

Колесник В.В., канд. техн. наук, доц.
Рубанов Ю.К., канд. техн. наук, доц.,
Токач Ю.Е., канд. техн. наук, доц.
Лимаренко М.В., ведущий инженер

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СОЗДАНИЕ НОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ*

tokach@bk.ru

Приведены результаты экспериментов получения многокомпонентных покрытий, обладающих более широким спектром свойств по сравнению с однокомпонентными. Изучены процессы формирования покрытий на основе многокомпонентного сплава $\text{Co}(18...20\%)\text{-Cr}(5...7\%)\text{-Al}(0,3...0,4\%)\text{-Y}(0,2...0,5)$. Исследован химический состав покрытия, его толщина, состояние переходной зоны. Приведены результаты рентгенофлуоресцентного и рентгеноспектрального микроанализа получаемых покрытий. Показано, что характер микрорельефа поверхности определяется условиями формирования покрытий, набор химических элементов в покрытии на каждом из образцов аналогичный, концентрация их зависит от условий процесса осаждения, распределение химических элементов по толщине на образцах постоянно, зона диффузии материалов покрытия и подложки практически отсутствует. Выявлено наличие в сформированном покрытии незначительного процентного содержания материала подложки. По мере роста толщины покрытия процентное содержание материала подложки резко уменьшалось.

Ключевые слова: многокомпонентные покрытия, магнетронные системы, переходной слой, подложка, катод-мишень.

Введение. Вопросы формирования многокомпонентных покрытий с заданными характеристиками и регулируемым компонентным составом в научно-технической литературе отражены достаточно широко [1–9]. Для получения качественных прецизионных покрытий используют вакуумные методы распыления материалов [12–14]. В качестве материала покрытий широко применяется сплав типа MeCrAlY , где в качестве основного компонента (Me) используются кобальт, кобальт+никель, кобальт+хром и т.п.

Методология. Для изучения управляемых процессов формирования покрытий на основе многокомпонентных сплавов был проведен ряд экспериментов по распылению сплава $\text{Co}(18...20\%)\text{-Cr}(5...7\%)\text{-Al}(0,3...0,4\%)\text{-Y}$, на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1 [15].

Генератор плазмы включал двенадцать катодов-мишеней, изготовленных из распыляемого сплава и расположенных соосно относительно анодов. Все катоды-мишени подключались к одному или к нескольким источникам питания (схема подключения катодов позволяла вводить дополнительные источники питания к одной или нескольким мишеням).

Формирование покрытия осуществлялось на полированные подложки, изготовленные из меди. Материал подложки выбран отличным от компонентов, составляющих сплав, для облег-

чения проведения рентгенофлуоресцентного и рентгеноспектрального микроанализа получаемых покрытий.

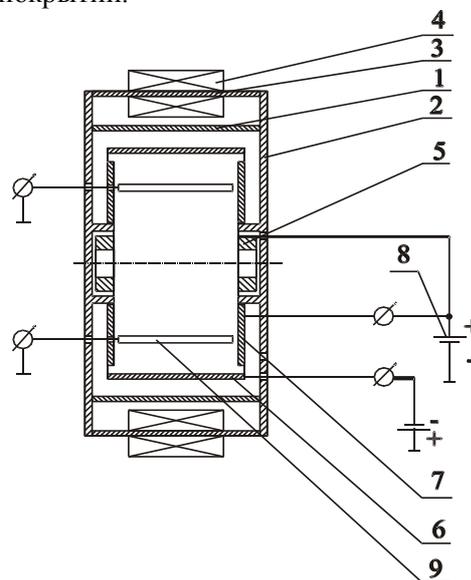


Рис. 1. Конструктивная схема генератора плазмы
1 – камера, 2 – фланцы, 3 – магнитопроводы,
4 – соленоиды, 5 – анод, 6 – подложкодержатель,
7 – катодные диски, 8 – источник питания,
9 – распыляемые катоды-мишени

Для проверки возможности управления элементным составом формируемого покрытия в процессе осаждения проведены несколько серий экспериментов:

Серия 1. Формирование покрытия из основного сплава Co-Cr-Al-Y. (образец 1). Для этого 10 катодов-мишеней изготавливали из основного сплава.

Серия 2. К основному сплаву Co-Cr-Al-Y добавляли алюминий. Для этого два катода-мишени, изготовленных из алюминия, дополнительно устанавливали в вакуумную камеру (образец 2).

