

УДК 537.533.9

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-5-91-96

EDN: LVNRRT

PACS: 52.50.Dg



## Электронно-лучевое осаждение покрытий из циркониевой керамики форвакуумным плазменным источником электронов

А. А. Андронов, Д. Б. Золотухин, А. Ю. Назаров, Е. М. Окс, К. Н. Рамазанов,  
А. В. Тюньков, Ю. Г. Юшков

*Представлены результаты эксперимента по электронно-лучевому осаждению керамических покрытий оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия с использованием форвакуумного плазменного источника электронов. Методом растровой электронной микроскопии получены данные о морфологии и элементном анализе поверхности покрытий. Структурно-фазовый состав образцов выявил наличие кристаллической структуры синтезированных покрытий с содержанием моноклинной и тетрагональной фаз. Методом Оливера-Фарра получены значения твердости и модуля упругости покрытий.*

*Ключевые слова:* керамические покрытия, форвакуумные плазменные источники электронов, пучковая плазма.

### Введение

Керамические покрытия находят широкое применение во многих современных технологических отраслях: строительной инженерии, электронике, оптоэлектронике, магнитоэлектронике, электрохимии и связанных с

энергетикой технологиях [1]. Особое место среди них занимают покрытия на основе циркониевой керамики. Покрытия на основе этого оксида обладают уникальным сочетанием свойств: низкой теплопроводностью, стабильно высоким коэффициентом теплового расширения и прочностными механическими свойствами [2]. Они обладают твердостью до 10 ГПа, температурной и коррозионной стойкостью, а также высокими диэлектрическими свойствами [3]. Одним из основных применений покрытий на основе диоксида циркония являются термоборьерные покрытия [4]. Термоборьерные покрытия эффективны для тепловой защиты лопаток и других элементов горячей секции газотурбинных двигателей (ГТД), что обеспечивает снижения их эрозийного износа и коррозии [5].

В зависимости от области применения покрытия  $ZrO_2$ , могут быть получены плазменным напылением [6], металлоорганическим химическим осаждением из паровой фазы [7] и золь-гель [8] методами. К недостаткам этих методов, следует отнести высокую стоимость оборудования, сложность технологического процесса, а также относительно низкую прочность соединения на границе раздела фаз.

Андронов Артем Андреевич<sup>1</sup>, м.н.с.

E-mail: artem.andronov.98@bk.ru

Золотухин Денис Борисович<sup>1</sup>, с.н.с., д.ф.-м.н.

Назаров Алмаз Юмирович<sup>2</sup>, н.с., к.т.н.

Окс Ефим Михайлович<sup>1</sup>, зав. лаб., зав. кафедрой, профессор, д.т.н.

Рамазанов Камиль Нуруллаевич<sup>2</sup>, д.т.н., профессор.

Тюньков Андрей Владимирович<sup>1</sup>, доцент, к.т.н.

Юшков Юрий Георгиевич<sup>1</sup>, в.н.с., зав. лаб., профессор, д.т.н.

<sup>1</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники.

Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 40.

<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий.

Россия, 450008, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

Статья поступила в редакцию 18.05.2023

После доработки 2.06.2023

Принята к публикации 18.08.2023

© Андронов А. А., Золотухин Д. Б., Назаров А. Ю.,  
Окс Е. М., Рамазанов К. Н., Тюньков А. В.,  
Юшков Ю. Г., 2023

Одним из относительно новых альтернативных способов нанесения керамических покрытий является их осаждение в результате электронно-лучевого испарения мишени из соответствующего керамического материала [9]. Такой способ основан на использовании так называемого форвакуумного плазменного источника электронов, генерирующего электронный пучок в области повышенных давлений форвакуумного диапазона от единиц до сотен Па. При транспортировке электронного пучка в форвакууме генерируется плазма, обеспечивающая нейтрализацию зарядки электронным пучком электрически непроводящей мишени. Это делает возможным эффективное электронно-лучевое испарение керамики и осаждение покрытий.

