

УДК 621.793.74

**Н.В. БЕЛАН¹, В.В. КОЛЕСНИК¹, С.С. ИВАЩЕНКО¹, В.П. КОЛЕСНИК¹,
Д.В. СЛЮСАРЬ¹, А.Н. ПРОКОПЕНКО²**

¹*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина*

²*ОАО «Мотор Сич», Украина*

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Разработана инженерная методика расчета компонентного состава многослойного многокомпонентного покрытия. Проведены эксперименты по получению многокомпонентных покрытий типа Me-Cr-Al-Y с различным процентным содержанием компонентов. В качестве иллюстрации достоверности методики рассмотрен случай увеличения процентного содержания алюминия и добавления никеля. Расчетное процентное содержание дополнительных компонентов сплава удовлетворительно совпадает с экспериментально полученными данными. Предложенная методика может быть использована при предварительной оценке процентного содержания компонентов в формируемом покрытии, а также для определения степени регулировки стехиометрии в процессе формирования покрытия.

формирование покрытий, многослойные покрытия, защитные покрытия, стехиометрия, ионное распыление, ионный магнетрон

Введение

Для защиты деталей транспортных и энергетических машин, которые работают в тяжелых внешних условиях (повышенные температуры, вибрация, эрозия, коррозия и т.д.), используются многослойные многокомпонентные защитные покрытия.

Существует довольно много способов получения защитных покрытий. Фундаментальные работы по исследованию физических процессов в электроракетных двигателях послужили толчком к развитию новых методов нанесения покрытий в вакууме, использующих различные формы электрического разряда.

1. Формулирование проблемы

В настоящее время одной из важнейших задач вакуумных технологий является получение многослойных многокомпонентных покрытий. Интерес к таким покрытиям вызван более широким спектром их свойств по сравнению с однокомпонентными покрытиями. При получении однокомпонентных

покрытий на первое место выходила задача повышения производительности процесса при одновременном снижении энергетических затрат и улучшении качества покрытий. Эта задача была решена [1 – 3]. При формировании же конденсатов на основе многокомпонентных материалов на первое место выходит другая задача: получение покрытий заданного состава.

Сопоставляя особенности известных вакуумных методов формирования покрытий, необходимо отметить, что для выполнения поставленной задачи магнетронный метод ионного распыления обладает рядом безусловных преимуществ по сравнению с другими вакуумными методами. Одним из наиболее важных преимуществ магнетронных методов осаждения покрытий, в свете поставленной задачи, является то, что пленки многокомпонентных материалов, полученные этими методами, в большинстве случаев имеют тот же состав, что и материал распыляемого катода [4, 5]. Однако довольно часто в состав жаропрочных сплавов входят химически ак-

тивные элементы (например, алюминий, иттрий, титан и др.), которые реагируют с остаточной атмосферой в вакуумной камере. Поэтому для сохранения стехиометрии формируемого многокомпонентного покрытия возникает необходимость коррекции процентного содержания компонентов распыляемого сплава. Классические схемы магнетронных систем распыления, применяемых для получения многокомпонентных покрытий, предполагают необходимость использования катода из того же материала. Следовательно, для регулировки стехиометрии многокомпонентных покрытий в процессе их формирования возникает необходимость введения в рабочую зону дополнительных корректирующих катодов, что ведет к усложнению конструкции технологического отсека и систем электропитания и является существенным недостатком.

2. Решение проблемы

Разработанная в ХАИ установка на базе ионного магнетрона с виртуальным плазменным анодом [6] устраняет некоторые из недостатков. Она позволяет формировать покрытие путем совместного распыления катодов-мишеней, изготовленных из материалов компонентов покрытия и проводить регулировку стехиометрии многокомпонентных покрытий в процессе их формирования. Учитывая физические характеристики материалов, составляющих покрытие, геометрию катодов-мишеней и изменение плотности тока на них, можно предварительно оценить получаемый состав покрытия.