Серия 3. К основному сплаву Co-Cr-Al-Y дополнительно добавляли алюминий и никель. Для этого устанавливали 10 катодов-мишеней из сплава Co-Cr-Al-Y, один катод-мишень из алюминия, а второй катод-мишень – из никеля (образец 3).

Серия 4. К основному сплаву Co-Cr-Al-Y добавляли алюминий, никель и хром. Для этого устанавливали 9 катодов-мишеней из сплава Co-Cr-Al-Y, один катод-мишень из алюминия, один из никеля и один катод-мишень из хрома (образец 4).

Основная часть. Формирование покрытий проводили при давлении рабочего газа $\sim 0,7$ Па и подводимой к разряду электрической мощности 2,2 кВт, при этом на подложкодержатель подавали постоянный положительный потенциал. Величину потенциала подбирали экспериментально из условия обеспечения максимальной

скорости осаждения [15]. Перед осаждением покрытия подложки подвергались ионной очистке.

Исследования покрытий проводили на электронном растровом микроскопе JSMT-300 с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) «Phoenix» фирмы EDAX, США. Химический состав поверхности покрытия определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе EX-6500 фирмы VAIR, США.

В результате исследования химический состав покрытия, его толщина, состояние переходной зоны, рельеф поверхности и наличие капельной фазы. Исследование микроструктуры усложнялось тем, что в качестве подложки был использован мягкий материал – медь. При изготовлении микрошлифов удаление меди происходило интенсивней, чем покрытие и на границе с покрытием образовывался уступ, который придавал некоторое искажение при получении микрофотографий.

Из результатов рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1) следует, что набор химических элементов в покрытии на каждом из образцов аналогичен, а концентрация их зависит от условий процесса осаждения и может быть задана в широком диапазоне;

Таблица 1

Химический состав

№ образца	Толщина покрытия, мкм	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Ti	Y	Zr	Cu (подложка)
1	16	6,0	19,0	8,1	50,0	1,7	10,5	0,45	1,40	2,30
2	20,4	36,5	13,6	5,0	33,0	0,55	6,2	0,27	0,60	3,20
3	27,3	21,5	8,9	2,2	25,4	36,4	3,0	0,40	0,09	0,67
4	33,3	22,0	16,0	2,4	14,6	40,3	3,6	0,30	0,09	0,20

Выявлено наличие в сформированном покрытии незначительного процентного содержания материала подложки. По мере роста толщины покрытия процентное содержание материала подложки резко уменьшалось.

В составе покрытий образцов 1,2,3,4 обнаружены посторонние примеси в количестве, масс %: 0,55; 1,08; 1,44; 0, 51, соответственно. Наличие посторонних примесей в покрытии вызвано конструктивными особенностями вакуумного отсека. Так, например, полюса магнитной системы изготовлены из магнитопроводящей стали, а экраны, закрывающие изоляторы – из титана, которые подвергались незначительному распылению.

Так как целью исследования являлось определение возможности получения многокомпонентных покрытий с заданным процентным соотношением компонентов, то наличием примесей в покрытии, в данном случае, можно пренебречь. Однако для получения многокомпонент-

ных покрытий без примесей необходимо осуществлять экранирование конструктивных элементов вакуумного отсека из материалов, составляющих покрытие.

В экспериментах серии 1 скорость осаждения базового покрытия (сплав CoCrAlY) составила 0,8 мкм/ч. Так как в остальных сериях экспериментов добавляли алюминий, никель и хром, то толщина сформированных покрытий больше, чем толщина базового покрытия. Относительно низкая скорость осаждения дополнительных компонентов обусловлена малой площадью катодов-мишеней, изготовленных из добавляемых материалов, относительно площади катодов-мишеней, изготовленных из базового сплава.

Анализ полученных результатов рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) в режиме поточечного линейного сканирования покрытия (рис. 2) на образцах 1–4 позволяет сделать вывод о формировании переходного слоя между подложкой и покрытием.

По результатам рентгеноспектрального микроанализа в режиме поточечного линейного сканирования показано, что химический состав по толщине покрытий постоянный, диффузионная зона практически отсутствует, что обусловлено довольно низкой энергией ионов материала, осаждаемого на подложку (рис. 3–6). Известно, что ширина диффузионной зоны прямо пропорциональна температуре подложки, которая зависит от энергии ионов осаждаемого материала и плазмообразующего газа. Для увеличения диффузионной зоны рекомендуется проводить диффузионный отжиг или вести формирование слоя на нагреваемой подложке.