В настоящей работе представлены результаты исследований процессов формирования покрытий методом электронно-лучевого испарения циркониевой керамики, стабилизированной иттрием при различных режимах осаждения.

### Техника и методика эксперимента

На рисунке 1 представлена схема экспериментальной установки. Осаждение покрытий осуществлялось с использованием форвакуумного источника электронов с плазменным катодом на основе тлеющего разряда с полым катодом [10]. Электронный источник устанавливался на вакуумной камере объемом 0,04 м<sup>3</sup> откачиваемой механическим двухступенчатым пластинчато-роторным насосом ВРС Edwards E2M80 со скоростью откачки 20 л/с. Предельное остаточное давление при этом составляло 1 Па. Рабочее давление газа уровня 5 Па обеспечивалось напуском в камеру воздуха.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Электронный пучок, сфокусированный до необходимого диаметра, на пути к мишени транспортировался через пространство вакуумной камеры, заполненное рабочим газом (воздух) и создавал плотную пучковую плазму. Под воздействием электронного пучка производился нагрев и последующее испарение мишени. В качестве материала мишени использовались таблетки циркониевой керамики (диаметром 5 мм и толщиной 3 мм), стабилизированной оксидом иттрия (5,2 %) марки Tosoh 3YSBE, элементный состав представлен в таблице 1. Пары материала мишени осаждались на подложки из нержавеющей стали, выполненные в виде дисков диаметром 20 мм, толщиной 4 мм. При нанесении покрытий подложки устанавливались на расстоянии 5 см от мишени под углом 30° к оси электронного пучка.

Таблица 1

#### Состав керамики

Порошок циркония	Zr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3YSBE	94,72	0,055	5,2	<0,02	<0,01

Эксперименты по электронно-лучевому осаждению керамических покрытий осуществлялись в два этапа: предварительный нагрев керамической мишени для предотвра-

щения взрывного вскипания, последующее испарение мишени и осаждение паров испаряемого материала на подложку. Во всех режимах, керамическая мишень помещалась в гра-

фитовый тигель. В процессе нагрева мощность электронного пучка поддерживалась на уровне 1 кВт (ток пучка до 100 мА, ускоряющее напряжение до 10 кВ). В области керамической мишени генерировалась пучковая плазма, обеспечивающая стекание заряда приносимого на поверхность керамики электронным пучком и, следовательно, эффективное испарение мишени. На начальном этапе для равномерного прогрева и обезгаживания мишени и тигля диаметр электронного пучка устанавливался на уровне 10 мм. В дальнейшем в процессе испарения материала мишени электронный пучок фокусировался до размеров мишени. При этом мощность электронного пучка увеличивалась до 2 кВт в результате повышения тока пучка до 200 мА при неизменном ускоряющем напряжении 10 кВ.

Параметры электронного пучка и условия осаждения покрытий для трех образцов представлены в таблице 2. В качестве дополнительного фактора был выбран нагрев как самой подложки, так и подложки с покрытием т. к. известно, что отжиг влияет на физико-механические и оптические свойства керамики. От конечной температуры и длительности отжига зависят размеры зерен материала, количество кубической модификации диоксида циркония и распределение стабилизирующей добавки, оксида иттрия. В свою очередь структура диоксида циркония влияет на механические свойства материала. При нагреве происходит снижение пористости, повышение плотности материала и увеличение размеров зерен [11].

