

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20. № 1. С. 17–22
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2023; 20(1): 17–22

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 533.9:539.4.015.2

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.002

ПОЛУЧЕНИЕ БОРИДОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ С ГОРЯЧИМ АНОДОМ

Юрий Федорович Иванов^{1†}, Владимир Викторович Шугуров²,
Елизавета Алексеевна Петрикова³, Олег Сергеевич Толкачев⁴

^{1, 2, 3, 4} Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия

¹ yufi55@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>

² shugurov@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6148-9442>

³ petrikova@opec.hcei.tsc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1959-1459>

⁴ ole.ts@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7816-9920>

Аннотация. Формирование покрытий является одним из активно используемых в различных областях промышленности методов расширения спектра применения изделий различного назначения, что свидетельствует об актуальности данного направления. Целью настоящей работы является исследование вакуумного ионно-плазменного метода получения покрытий на основе боридов металлов в системе с горячим анодом, анализ их структуры, фазового состава, твердости и износостойкости. Покрытия формировали на поверхности образцов нержавеющей стали на установке «КОМПЛЕКС» (Институт сильноточной электроники СО РАН). В используемом в работе методе испарение бора происходит в несамостоятельном разряде с накаливаемым и полым катодом и теплоизолированным анодом-тиглем; металлы испаряются с помощью вакуумно-дугового испарителя. В результате выполненных исследований подобраны оптимальные режимы нанесения покрытий, измерены скорости их осаждения. Покрытия толщиной 1 мкм были получены при одновременном осаждении металла и бора с ассистированием аргоновой плазмой. В качестве металла использовали титан, цирконий и хром. Показано, что покрытия являются многослойными, сформированы чередующимися слоями бора (толщина слоев (2,0-7,0) нм), находящегося в аморфном состоянии, и слоями из нанокристаллических частиц боридов металла (толщина слоев (2,0-2,5) нм). Установлено, что микротвердость многослойного покрытия зависит от типа металла и достигает максимальных значений (50,9 ГПа; стандартное отклонение 7,9 ГПа) для системы Ti-B. Модуль Юнга покрытия для этой системы, полученный при определении твердости, 360 ГПа.

Ключевые слова: бориды, тугоплавкие металлы, вакуумный ионно-плазменный метод, многослойные покрытия, дефектная субструктура, фазовый состав, твердость, износостойкость.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/>.

Для цитирования: Иванов Ю.Ф., Шугуров В.В., Петрикова Е.А., Толкачев О.С. Получение боридов металлов в системе с горячим анодом // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 17–22. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.002.

Original article

PRODUCTION OF METAL BORIDES IN A HEATED ANODE SYSTEM

Yurii F. Ivanov^{1†}, Vladimir V. Shugurov², Elizaveta A. Petrikova³, Oleg S. Tolkachev⁴

^{1, 2, 3, 4} Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademicheskyy Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia

¹ yufi55@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>

² shugurov@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6148-9442>

³ petrikova@opec.hcei.tsc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1959-1459>

⁴ ole.ts@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7816-9920>

Abstract. The formation of coatings is one of the methods actively used in various fields of industry to expand the range of applications for products for various purposes, which indicates the relevance of this direction. The purpose of this work is to study the vacuum ion-plasma method for obtaining coatings based on metal borides in a system with a heated anode, to analyze their structure, phase composition, hardness, and wear resistance. Coatings were formed on the surface of stainless steel specimens using a «COMPLEX» setup (Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences). Boron evaporation occurs in a non-self-sustained discharge with a thermionic and hollow cathode and a heat-insulated crucible anode in the method used in this work; metals are evaporated using a vacuum-arc evaporator. The optimal modes of coating deposition were selected, and their deposition rates were measured as a result of the performed studies. Coatings with a 1 μm thickness were obtained by simultaneous deposition of metal and boron with the assistance of argon plasma. Titanium, zirconium and chromium were used as the metal. It is shown that the coatings are multilayer, formed by alternating layers of boron (layer thickness (2.0-7.0) nm), which is in the amorphous state, and layers of nanocrystalline particles of metal boride (layer thickness (2.0-2.5) nm). It was found that the microhardness of the multilayer coating depends on the type of metal and reaches the maximum values (50.9 GPa; standard deviation 7.9 GPa) for the Ti-B system. The Young's modulus of the coating for this system, obtained from hardness testing, is 360 GPa.

