мишени. Разработанные нами ранее форвакуумные источники электронов [5] функционируют при давлениях 1 - 100 Па, при этом в области транспортировки пучка обеспечивается образование плотной плазмы концентрацией $10^{10} - 10^{12}$ см⁻³. Поток ионов этой плазмы обеспечивает нейтрализацию электронного заряда на

поверхности мишени и открывает возможность электронно-лучевого испарения непроводящих материалов для последующего нанесения покрытий на поверхность.

Описание эксперимента

Форвакуумный плазменный источник электронов [6] размещался на вакуумной камере объемом 0.04 м³. Расстояние от области генерации плазмы до испаряемой мишени составляло 50 см. Электронный пучок фокусировался магнитным полем фокусирующей системы до диаметра 3 мм. В диапазоне давлений 5-10 Па в атмосфере гелия при ускоряющем напряжении 10 кВ максимальный ток пучка составлял 1 А, максимальная плотность мощности пучка на испаряемой мишени достигала 30 кВт/см². Мишени для испарения были выполнены из кристаллического бора, спеченные в цилиндрические формы длиной 5 мм и диаметром 5 мм. Эксперименты по нанесению покрытий проходили следующим образом: низкоинтенсивный расфокусированный пучок с током 100 мА и 5 кВ прогревал образец, на который подавалось постоянное отрицательное смещение (-300 В) от отдельного блока питания, ионная очистка занимала 1 мин. Далее, электронный пучок фокусировался на мишени, нагревал и испарял ее, в это время на образец, выполненный из титана толщиной 3 мм и диаметром 25 мм, подавалось биполярное смещение частотой 10 кГц, напряжением 1 кВ. Образец, закрепленный на специальном манипуляторе, подавался в область испарения на расстоянии 10 мм, пары испаренного материала осаждались на образец в течении 1 мин, таким образом формируя покрытие.

Результаты и их обсуждение

Результаты эксперимента по исследованию скорости нанесения покрытий в зависимости от плотности мощности электронного пучка представлены на рис. 1. Зависимости получена при давлении гелия 5 Па, диаметре пучка 3 мм,

времени нанесения покрытий 1 мин. Как видно из зависимости, скорость нанесения покрытия для кристаллического бора достигает 4000 нм/мин, однако, при этом режиме на поверхности покрытия обнаруживаются дефекты, вызванные взрывным вскипанием поверхности мишени. Максимальная эффективная скорость нанесения покрытия составляет 1200 нм/мин при 18 кВт/см², в таком режиме удается получать однородное покрытие (рис. 2).

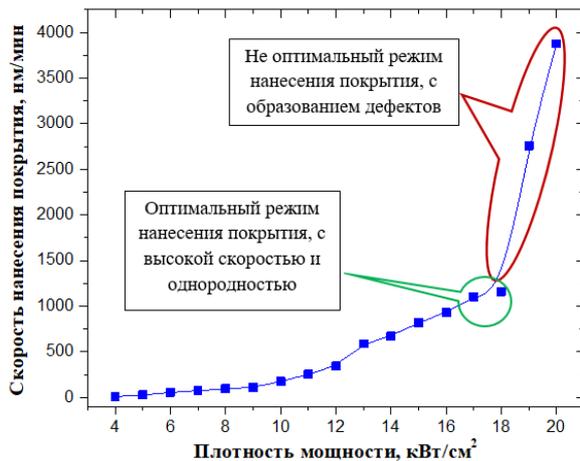


Рис. 1. Скорость нанесения покрытия от плотности мощности электронного пучка

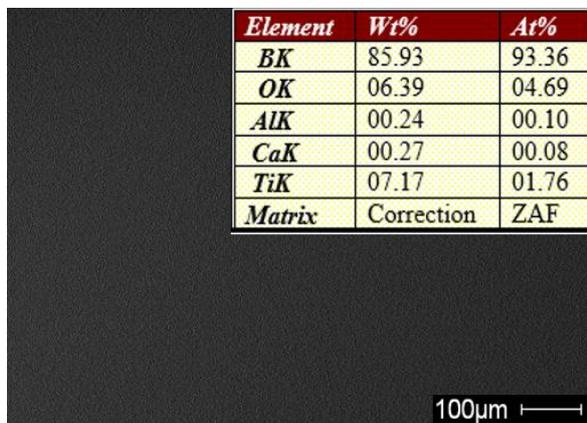


Рис. 2. Фотография полученных покрытий и элементный состав

Типичная микрофотография полученных покрытий и их элементный состав представлены на рис. 2 (результаты получены с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S3400N, оснащенного приставкой энергодисперсионного микроанализа BrukerX'Flash 5010). Как видно из микрофотографии, покрытия выглядят

достаточно однородными, дефектов на поверхности не наблюдается. Следует отметить, что состав покрытий при испарении материалов близок к стехиометрическому, а количество примесей ничтожно мало.