Таблица 2

*Параметры электронного пучка и условия осаждения покрытий*

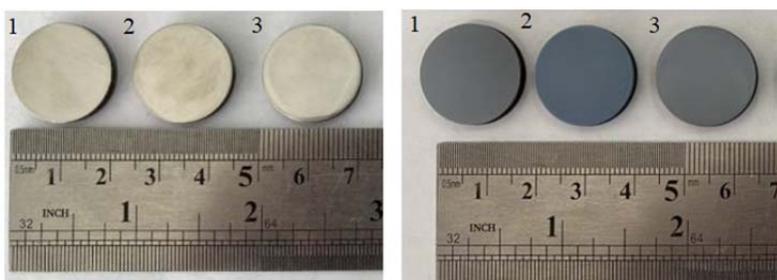
Образец	Параметры пучка	Время осаждения	Условия
1	$I = 200 \text{ мА}, U = 10 \text{ кВ}$	15 минут	Без предварительного нагрева, без отжига
2	$I = 200 \text{ мА}, U = 10 \text{ кВ}$	15 минут	Предварительный нагрев подложки в течении 10 минут до температуры 800 °С, без отжига
3	$I = 200 \text{ мА}, U = 10 \text{ кВ}$	15 минут	Без предварительного нагрева, отжиг в течении 20 минут при температуре 800 °С

Для исследования морфологии и элементного состава покрытий использовался растровый электронный микроскоп Hitachi S3400N (Япония) оснащенный приставкой энергодисперсионного микроанализа Bruker X'Flash 5010. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 Твердость и модуль упругости полученных образцов определялась нанотвердо-

мером Nanotest 600 по методике Оливера-Фарра с использованием трехгранной пирамидки Берковича (Berkovich) с углом 65,03° между осью и гранью.

**Результаты эксперимента и их обсуждение**

На рисунке 2 представлены фотографии образцов до и после нанесения керамического покрытия. Полученные покрытия, на первый взгляд однородны и незначительно отличаются по оттенку.



*Рис. 2. Фотографии образцов до (слева) и после (справа) нанесения покрытий*

Однако, как показали результаты растровой электронной микроскопии (рис. 3), морфология покрытий существенно отличается. Для образца 1 характерна структура в виде пластин треугольной формы. Размер пластин порядка 1 мкм. Для данного образца отчетливо наблюдается межкристаллическая пористость, что как известно, обеспечивает теплозащитным покрытиям типа  $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$  снижение уровня теплопроводности.

Два других образца напротив имеют плотную межкристаллическую структуру. Но, как видно из рисунка 3, данные покрытия обладают внутрикристаллической пористостью дендритного характера, при этом структура кристаллов напоминает столбчатую. Данный факт способствует увеличению термоциклической долговечности таких покрытий, но наряду с этим и увеличению уровня теплопроводности [12].