Keywords: borides, refractory metals, vacuum ion-plasma method, multilayer coatings, defective substructure, phase composition, hardness, wear resistance.

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation (Grant Number 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/>).

For citation: Ivanov, Yu. F., Shugurov, V. V., Petrikova, E. A. & Tolkachev, O. S. (2023). Production of metal borides in a heated anode system. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 17–22. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.002.

Введение

Создание на поверхности деталей машин и механизмов борсодержащих слоёв и покрытий является одним из наиболее эффективных способов повышения их твёрдости, коррозионной стойкости и износостойкости, в том числе, в условиях повышенных температур [1]. Наиболее распространёнными, в плане промышленного применения, методиками борирования являются насыщение бором в газообразной, жидкой и твердой средах [1]. Реже насыщение бором производится непосредственно при отливке деталей [2]. На стадии развития находятся методы термоциклического борирования [3], электронно-лучевого борирования [4] и борирования с использованием лучей лазера [5]. Часто данные методы являются экологически вредными и, иногда, взрывоопасными. Использование ионно-плазменных методов обработки поверхности позволяет решить большинство этих проблем и дает возможность реализовывать высокоэффективные, экологически чистые процессы упрочнения поверхности деталей машин и механизмов [6].

Материал и методики исследования

Обработка производилась на установке КОМПЛЕКС [7], разработанной и созданной в Институте сильноточной электроники СО РАН и входящий в перечень уникальных электрофи-

зических установок России (в составе комплекса УНИКУУМ, <http://ckp-rf.ru/usu/434216/>).

Основой системы является плазменный источник с накаливаемым катодом ПИНК и дуговой испаритель ДИ80 [8]. В качестве анода разряда ПИНКа используется не вакуумная камера, а графитовый тигель с порошком бора. Из-за малых размеров анода, функционирование несамостоятельного газового разряда ПИНКа затрудняется, в результате чего появляется положительное анодное падение, ускоряющее плазменные электроны на анод. Это приводит к интенсивному разогреву анода. С повышением температуры повышается проводимость бора и снижается проводимость графита. При достижении температуры порядка (873-973) К происходит переключение тока разряда на поверхность порошка бора, что приводит к его интенсивному разогреву и испарению.

Для испарения порошка бора был разработан специальный анодный узел для плазмогенератора ПИНК. На водоохлаждаемом вводе был установлен графитовый анод-тигель, боковая поверхность которого была закрыта графитовым экраном. В тигель укладывалась навеска порошка бора. На рисунке 1 представлена конструкция водоохлаждаемого анодного узла и его внешний вид. Схема эксперимента по нанесению плёнок боридов титана, хрома и циркония представлена на рис.2.

На боковой фланец вакуумной камеры 9 (рис.2) был установлен дуговой испаритель ДИ80 8 для осаждения плёнок титана, хрома и циркония. Направление магнитных полей в катушках дугового испарителя 8 и плазмодгенератора «ПИНК» 5 было выбрано таким образом, чтобы плазменный поток от дугового испарителя 8 поворачивал в сторону обрабатываемых образцов. Ввод горячего анода был модернизирован путём установки экрана, препятствующего попаданию металла от дугового испарителя на горячий анод. Образцы закреплялись на оснастке 7, температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой 6.

