

¹Омский государственный
технический университет,
г. Омск

²Карагандинский государственный
университет им. Е. А. Букетова,
г. Караганда,
Республика Казахстан

³Политехнический колледж
корпорации «Казахмыс»,
г. Балхаш,
Республика Казахстан

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНЕСЕНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ КАЧЕСТВО

Изучены технологические параметры нанесения высокоэнтропийных ионно-плазменных покрытий на основе стали 12Х18Н10Т, легированной цирконием, медью и алюминием. Установлено, что с увеличением тока дуги испарителя поверхностная энергия покрытия уменьшается, что объясняется быстрым ростом его толщины, приводящим к увеличению плотности дислокаций в формируемом покрытии. Оптимальное значение тока дуги составляет 90–110 А. Покрытия, полученные при давлении азота $P=10^{-3}$ мм рт. ст. и температуре подложки 400 °С, имеют наиболее равномерно распределенную мелкую плотную структуру, минимальное содержание капельной фазы, пор, наплывов, отслоений, наибольшие значения поверхностной энергии и увеличения микротвердости на 30 %.

Ключевые слова: ионно-плазменное напыление, многоэлементные покрытия, микротвердость, поверхностная энергия, параметры напыления.

Введение. В настоящее время наблюдается прогресс в металлообработке, методах поверхностной модификации, создании новых композиционных материалов, который обусловлен успехами в изучении структуры и свойств тонких покрытий (пленок).

Нанесение пленок на поверхность материала изменяет его механические (прочность, твердость, упругость), физические (свет, температура плавления), технологические, эксплуатационные (надежность и долговечность работы изделий) и химические (коррозионная стойкость, окисление) свойства.

Одним из самых современных способов обработки поверхности является ионно-плазменное распыление — способ, в котором источником ионов является газоразрядная плазма, из которой положительные ионы вытягиваются отрицательно заряженной мишенью. Используя вакуумные методы нанесения защитных покрытий, можно формировать поверхностные пленки из различных металлов и их соединений. Эти методы пользуются большой популярностью благодаря экологической чистоте

производства и высокому качеству получаемых защитных пленок.

Наибольшее распространение получили однофазные покрытия на основе нитрида титана и некоторых других металлов. Вместе с тем в последние годы получила распространение и концепция развития высокоэнтропийных (многоэлементных) покрытий [1–6]. Процессы структуро- и фазообразования в таких покрытиях, а также диффузионная подвижность атомов, механизмы формирования механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах и требуют проведения дополнительных исследований. Не изученным является влияние технологических параметров нанесения многоэлементных ионно-плазменных покрытий на их качество.

Непосредственное влияние на структуру и физические свойства покрытий, полученных ионно-плазменным осаждением, оказывают следующие основные параметры: ток дуги, давление реакционного газа в рабочей камере, температура подложки.

Поэтому целью данной работы является выявление изменений микротвердости поверхности и формирования покрытий под воздействием вышеперечисленных параметров режима в процессе ионной бомбардировки в вакууме.

Объекты и методы исследований. Для нанесения покрытий использовалась автоматизированная ионно-плазменная установка ННВ-6.6 И1, включающая вакуумно-дуговой генератор металлической плазмы и источник газовой плазмы с комбинированным накаливаемым и полым катодом.

В качестве подложки покрытия была выбрана конструкционная сталь, которая широко применяется для изготовления различных деталей, механизмов и конструкций в машиностроении и строительстве. В качестве объектов исследования выбраны многоэлементные покрытия 12X18H10T + Zr, 12X18H10T + Cu, 12X18H10T + Al.

Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе использовался многофункциональный сканирующий зондовый микроскоп NT-206. Для исследования микроструктуры покрытий образцов использовался металлографический микроскоп «Эпиквант». Количественный анализ элементного состава композиционных катодов и покрытий и определения стехиометрического состава, полученных образцов проводился на сканирующем электронном микроскопе JEOLJSM-5910. Для измерения микротвердости использовался микротвердомер HVS-1000A.

Результаты исследований и обсуждение. Установлено, что величина тока дуги оказывает наибольшее влияние на свойства многоэлементных покрытий. Баланс мощности, выделяющейся на электродах вакуумно-дуговых испарителей, имеет существенное значение как для их конструктивного расчета, так и для реализуемых с их помощью технологических процессов.

Поверхностные свойства покрытий определяются их поверхностной энергией. Известно много методов определения поверхностной энергии твердых тел [7–9]. В работе использован метод определения поверхностной энергии твердого тела на основе изменения люминесцентной зависимости интенсивности рентгенолюминесценции, определенной фотоэлектрическим способом [10, 11].