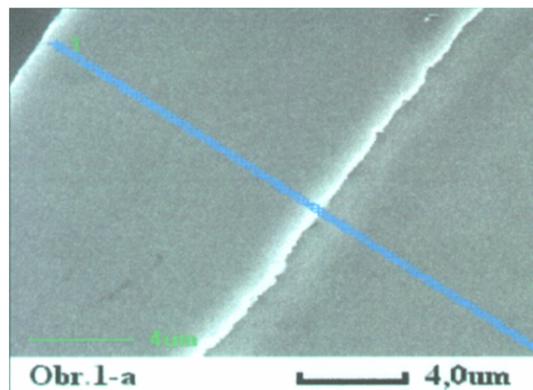


Рис. 2. Линия сканирования электронного зонда

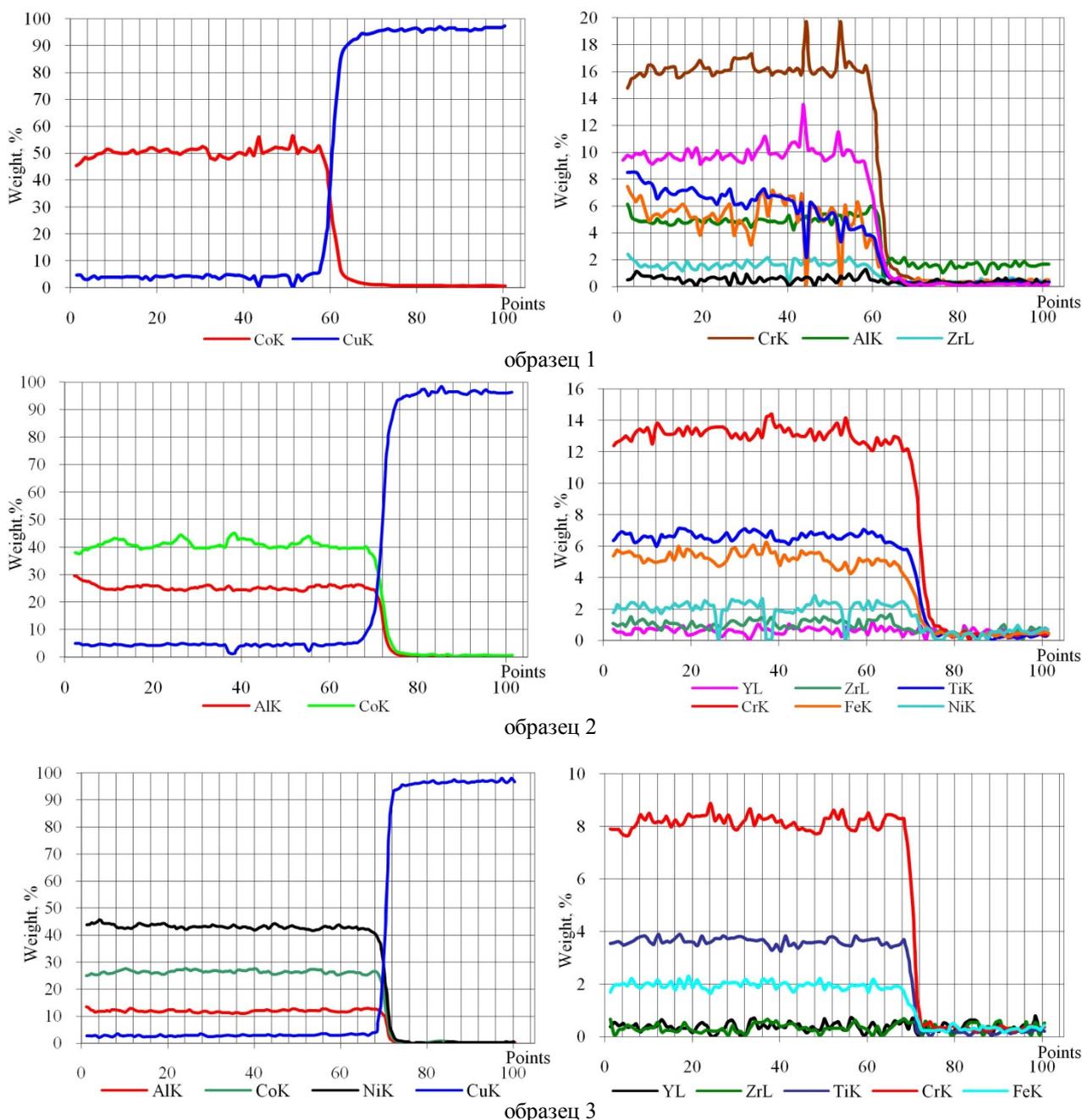


Рис. 3. Распределение химических элементов по толщине покрытий образцов (начало)

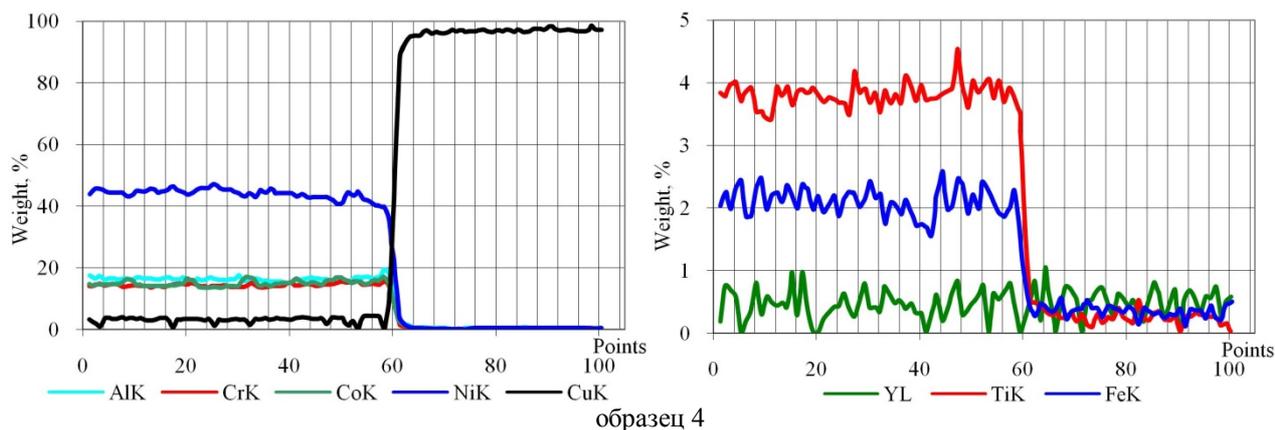


Рис. 3. Распределение химических элементов по толщине покрытий образцов (окончание)

Выводы. Исследования сформированных многокомпонентных покрытий позволили установить, что: набор химических элементов в покрытии на каждом из образцов аналогичный; массовая концентрация элементов зависит от условий процесса осаждения и может быть задана в широком диапазоне; распределение химических элементов по толщине на образцах постоянное, граница с подложкой отчетлива, зона диффузионного сцепления практически отсутствует; покрытие плотное, без раковин; характер микрорельефа поверхности определяется условиями формирования покрытий.