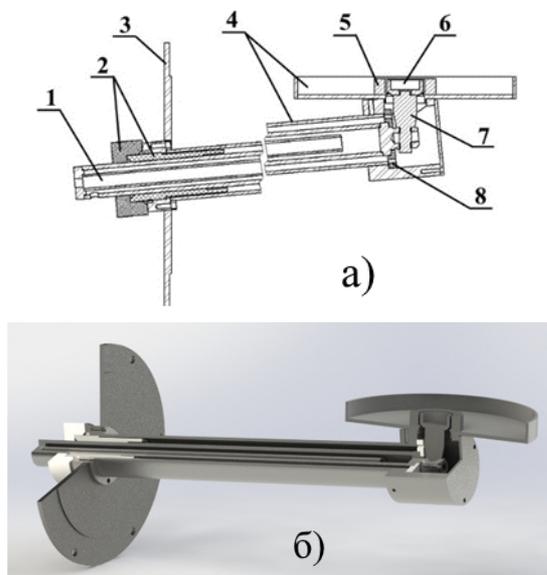


Рис.1. Анодный ввод для испарения бора. а) конструкция. 1 – водоохлаждаемый ввод, 2 – изоляторы ввода, 3 – фланец, 4 – экраны из нержавеющей стали, 5 – экран из графита, 6 – тигель для спекания бора, 7 – графитовый держатель тигля, 8 – керамический изолятор. б) внешний вид

Fig.1. Anode inlet for boron evaporation. a) construction. 1 – water-cooled inlet, 2 – inlet insulators, 3 – flange, 4 – stainless steel screens, 5 – graphite screen, 6 – boron sintering crucible, 7 – graphite crucible holder, 8 – ceramic insulator. b) appearance

Были подобраны оптимальные режимы нанесения плёнок металлов и бора и измерены скорости осаждения. При токе разряда плазмодгенератора «ПИНК», равном 20 А, скорость нанесения плёнки бора составила 1,1 мкм/ч. Скорость нанесения плёнки хрома составила 0,8 мкм/ч, титана – 1,2 мкм/ч, а циркония – 1,3 мкм/ч. Образцы размещались между полым катодом плазмодгенератора «ПИНК» и горячим анодом и закреплялись на вращающейся оснастке. Во всех случаях ток разряда дугового испарителя составлял 50 А, напряжение смещения при осаждении плёнок составляло -35 В, коэффициент заполнения 75 %, частота смещения 50 кГц, давление аргона – 0,3 Па, ток накала плазмодгенератора «ПИНК» 145 А. Плёнки на основе боридов титана, хрома и циркония были получены при одновременном осаждении соответствующего металла и бора и плазменном асистировании аргоновой плазмой. Толщина плёнок составляла 1 мкм. Время напыления плёнок Ti+V составило 26 мин, Cr+V – 31,5 мин, Zr+V – 25 мин. Температура при напылении составляла (723-773) К.

парителя составлял 50 А, напряжение смещения при осаждении плёнок составляло -35 В, коэффициент заполнения 75 %, частота смещения 50 кГц, давление аргона – 0,3 Па, ток накала плазмодгенератора «ПИНК» 145 А. Плёнки на основе боридов титана, хрома и циркония были получены при одновременном осаждении соответствующего металла и бора и плазменном асистировании аргоновой плазмой. Толщина плёнок составляла 1 мкм. Время напыления плёнок Ti+V составило 26 мин, Cr+V – 31,5 мин, Zr+V – 25 мин. Температура при напылении составляла (723-773) К.