Для разработки методики расчета процентного содержания компонентов многокомпонентного покрытия вводится предположение, что формирование покрытия каждого компонента происходит послойно и отношение толщины пленки одного из компонентов к общей толщине полученного конденсата

численно равно процентному содержанию данного компонента. Тогда в общем случае толщина покрытия определяется как

$$\delta = V_{oc} \cdot t_{oc}, \quad (1)$$

где V_{oc} – скорость осаждения;

t_{oc} – время осаждения покрытия.

Скорость осаждения покрытия V_{oc} пропорциональна скорости распыления V_p :

$$V_{oc} = K_n \cdot V_p, \quad (2)$$

где K_n – коэффициент использования распыляемого материала, учитывающий потери массы на конструктивных элементах вакуумной камеры, который определяется экспериментально. Величина K_n зависит от свойств распыляемого материала, технологических параметров системы (давления плазмообразующего газа, подводимой к разряду мощности, плотности тока на катодах, величины потенциала на подложке, а также конструктивных особенностей технологического отсека) и лежит в пределах 0,5...0,9.

Скорость распыления определяется как произведение коэффициента распыления материала, зависящего от энергии ионов плазмообразующего газа, бомбардирующих катод-мишень на объем распыленного материала с катода-мишени в единицу времени с единичной площадки. Принимаем коэффициент аккомодации $\alpha \approx 1$, то есть все распыленные частицы, попавшие на подложку, осаждаются на ней. Тогда скорость осаждения покрытия имеет вид:

$$V_{oc} = K_n \cdot K_p(E_i) \cdot \gamma_{уд}, \quad (3)$$

где $K_p(E_i)$ – коэффициент распыления материала, зависящий от энергии ионов плазмообразующего газа, бомбардирующих катод-мишень;

$\gamma_{уд}$ – объем распыленного материала с катода-мишени в единицу времени с единичной площадки.

Так как коэффициент accommodations $\alpha \approx 1$, то объем осажденного материала, получаемый в единицу времени t на единичной площадке, может быть представлен в виде

$$\gamma_{уд} = \frac{M}{\rho \cdot S_{общ} \cdot t}, \quad (4)$$

где ρ – плотность распыляемого материала;

$S_{общ}$ – общая площадь поверхности, на которую наносится покрытие;

M – распыленная с катода-мишени масса, которая определяется как произведение массы распыляемой одной частицей m на общее количество частиц, бомбардирующих мишень N :

$$M = m \cdot N, \quad (5)$$

где m – определяется как произведение атомного веса распыляемого материала A и атомной единицы массы m_a :

$$m = A \cdot m_a, \quad (6)$$

а число частиц, бомбардирующих катод-мишень – N , можно выразить через технологический параметр j_k :

$$N = \frac{j_k \cdot S_M}{e}, \quad (7)$$

где j_k – плотность тока на катод-мишень;

S_M – площадь поверхности распыляемого компонента;

e – элементарный заряд.

Учитывая выражения (5) – (7) выражение (4) удобно представить в виде:

$$\gamma_{уд} = \frac{M}{\rho} = \frac{A \cdot m_a}{\rho \cdot S_{общ} \cdot t} \cdot \frac{j_k \cdot S_M}{e}. \quad (8)$$

Подставив выражение (8) в выражение (3) получим:

$$V_{ос} = K_{и} \cdot K_p(E_i) \cdot \frac{S_M}{S_{общ}} \cdot \frac{A \cdot m_a}{\rho \cdot t} \cdot \frac{j_k}{e}. \quad (9)$$

Таким образом, толщина однокомпонентного покрытия ($i = 1$) на единичной площадке имеет вид

$$\delta_1 = K_{и1} \cdot K_p(E_{i1}) \cdot \frac{S_M}{S_{общ}} \cdot \frac{A_1 \cdot m_a}{\rho_1 \cdot t} \cdot \frac{j_{k1}}{e} \cdot t_{ос1}. \quad (10)$$

В качестве модельного покрытия было выбрано двухкомпонентное покрытие алюминидного типа и проведены эксперименты по определению толщины и скорости осаждения компонентов покрытия.

На первом этапе при осаждении пленки из одного из компонентов покрытия (другой компонент не распылялся) определялась толщина покрытия, полученного в единицу времени на единичной площадке. Затем та же самая операция проводилась для другого компонента.