Результаты полученных значений поверхностной энергии исследуемых покрытий в зависимости от тока дуги приведены в табл. 1.

Как видно, с увеличением тока дуги испарительная поверхностная энергия покрытия уменьшается. Это связано с тем, что с увеличением тока дуги испарителя толщина покрытия возрастает довольно быстро, а это приводит, в свою очередь, к увеличению плотности дислокаций в формируемом слое покрытия.

Результаты проведенных исследований микротвердости многоэлементных покрытий при различных значениях тока дуги приведены в табл. 2.

При малой мощности разряда (ток дуги 30 А) из-за уменьшения коэффициента ионизации плазмы в пленку «замуровываются» нейтральные частицы реакционного газа и катода, что способствует повышению концентрации дефектов покрытия и обуславливает снижение его микротвердости. При возрастании тока свыше 110 А увеличивается толщина многоэлементного покрытия, снижается совершенство структуры и резко повышается количество капельной фазы, которая является причиной снижения прочности сцепления подложки с покрытием. Оптимальное значение тока дуги составляет 110 А. При этом содержание капельной фазы, количество пор и отслоений уменьшается. Для примера, на рис. 1 представлено изображение, полученное растровой электронной микроскопией (REM), покрытия 12X18H10T + Zr, нанесенного в среде азота

Таблица 1

Зависимость поверхностного натяжения покрытия от тока дуги

Покрытие	Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м ²			
	30 А	70 А	110 А	140 А
12X18H10T + Zr	0,798	0,785	0,742	0,710
12X18H10T + Al	0,978	0,934	0,867	0,801
12X18H10T + Cu	1,134	1,128	1,087	1,032

Таблица 2

Микротвердость покрытий при различных значениях тока дуги

Покрытие	Микротвердость, МПа		
	30 А	110 А	140 А
12X18H10T + Zr	285,6	477,2	324,2
12X18H10T + Al	238,7	401,9	309,2
12X18H10T + Cu	287,4	543,1	342,3

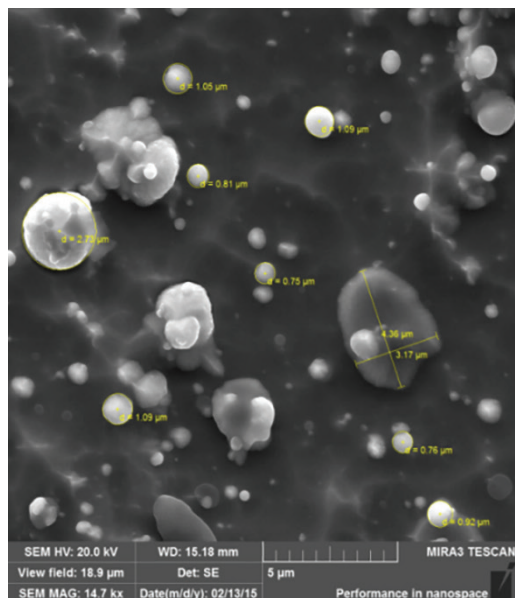


Рис. 1. REM-изображение покрытий 12X18H10T+Zr, полученного в среде азота

на токе дуги 110 А. Количественный элементный состав такого покрытия, полученный рентгено-фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), представлен на рис. 2.

По экспериментальным данным РФЭС был определен элементный состав такого покрытия (табл. 3).

Установлено, что в покрытии преобладает цирконий, содержание которого в 2 раза превышает содержание железа, в 3,9 раза — содержание азота и в 5,5 раза — содержание хрома.

В дальнейшем исследована зависимость свойств покрытий от давления азота в рабочей камере; при этом сила тока, опорное напряжение, материал катода, условия закрепления и теплоотвода, время процессов очистки и напыления оставались постоянными. В табл. 4 представлены значения микротвердости покрытий в зависимости от давления азота в камере.

Установлено, что наибольшие значения микротвердости достигаются при давлении $P = 10^{-3}$ мм рт. ст.