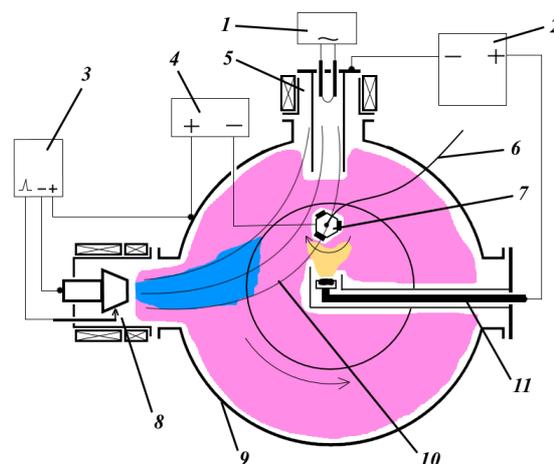


Рис.2. Схема нанесения плёнок боридов металлов. 1 – блок питания накала плазмодгенератора «ПИНК», 2 – блок питания разряда «ПИНК», 3 – блок питания дугового испарителя металлов, 4 – блок электрического смещения, 5 – плазмодгенератор «ПИНК», 6 – термопара, 7 – оснастка с образцами, 8 – дуговой испаритель металлов, 9 – вакуумная камера, 10 – линии магнитного поля, 11 – ввод горячего анода

Fig.2. Metal boride films deposition scheme. 1 – power supply unit for the filament of the «PINK» plasma generator, 2 – power supply unit for the «PINK» discharge, 3 – power supply unit for the metal arc evaporator, 4 – electric displacement unit, 5 – «PINK» plasma generator, 6 – thermocouple, 7 – equipment with specimens, 8 – metal arc evaporator, 9 – vacuum chamber, 10 – magnetic field lines, 11 – heated anode inlet

Результаты и их обсуждение

Основные результаты исследований были получены при изучении структуры и свойств (механических и трибологических) боридных покрытий, сформированных на образцах стали, прошедших комплексную обработку, сочетающую облучение импульсным электронным пучком и последующее нанесение плёнок боридов.

В результате механических испытаний установлено, что наибольшее значение микротвердости (нагрузка на индентор 0,5 Н) наблюдается у покрытия, формируемого при напылении из плазмы, содержащей ионы титана и бора, а именно, 14,5 ГПа (стандартное отклонение 4,7 ГПа). Покрытия, сформированные при напылении из плазмы, содержащей ионы циркония и бора, имеют микротвердость 2,8 ГПа (стандартное отклонение 0,16 ГПа); микротвердость покрытий, формируемых при напылении из плазмы, содержащей ионы хрома и бора, 3,1 ГПа (стандартное отклонение 0,48 ГПа). Используя нанотестер DУН-211S, была определена твердость и модуль Юнга твердых покрытий, сформированных на стали 12Х18Н10Т при малых (10 мН) нагрузках на индентор. Установлено, что наибольшими значениями твердости обладают покрытия, формируемые при напылении из плазмы, содержащей ионы титана и бора, а именно, 50,9 ГПа (стандартное отклонение 7,9 ГПа). Модуль Юнга таких покрытий 360 ГПа. Характеристики твердых покрытий состава Zr-B 4,4 ГПа (стандартное отклонение 1,1 ГПа), 170 ГПа; твердых покрытий состава Cr-B 29,0 ГПа (стандартное отклонение 4,1 ГПа), 200 ГПа.

Определен параметр износа (величина, обратно пропорциональная износостойкости) образцов стали 12Х18Н10Т с напыленными твердыми покрытиями. Установлено, что для стали с покрытием состава Ti-B параметр износа $k = 9,5 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м; коэффициент трения 0,8. Для стали с покрытием состава Cr-B параметр износа $k = 11,8 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м; коэффициент трения 0,8; для стали с покрытием состава Zr-B параметр износа $k = 10,8 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м; коэффициент трения 0,79. Таким образом, наиболее высокие показатели по износостойкости выявлены в случае напыления на поверхность образцов стали 12Х18Н10Т покрытий состава Ti-B.

Результаты, полученные при исследовании элементного состава покрытий, показали, что относительное содержание в покрытиях атомов бора значительно превосходит содержание атомов металлов.

Детальное исследование структуры и фазового состава напыленных на сталь покрытий осуществляли методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии фольг, приготовленных из пластинок, вырезанных перпендикулярно поверхности модифицирования. На рис.3 приведено характерное изображение структуры покрытия системы Cr-B.