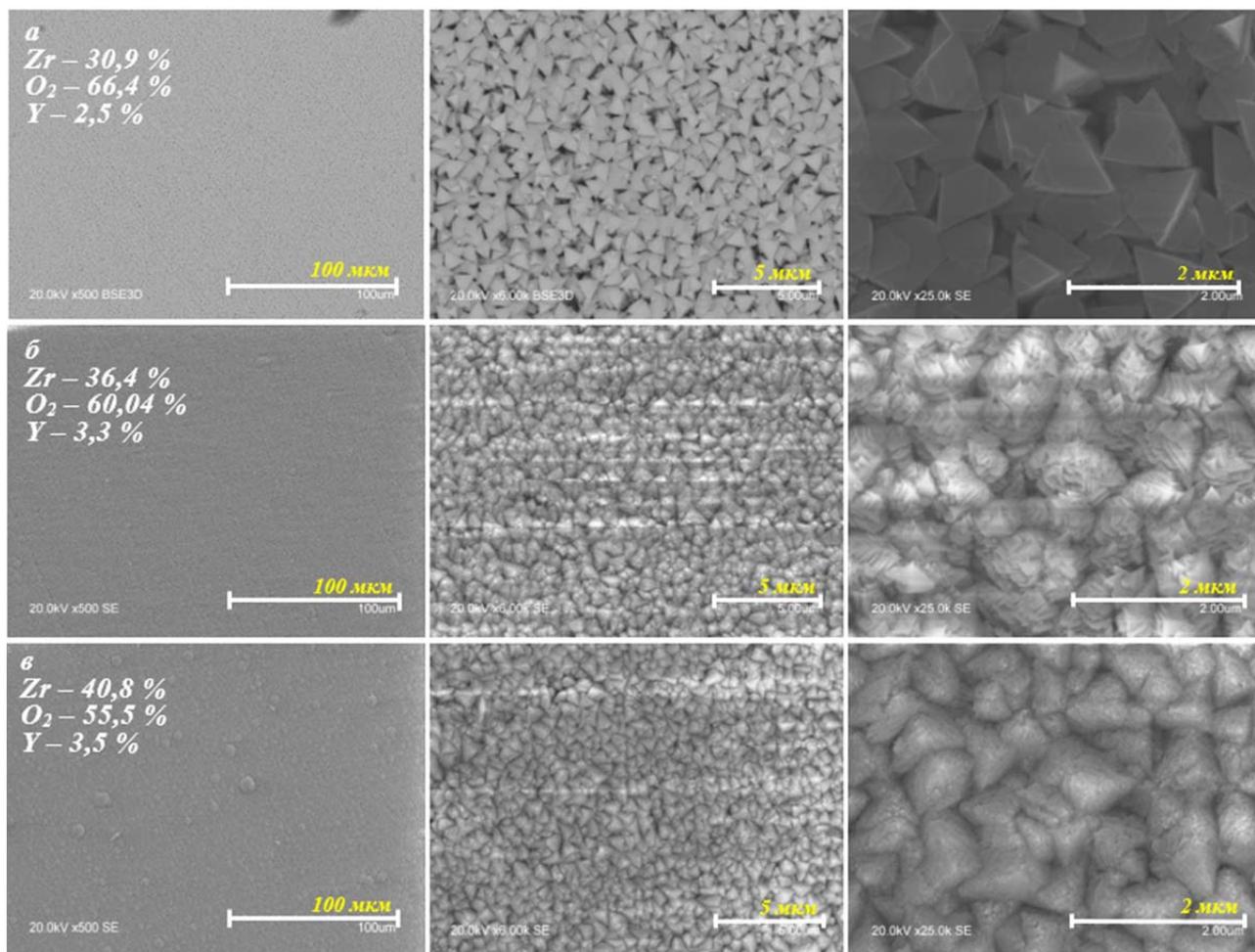


Рис. 3. Микрофотографии покрытий: а) – образец 1; б) – образец 2; в) – образец 3

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 4), от образца 1 и 3 наблюдаются интенсивные линии тетрагональной и моноклинной фазы диоксида циркония. При этом для первого образца наблюдается преобладание моноклинной фазы (~56 об%) по отношению к тетрагональной (~44 об%). Для образца 3 ситуация противоположная. Для данного покрытия превалирует тетрагональная фаза, содержание которой составляет ~56 об%, а моноклинной ~45 об%. Интенсивность линий

этого образца меньше чем интенсивность линий первого. Для образца 2 тетрагональная фаза является доминирующей (~99 об%). Отсутствие в рентгенограммах рефлексов от материала подложки указывают на толщину покрытий в десятки микрометров.

Результаты измерения твердости и модуля упругости представлены на рисунке 5. Видно, что твердость образца 2 наименьшая. Это может быть связано с уменьшением количества моноклинной фазы на поверхности по-

крытия. В результате трансформации тетрагональной фазы в моноклинную происходит увеличение объема последней, что приводит к закрытию трещины и, как следствие, увеличению твердости [13], что и наблюдается для образцов 1 и 3. Значение модуля упругости всех покрытий лежит в диапазоне 20-70 ГПа в зависимости от структуры и уровня пористости, что характерно для большинства циркониевых теплозащитных покрытий, полученных плазменными методами [14].

### Заключение

С использованием источника электронов с плазменным катодом в форвакуумном диапазоне давлений получены покрытия диоксида циркония, стабилизированного иттрием. Результаты растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа показали, что полученные данным методом покрытия обладают характеристиками, принадлежащими теплозащитным покрытиям, применяемым при нанесении на детали горячего тракта газотурбинных двигателей. Установлено, что только предварительный нагрев подложки обеспечивает формирование тетрагональной фазы в покрытии. Без предварительного нагрева образцов, как с последующим отжигом, так и без него, формируется покрытие с тетрагональной и моноклинной структурой.

*Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках конкурса FEWM-2021-0013.*

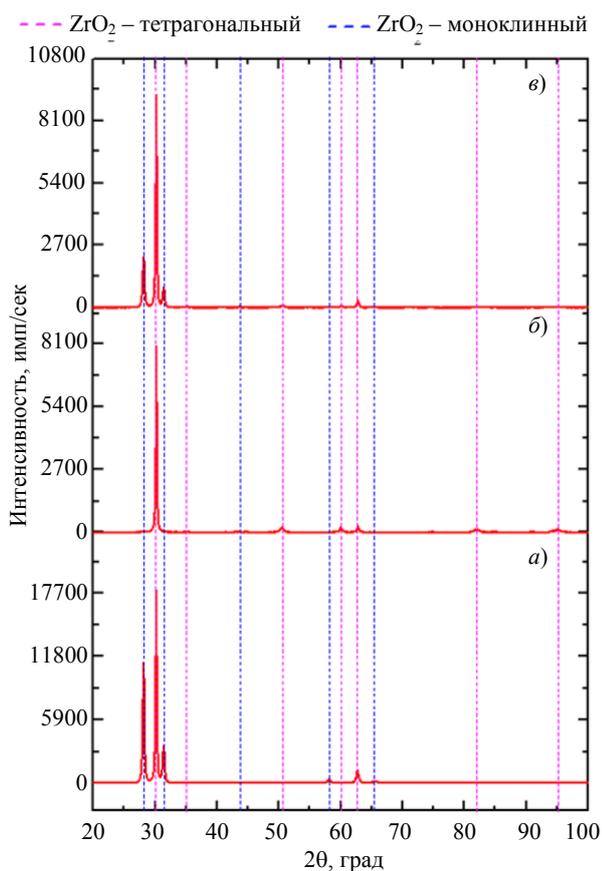


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: а) – образец 1; б) – образец 2; в) – образец 3

### ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23 (2). С. 169–187.
2. Тamarin Ю. А., Качанов Е. Б. / Новые технологические процессы и надежность ГТД. 2008. Вып. 7. С. 125–144.
3. Chen H., Lee S. W., Du H., Ding C. X., Choi C. H. / Materials Letters. 2004. Vol. 58 (7-8). P. 1241–1245.
4. Яковчук К. Ю. / Современная электрометаллургия. 2014. № 4. С. 25–31.
5. Каблов Е. Н., Мубояджян С. А. / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 60–70.
6. Аксенов А. Н. / Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2016. Т. 2. № 4. С. 10–24.
7. Carlsson J.-O., Martin P. M. Chemical Vapor Deposition. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. 2010. P. 314–363.
8. Akira Miwano, Takehiro Yonezawa, Noriko Yamauchi, Kouichi Nakashima, Yoshio Kobayashi. / Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 199. P. 213–219.
9. Zolotukhin D. B., Oks E. M., Tyunkov A. V., Yushkov Yu. G. / Radiation Physics and Chemistry. 2022. Vol. 197. P. 110169.
10. Burdovitsin V. A., Oks E. M. / Laser and Particle Beams. 2008. Vol. 26. Is. 4. P. 619–635.

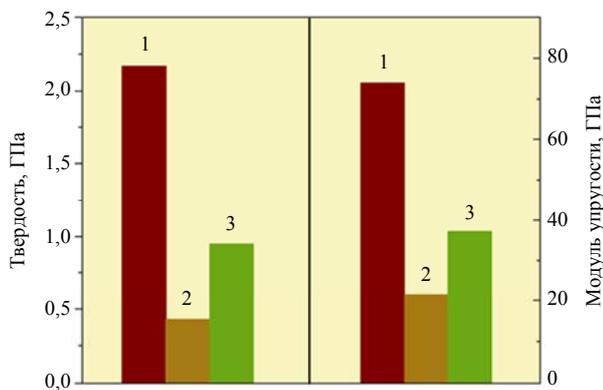


Рис. 5. Твердость и модуль упругость полученных покрытий

11. Дьяконенко Е. Е., Сахабиева Д. А., Аксельрод И. Б., Лебеденко И. Ю. / Стоматология. 2022. Т. 101 (2). С. 106–113.