При таком давлении азота формируется мелкая плотная текстура, близкая к стехиометрическому

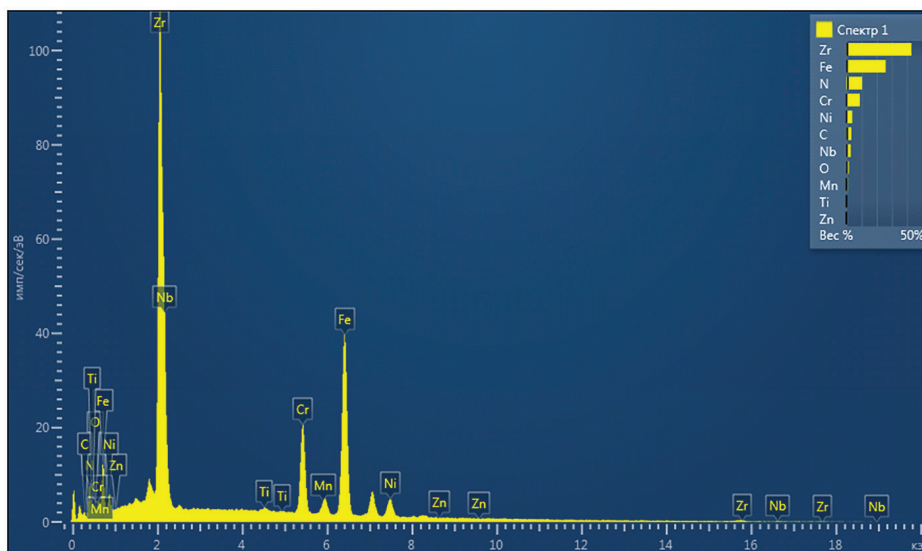


Рис. 2. РФЭС покрытия 12X18H10T+Zr, полученного в среде азота

Таблица 3

Элементный состав покрытия 12X18H10T+Zr

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Масс. %
N	К серия	35,23	0,06272	12,53
Ti	К серия	0,76	0,00759	0,26
Cr	К серия	28,24	0,28243	9,00
Mn	К серия	2,65	0,02652	0,87
Fe	К серия	75,61	0,75606	24,37
Ni	К серия	10,36	0,10359	4,34
Zr	L серия	131,76	1,31757	49,63
Сумма:	—	—	—	100,00

Таблица 4

Зависимость микротвердости покрытия от давления азота в камере

Покрытие	Микротвердость, МПа		
	10^{-4} мм рт. ст.	10^{-3} мм рт. ст.	10^{-2} мм рт. ст.
12X18H10T + Zr	385,6	477,2	344,2
12X18H10T + Al	338,4	401,9	359,2
12X18H10T + Cu	487,6	543,1	442,1

Таблица 5

Микротвердость покрытий при различных температурах подложки

Покрытие	Микротвердость, МПа		
	350 °C	400 °C	450 °C
12X18H10T + Zr	401,6	477,2	398,8
12X18H10T + Al	376,2	401,9	358,1
12X18H10T + Cu	502,7	543,1	511,4

Таблица 6

Зависимость поверхностного натяжения покрытия от температуры подложки

Покрытие	Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м ²		
	350 °C	400 °C	450 °C
12X18H10T + Zr	0,772	0,785	0,764
12X18H10T + Al	0,786	0,801	0,745
12X18H10T + Cu	0,832	1,032	0,878

составу, которая характеризуется оптимальным, с точки зрения металлических свойств, соотношением металлической и ионной составляющих связи. При этом содержание капельной фазы уменьшается.

При дальнейшем повышении давления большое число свободных ионов приводит к резкому увеличению количества пор и отслоений.

Проанализировав результаты исследования, можно сделать вывод о том, что образцы, полученные при давлении азота $P = 10^{-3}$ мм рт. ст., имеют наиболее равномерно распределенную мелкую плотную структуру, минимальное содержание капельной фазы, пор, напылов, отслоений и наибольшие значения микротвердости.

Далее исследовано влияние температуры подложки на микротвердость покрытий, результаты которых представлены в табл. 5.

Эти значения микротвердости коррелируют со значениями поверхностной энергии для этих температур, представленными в табл. 6.

Установлено, что оптимальная температура подложки для всех наносимых покрытий составляет 400 °C. Это объясняется тем, что измельчение зер-

новой структуры материала покрытия с увеличением температуры подложки сопровождается ростом твердости до некоторого критического среднего размера нанозерна. В этом проявляется влияние размерного фактора на механические свойства наноструктур [12 – 14].

Выводы. Установлены технологические параметры нанесения высокоэнтропийных ионно-плазменных покрытий при одновременном распылении многоэлементных катодов:

— с увеличением тока дуги испарителя поверхностное натяжение покрытия уменьшается, что объясняется быстрым ростом его толщины, приводящим к увеличению плотности дислокаций в формируемом покрытии. Оптимальное значение тока дуги составляет 110 А;

— покрытия, полученные при давлении азота $P = 10^{-3}$ мм рт. ст. и температуре подложки 400 °C, имеют наиболее равномерно распределенную мелкую плотную структуру, минимальное содержание капельной фазы, пор, напылов, отслоений и наибольшие значения поверхностной энергии;

— установленные параметры нанесения ионно-плазменных покрытий обеспечивает наибольшие

значения поверхностной энергии и увеличение микротвердости на 30 %.