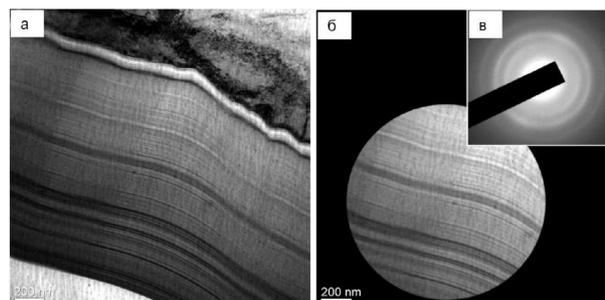


Рис.3. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Cr-B, сформированного на стали 12Х18Н10Т. На (б) указана область покрытия, с которой получена микроэлектроннограмма (в)

Fig.3. Electron microscopic image of the Cr-B coating structure formed on the AISI 304 steel (b) indicates the coverage area from what the microelectron diffraction pattern (c) was obtained

Отчетливо видно, что покрытие является многослойным. Анализ микроэлектроннограмм позволяет заключить, что слои, имеющие темный контраст, являются боридами хрома; слои, их разделяющие, сформированы бором в аморфном состоянии (рис.4). Толщина слоев боридов хрома изменяется в пределах (2,0-2,5) нм, толщина прослоек бора изменяется в пределах (2,0-7,0) нм.

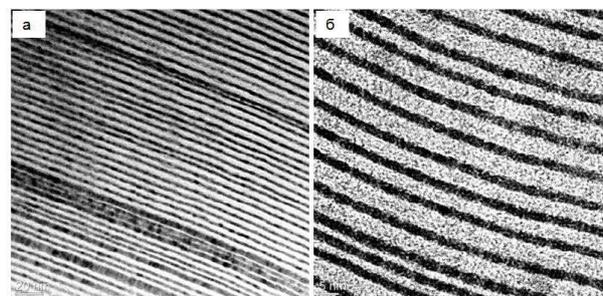


Рис.4. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Cr-B, сформированного на стали 12Х18Н10Т; а, б – светлые поля

Fig.4. Electron microscopic image of the Cr-B coating structure formed on AISI 304 steel; a, b – light fields

На рис.5 и рис.6 приведены характерные изображения структуры покрытия системы Ti-B.

На рис.5б показана область покрытия, с которой получена микроэлектроннограмма (в). На микроэлектроннограмме присутствуют кольца, соответствующие аморфному состоянию вещества и точечные рефлексы, соответствующие фазе TiB. Отчетливо видно, что покрытие также является многослойным аморфнокристаллическим. Анализ микроэлектронно-

грамм позволяет заключить, что слои, имеющие темный контраст, являются боридами титана; слои, их разделяющие, сформированы бором в аморфном состоянии. Толщина слоев боридов титана изменяется в пределах (1,5-2,0) нм, толщина прослоек бора изменяется в пределах (12-15) нм (рис.6).

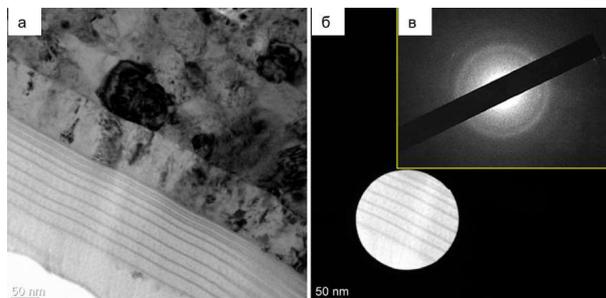


Рис.5. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Ti-B, сформированного на стали 12X18H10T; а, б – светлые поля; в – микроэлектронограмма

Fig.5. Electron microscopic image of the Ti-B coating structure formed on the AISI 304 steel; a, b – light fields; c – microelectron diffraction pattern