12. Лоцинин Ю. В., Будиновский С. А., Размахов М. Г. / Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 42–49.

13. Лукин Е. С., Макаров Н. А., Козлов А. И. и др. / Конструкции из композиционных материалов. 2007. № 1. С. 3–13.

14. Ибрагимов А. Р., Ильникова Т. А. / Упрочняющие технологии и покрытия. 2012. № 9. С. 3–7.

PACS: 52.50.Dg

## Electron beam deposition of zirconium ceramic coatings by a forevacuum plasma electron source

A. A. Andronov<sup>1</sup>, D. B. Zolotukhin<sup>1</sup>, A. Yu. Nazarov<sup>2</sup>, E. M. Oks<sup>1</sup>, K. N. Ramazanov<sup>2</sup>,  
A. V. Tyunkov<sup>1</sup> and Yu. G. Yushkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics  
40 Lenina Ave., Tomsk, 634050, Russia  
E-mail: artem.andronov.98@bk.ru

<sup>2</sup> Ufa University of Science and Technology  
12 Karl Marx st., Ufa, 450000, Rep. Bashkortostan, Russia

Received 18.05.2023; revised 2.06.2023; accepted 18.08.2023

***The results of an experiment on electron beam deposition of ceramic coatings of zirconium oxide stabilized with yttrium oxide using a forevacuum plasma electron source are presented. Data on the morphology and elemental analysis of the coating surface were obtained by scanning electron microscopy. The structural and phase composition of the samples revealed the presence of the crystal structure of the synthesized coatings containing monoclinic and tetragonal phases. The values of hardness and modulus of elasticity of coatings were obtained by the Oliver-Farr method.***

**Keywords:** ceramic coatings, forevacuum plasma electron sources, beam plasma.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-5-91-96

### REFERENCES

1. Fedorov P. P. and Yarotskaya E. G., Condensed media and interphase boundaries **23** (2), 169–187 (2021).
2. Tamarin Yu. A. and Kachanov E. B., New technological processes and reliability of GTE, № 7, 125–144 (2008).
3. Chen H., Lee S. W., Du H., Ding C. X. and Choi C. H., Materials Letters **58** (7-8), 1241–1245 (2004).
4. Yakovchuk K. Yu., Modern electrometallurgy, № 4, 25–31 (2014).
5. Kablov E. N. and Muboyajyan S. A., Aviation materials and technologies, № 5, 60–70 (2012).
6. Aksenov A. N., Physical and mathematical modeling. Oil, gas, energy **2** (4), 10–24 (2016).
7. Carlsson J.-O. and Martin P. M., Chemical Vapor Deposition. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 314–363 (2010).
8. Akira Miwano, Takehiro Yonezawa, Noriko Yamauchi, Kouichi Nakashima and Yoshio Kobayashi, Surf. Coat. Technol. **199**, 213–219 (2005).
9. Zolotukhin D. B., Oks E. M., Tyunkov A. V. and Yushkov Yu. G., Radiation Physics and Chemistry **197**, 110169 (2022).
10. Burdovitsin V. A. and Oks E. M., Laser and Particle Beams **26** (4), 619–635 (2008).
11. Dyakononko E. E., Sahabieva D. A., Axelrod I. B. and Lebedenko I. Y., Dentistry **101** (2), 106–113 (2022).
12. Loshchinin Yu. V., Budinovskiy S. A. and Razmakhov M. G., Aviation Materials and Technologies, № 3 (52), 42–49 (2018).
13. Lukin E. S., Makarov N. A., Kozlov A. I. et al., Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov, № 1, 3–13 (2007).
14. Ibragimov A. R. and Ilinkova T. A., Strengthening technologies and coatings, № 9, 3–7 (2012).