Библиографический список

1. Yeh W., Chen S. K., Lin S. J. [et. al.]. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6. P. 299–303. DOI: 10.1002/adem.200300567.
2. Соболев О. В., Андреев А. А., Горбань В. Ф. [и др.]. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti–V–Zr–Nb–Hf и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом // *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38, вып. 13. С. 40–47.
3. Otto F., Yang Y., Bei H. [et. al.]. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. P. 2628–2638. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.01.042.
4. Tsai M. H., Yeh J. W. High-entropy alloys: a critical review // *Materials Research Letters*. 2014. Vol. 2. P. 107–123. DOI: 10.1080/21663831.2014.912690.
5. Schuh B., Mendez-Martin F., Vulker B. [et. al.]. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation // *Acta Materialia*. 2015. Vol. 96. P. 258–268. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.06.025.
6. Погребняк А. Д., Багдасарян А. А., Якущенко И. В. [и др.]. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // *Успехи химии*. 2014. Т. 83, № 11. С. 1027–1061.
7. Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н. Методы определения поверхностной энергии твердых тел // *Успехи физических наук*. 1962. Т. 76, вып. 2. С. 283–305.
8. Zenkiewicz M. Methods for calculation of surface free energy of solid // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007. Vol. 24, Issue 1. P. 137–145.
9. Claeys M. Determination of Surface Energy using different approaches. Dusseldorf: Inst. Pharmazeutische Technologie und Biopharmazie. 2009. 55 p.
10. Пат. № 57691 Республика Казахстан. Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел / Юров В. М., Ещанов А. Н., Кукетаев А. Т.; опубл. 15.12.08, Бюл. № 12.
11. Eremin E. N., Yurov V. M., Laurynas V. C. [et. al.]. Method for determining the surface energy of nitrides, carbides and borides // *IOP Conference Series: Journal of Physics*. 2019. Vol. 1210. P. 012041-1–012041-7. DOI: 10.1088/1742-6596/1210/1/012041.
12. Псахье С. Г., Зольников К. П., Коноваленко И. С. Синтез и свойства нанокристаллических и субструктурных материалов. Томск: Изд-во ТПУ, 2007. 264 с.
13. Musil J., Polakova H. Hard nanocomposite Zr-Y-N coatings, correlation between hardness and structure // *Surface*

and Coatings Technology. 2000. Vol. 127. P. 99–106. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00560-0.

14. Dunstan D. J., Bushby A. J. Grain size dependence of the strength of metals: The Hall–Petch effect does not scale as the inverse square root of grain size // *International Journal of Plasticity*. 2014. Vol. 53. P. 56–65. DOI: 10.1016/j.ijplas.2013.07.004.

ЕРЕМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение», директор машиностроительного института Омского государственного технического университета.

SPIN-код: 2894-2461

AuthorID (РИНЦ): 175269

AuthorID (SCOPUS): 6603904601

ResearcherID: J-4245-2013

Адрес для переписки: weld_techn@mail.ru

ЮРОВ Виктор Михайлович, кандидат физико-математических наук, доцент (Казахстан), директор научно-исследовательского центра «Ионно-плазменных технологий и современного приборостроения» Карагандинского государственного университета им. академика Е. А. Букетова, г. Караганда, Республика Казахстан.

SPIN-код: 4088-1850

AuthorID (РИНЦ): 645541

Адрес для переписки: exciton@list.ru

ЛАУРИНАС Витаутас Чесловасович, кандидат физико-математических наук, доцент (Казахстан), профессор кафедры «Физика и нанотехнология» Карагандинского государственного университета им. академика Е. А. Букетова, г. Караганда, Республика Казахстан.

AuthorID (РИНЦ): 365570

Адрес для переписки: vitas-laurinas@rambler.ru

СЫЗДЫКОВА Айгуль Шаяхметовна, директор политехнического колледжа корпорации «Казахмыс», г. Балхаш, Республика Казахстан.

Адрес для переписки: aigul.syzdikova@gmail.com

Для цитирования

Еремин Е. Н., Юров В. М., Лауринас В. Ч., Сыздыкова А. Ш. Влияние технологических параметров нанесения многоэлементных ионно-плазменных покрытий на их качество // *Омский научный вестник*. 2019. № 4 (166). С. 9–13. DOI: 10.25206/1813-8225-2019-166-9-13.

Статья поступила в редакцию 20.05.2019 г.

© Е. Н. Еремин, В. М. Юров, В. Ч. Лауринас, А. Ш. Сыздыкова