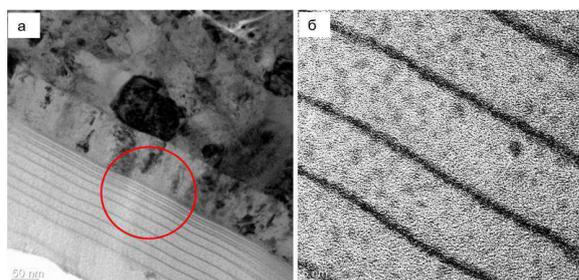


Рис.6. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Ti-B, сформированного на стали 12X18H10T; а, б – светлые поля. На (а) выделен участок покрытия, увеличенное изображение которого приведено на (б)

Fig.6. Electron microscopic image of the Ti-B coating structure formed on the AISI 304 steel; a, b – light fields. In (a), a section of the coating is highlighted, a magnified image of what is shown in (b)

На рис.7 приведены характерные изображения структуры покрытия системы Zr-B.

Отчетливо видно, что покрытие также является многослойным аморфно-кристаллическим. Анализ микроэлектронограмм и использование темнопольных изображений позволяет заключить, что слои, имеющие темный контраст, являются боридами циркония; слои, их разделяющие, сформированы бором в аморфном состоянии. Толщина слоев боридов циркония изменяется в пределах

(2-2,5) нм, толщина прослоек бора изменяется в пределах (6-8) нм.

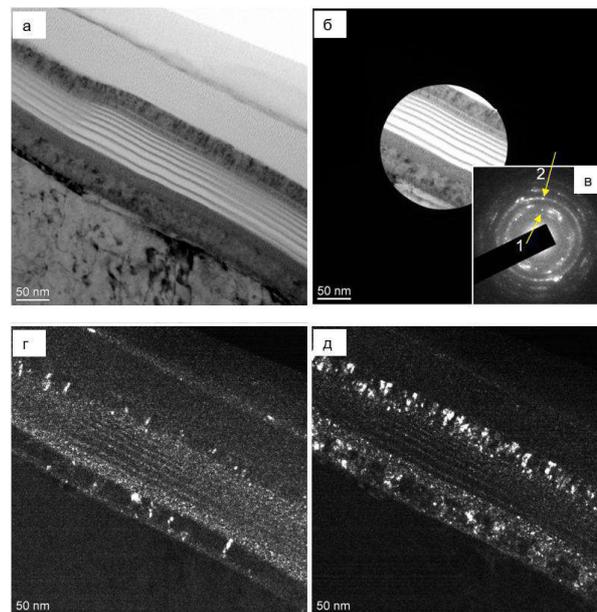


Рис.7. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Zr-B, сформированного на стали 12X18H10T; а, б – светлые поля; в – микроэлектронограмма; г, д – темные поля, полученные в рефлексах $[111]\gamma\text{-Fe} + [111]\text{Zr}_2\text{B}$ (рефлекс №1 на (б)) и $[111]\gamma\text{-Fe} + [111]\text{FeB} + [101]\text{ZrB}_2$ (рефлекс №2 на (б))

Fig.7. Electron microscopic image of the Zr-B coating structure formed on AISI 304 steel; a, b – light fields; c – microelectron diffraction pattern; d, e – dark fields obtained in reflections $[111]\gamma\text{-Fe} + [111]\text{Zr}_2\text{B}$ (reflection No.1 on (b)) and $[111]\gamma\text{-Fe} + [111]\text{FeB} + [101]\text{ZrB}_2$ (reflex No.2 on (b))

Выводы

Разработан новый метод нанесения покрытия на основе боридов металлов, включающий в себя испарение бора на горячем аноде несамостоятельного разряда с накаливаемым и полым катодом, и вакуумно-дуговое испарение металлов. Полученные покрытия имеют многослойную наноразмерную структуру, сформированную чередующимися слоями боридов металлов и аморфного бора. Показано, что полученные покрытия обладают высокой твердостью и износостойкостью.