Как видно из таблицы 1, модуль упругости полученных покрытий (E), который характеризует степень жесткости материала или способность материала упруго деформироваться при приложении к нему силы, для покрытий на основе бора достигает 97.7 ГПа, при микротвердости (H) 11.28 ГПа.

Таблица 1. Результаты трибологических исследований покрытия на основе бора

H, ГПа	11.28
E, ГПа	97.7
H/E	0.12
H ³ /E ² , ГПа	0.15
μ	0.6
η, мм ³ /Нм	8.9·10 ⁻⁶
R _a , мкм	0.057

Известно [7], что величина H/E характеризует способность материала к изменению его размеров и формы в процессе деформации и может служить качественной сравнительной характеристикой сопротивления материалов деформированию при механическом нагружении, т.е. отражает его структурное состояние. Анализ зависимостей H/E для различных материалов показал [8], что покрытия могут быть собраны в группу в соответствии со своим структурным состоянием. Так, к первой группе относятся кристаллические материалы с отношением H/E < 0.04, ко второй группе с отношением H/E 0.05–0.09 – мелкокристаллические материалы, подвергнутые высоким степеням деформации, а третью группу представляют материалы в аморфном и нанокристаллическом состояниях с отношением H/E > 0.1.

Высокое значение данного показателя часто является показателем хорошей износостойкости покрытия. Полученные покрытия обладают высоким коэффициентом Н/Е, при этом модуль упругости пленки (Н) близок к модулю упругости титана (112 ГПа), что может обеспечить данному виду покрытия высокие эксплуатационные показатели. Данные рассуждения частично подтверждаются трибологическими исследованиями, проводимыми при комнатной температуре с использованием трибометра Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester. Исследования показали (таблица 1), что значение износа (η) для покрытия бора достигает $8.9 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм, при коэффициенте трения (μ) 0.15, и средней шероховатости (R_a) покрытия 0.057 мкм.

Заключение

В результате экспериментальных исследований были подобраны оптимальные условия синтеза покрытий на основе бора, показано, что в форвакуумном диапазоне давлений скорость нанесения однородных покрытий с толщиной до 10 мкм обеспечивается при плотности мощности электронного пучка на мишень до 20 кВт/см². Таким образом можно получать покрытия с высоким содержанием бора (более 90%), обладающих хорошими прочностными и трибологическими характеристиками. Такие покрытия можно применять в изделиях, функционирующих в условиях абразивного и ударного износа. Дальнейшее увеличение твердости и, тем более, модуля упругости покрытия (отклонение от значения модуля упругости подложки)

может быть нецелесообразным ввиду значительного уменьшения эксплуатационных свойств покрытия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00381, <https://rscf.ru/project/22-29-00381/>.

Библиографические ссылки

1. Sigolo E., Soyama J., Zepon G., Kiminami C.S., Botta W.J., Bolfarini C. Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by Plasma Transferred. *Arc. Surf. Coating. Technol.* 2016; 302: 255-264.
2. Lee H.W., Kim Y.H., Lee S.H., Lee S.K., Lee K.H., Park J.U., Sung J.H. Effect of boron contents on weldability in high strength steel. *J. Mech. Sci. Technol.* 2007; 21: 771-777.
3. Hemmati I., Oceli'k V., De Hosson J.ThM. Dilution effects in laser cladding of Ni-Cr-B-Si-C hard facing alloys. *Mater. Lett.* 2012; 84: 69-72.
4. Yushkov Yu.G., Oks E.M., Tyunkov A.V., Corbella C., Zolotukhin D.B. Deposition of boron-containing coatings by electron-beam evaporation of boron-containing targets. *Ceram. Int.* 2020; 46(4): 4519-4525.
5. Золотухин Д.Б., Тюньков А.В., Юшков Ю.Г. Распределение потенциала по поверхности борсодержащей непроводящей мишени при облучении электронным пучком в форвакууме. *Прикладная физика* 2017; (6): 39-43.
6. Yushkov Y.G., Zolotukhin D.B., Oks E.M., Tyunkov A.V. Different stages of electron-beam evaporation of ceramic target in medium vacuum. 2020; 127(11): 113303.
7. Yang-Tse Cheng and Che-Min Cheng. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation. *Applied Physics Letters* 1998; 73(5): 614-618.
8. Шулаев В.М. [и др.]. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов. *Физическая инженерия поверхности* 2007; 5(1-2): 94-97.