**Статья подготовлена в рамках выполнения проекта по программе СТАРТ-2016 № 1357ГС1/22758.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ачимов А.А., И.М. Толмачев, С.Ю. Удовиченко, Исследование жаростойкого диффузионного покрытия на лопатках газотурбинных двигателей из жаропрочного никелевого сплава // Вестник Тюменского государственного университета. 2014. № 7. С. 105–111.
2. Мубояджян С.А., Будиновский С.А, Терехова В.В. Ионно-плазменные диффузионные алюминидные покрытия лопаток газовых турбин // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. №1. С. 14–21.
3. Рамазанов А.Н., Бегликчиев П.В. Исследование вакуумного ионно-плазменного покрытия, полученного электродуговым распылением многокомпонентного катода состава Ti-Al-Zr-Mo // Машиностроение, материаловедение и термическая обработка металлов. 2008. №10. С. 108–112.
4. Тарасенко Ю.П. Физико-механические и коррозионные свойства ионно-плазменных покрытий нитрида титана, полученных при разных парциальных давлениях реакционного газа // Физика и химия обработки материалов. 2006. №4. С. 42–45.
5. Илларионов А.Г., Попов А.А. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2014. 137с.
6. Береснев В.М., Копейкина М.Ю., Клименко С.А. Многокомпонентные и многослойные вакуумно-дуговые покрытия для режущего инструмента // Вопросы атомной науки и техники. 2008. №1. С. 152–158.
7. Белецкий В., Киреев В., Князев С., Челапкин Д. Применение вакуумно-плазменных технологий в электронике // Современная электроника. 2002. №2. С. 12–18.
8. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. Техносфера, 2006. 527с.
9. Мухин В.С., Киреев Р.М., Шехтман С.Р. Технология нанесения вакуумных ионно-плазменных наноструктурированных покрытий Ti-TiN // Вестник УГАТУ. 2011. №15. С. 212–214.
10. Киреев Р.М. Синтез покрытий из интерметаллида систем Ti-Al конденсацией плазменных потоков, генерируемых вакуумной дугой // Вестник УГАТУ. 2008. №1. С. 96–99.
11. Костюк Г.И., Син Юаньдун, Куринный А.Н. Методика выбора последовательности слоев и подслоев в многослойных покрытиях в зависимости от температурных условий работы // Науково-технічний та громадянський часопис Президії Академії інженерних наук України «Вісті» видавн. АІНУ. 2006. №3. С. 45–58.
12. Пат. 2490369 Российская Федерация, МПК С 23С 14/35. Устройство для нанесения многослойных покрытий на изделия / В.Е. Белецкий; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "ЭСТО-Вакуум". - № 2012110774/02, заявл. 21.03.12; опубл. 20.08.13. Бюл. № 23.

13. Пат. 2379378 Российская Федерация, МПК С 23С 14/35. Способ ионно-плазменного нанесения многокомпонентных пленочных покрытий и установка для его осуществления / Д.Д. Сливаков, В.С. Митин; патентообладатель Д.Д. Сливаков, В.С. Митин. - № 2007123690/02, заявл. 26.07.06; опубл. 20.01.10. Бюл. № 2.

14. Пат. 2210620 Российская Федерация, МПК С 23С 14/35. Способ ионно-плазменного нанесения многокомпонентных пленочных покрытий, мозаичная мишень для его осуществления и способ изготовления мишени / М.И. Гусева, М.В. Атаманов,

Ю.В. Мартыненко, Ю.В. Московкин, В.С. Митин, А.В. Митин, С.А. Ширяев; патентообладатель С.А. Ширяев. - № 2001134537/02, заявл. 21.12.01; опубл. 20.08.03. Бюл. № 23.

15. Патент на полезную модель 159075 Российская Федерация, МПК С 23С 14/35. Устройство для получения многокомпонентных многослойных покрытий / В.П. Колесник, В.В. Колесник, Ю.К. Рубанов, Е.И. Евтушенко, Д.С. Прохоренков; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. - № 2015129213/02, заявл. 16.07.15; опубл. 27.01.16, Бюл. № 3.

Kolesnik V.V., Rubanov Yu.K., Tokach Yu.E.

MULTI-COMPONENT COATINGS FORMATION ON POLYCATHODE MAGNETRON SPUTTERING SYSTEMS

Results of experiments aimed at obtaining multi-component coatings, having a wider range of properties compared to single-component coatings, are provided. Process of formation of coating based on multi-component alloy Co(18...20 %)-Cr(5...7 %)-Al(0,3...0,4 %)-Y(0,2...0,5) was studied. Chemical composition and thickness of the coating as well as the state of the transition layer were also studied. Results of electron probe and X-ray fluorescence microanalysis of obtained coatings are provided. This paper also demonstrates that the properties of surface microrelief are determined by the conditions of coating formation; that each sample of coating has similar sets of chemical elements, that their concentration depends on precipitation conditions, chemical elements are equally distributed along the thickness of samples, and the diffusion zone of coating materials and substrate is almost non-existent. Low content of substrate material was found in obtained coatings. As coating thickness increased, content of substrate material decreased sharply.

Key words: multi-component coating, magnetron system, transition layer, substrate, target cathode.

Колесник Валерий Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры электроэнергетики и автоматизации.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: vv_kolesnik@mail.ru

Рубанов Юрий Константинович, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: yrubanov@yandex.ru

Токач Юлия Егоровна, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: tokach@bk.ru

Лимаренко Михаил Витальевич, ведущий инженер НИЛ кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: tokach@bk.ru