Список литературы

1. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. М.: Металлургия, 1978. 240 с.
2. Wang X. The formation of AlB_2 in an Al-B master alloy // J. Alloys and Compounds. 2005. 403. P. 283–287.

3. Гурьев А.М., Козлов Э.В., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. Физические основы термодинамического борирования. Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2000. 216 с.

4. Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н., Халтанова В.М. Особенности электронно-лучевого борирования низкоуглеродистых сталей в вакууме // Вестник Бурятского государственного университета. 2011. № 3. С. 195–199.

5. Kulka M., Pertek P. Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting // Applied Surface Science. 2003. V. 214. P. 278–288.

6. Koval N.N., Ivanov Yu.F., Lopatin I.V., Akhmadeev Yu.H., Shugurov V.V., Krysina O.V., Denisov V.V. Generation of low-temperature gas discharge plasma in large vacuum volumes for plasma chemical processes // Russian Journal of General Chemistry. 2015. V. 85, N 5. P. 1326–1338.

7. Devyatkov V.N., Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering // Vacuum. 2017. V. 143. P. 464–472.

8. Крысина О.В., Коваль Н.Н., Лопатин И.В., Шугуров В.В. Генерация низкотемпературной плазмы дуговых разрядов низкого давления для синтеза износостойких нитридных покрытий // Известия ВУЗов. Физика. 2014. Т. 57, № 11/3. P. 88–92.

Информация об авторах

Ю. Ф. Иванов – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института Сильноточной электроники СО РАН.

В. В. Шугуров – научный сотрудник Института Сильноточной электроники СО РАН.

Е. А. Петрикова – младший научный сотрудник Института Сильноточной электроники СО РАН.

О. С. Толкачев – младший научный сотрудник Института Сильноточной электроники СО РАН.

References

1. Voroshnin, L. G. & Lyakhovich, L. S. (1978). Steel boriding. M.: Metallurgy. P. 240. (In Russ.).

2. Wang, X. (2005). The formation of AlB_2 in an Al–B master alloy. *J. Alloys and Compounds*, 403, 283–287.

3. Guryev, A. M., Kozlov, E. V., Ignatenko, L. N. & Popova, N. A. (2000). Physical basis of thermocyclic boriding. Barnaul: Publishing House of AltGU. P. 216. (In Russ.).

4. Dasheev, D. E., Smirnyagina, N. N. & Khaltanova, V. M. (2011). Features of electron-beam boriding of low-carbon steels in vacuum. *Bulletin of the Buryat State University*, 3, 195–199. (In Russ.).

5. Kulka, M. & Pertek, P. (2003). *Applied Surface Science*, (214), 278–288.

6. Koval, N. N., Ivanov, Yu. F., Lopatin, I. V., Akhmadeev, Yu. H., Shugurov, V. V., Krysina, O. V. & Denisov, V. V. (2015). Generation of low-temperature gas discharge plasma in large vacuum volumes for plasma chemical processes. *Russian Journal of General Chemistry*, 5(85), 1326–1338.

7. Devyatkov, V. N., Ivanov, Yu. F., Krysina, O. V., Koval, N. N., Petrikova, E. A. & Shugurov, V. V. (2017). Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering. *Vacuum*, (143), 464–472.

8. Krysina, O. V., Koval, N. N., Lopatin, I. V. & Shugurov, V. V. (2014). Generation of low-temperature low-pressure arc discharge plasma for the synthesis of wear-resistant nitride coatings. *Izvestija VUZov Fizika*, 11/3(57), 88–92. (In Russ.).

Information about the authors

Yu. F. Ivanov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Institute of High Current Electronics SB RAS.

V. V. Shugurov – Researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

E. A. Petrikova – Junior Researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

O. S. Tolkachev – Junior Researcher, Institute of High-Current Electronics SB RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена после рецензирования 24.01.2023; принята к публикации 07.02.2023.

The article was received by the editorial board on 10 Jan. 23; approved after reviewing 24 Jan. 23; accepted for publication 07 Feb. 23.