Далее одновременно осаждался алюминий и никель (при тех же условиях, что и при осаждении одного из компонентов). Определение толщины полученного покрытия показало, что ее (толщину) можно приближенно оценить как сумму толщин каждого из компонентов, если бы они осаждались послойно. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали, что соотношение толщин компонентов численно равно процентному содержанию этих компонентов в покрытии (в пределах погрешности эксперимента).

Таким образом, при формировании многокомпонентного покрытия его толщину можно рассматривать как сумму толщин покрытий каждого компонента:

$$\delta_{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \delta_i. \quad (11)$$

Для получения многокомпонентных покрытий использовался ионный магнетрон [7]. Рассмотрим элементарную зону, которая включает в себя несколько катодов-мишеней, изготовленных из различных материалов.

Известно, что плотность потока массы обратно пропорциональна квадрату расстояния от мишени до подложки [3]. Так как подложка совершает планетарное движение вокруг катодов-мишеней, то можно считать, что расстояния от мишеней, изготовленных из различных материалов, до подложки приблизительно равны и в дальнейших рассуждениях разницу этих расстояний, можно не учитывать.

Процентное содержание компонента в покрытии зависит от отношения площади распыляемой поверхности катодов-мишеней, изготовленных из материала данного компонента к общей площади приемной поверхности, на которую осаждается покрытие. В данном случае приемной поверхностью является обечайка, в плоскости которой движется подложка. Этот факт обусловлен радиальным разлетом плазмы, что является особенностью исследуемой системы [8].

Таким образом, подставляя выражение (10) в выражение (11) и учитывая приведенные допущения и предположения можно получить выражение для определения толщины многокомпонентного покрытия:

$$\delta_{\Sigma} = \sum_{i=1}^N K_{ni} \cdot \frac{S_{mi}}{S_{\text{общ}}} \cdot K_{pi}(E_i) \cdot \frac{A_i \cdot m_a}{\rho_i \cdot t} \cdot \frac{j_{ki}}{e} \cdot t_{\text{ос}i} \quad (12)$$

где K_{ni} – коэффициент использования i -го распыляемого материала;

S_{mi} – площадь поверхности i -го распыляемого компонента;

$S_{\text{общ}}$ – общая площадь поверхности, на которую наносится покрытие;

$K_{pi}(E_i)$ – коэффициент распыления i -го компонента, зависящий от энергии ионов плазмообразующего газа, бомбардирующих катод-мишень;

A_i – атомный вес i -го компонента;

ρ_i – плотность i -го распыляемого материала;

j_{ki} – плотность тока на i -ю группу мишеней;

$t_{\text{ос}i}$ – время напыления i -го компонента.

Используя выражение (12) можно приближенно оценить процентное содержание i -го компонента X_i в покрытии:

$$x_i = \frac{\delta_i}{\delta_{\Sigma}} \cdot 100\%, \quad (13)$$

где δ_i – толщина покрытия i -го компонента;

δ_{Σ} – толщина многокомпонентного покрытия.

Для подтверждения предлагаемой методики была проведена серия экспериментов по формированию многокомпонентного покрытия типа Me-Cr-Al-Y с различным процентным содержанием компонентов [7]. В качестве иллюстрации достоверности методики рассмотрен случай увеличения процентного содержания алюминия и добавления никеля.

Толщина покрытия при распылении базового сплава Co – (18...20)% Cr – (5...7)% Al – (0,3...0,4)% Y, полученного на опытном образце за час, составила 0,8 мкм. По данным рентгенофлуоресцентного анализа было сформировано многокомпонентное покрытие с содержанием основных компонентов 50,0% Co – 19,0% Cr – 6,0% Al – 0,4% Y. Таким образом, стехиометрический состав базового сплава и полученного покрытия практически идентичен, что согласуется с данными других авторов [4, 5].

Толщина покрытия с добавлением алюминия и никеля, при постоянных технологических параметрах (давлении плазмообразующего газа, подводимой к разряду мощности, а также величины потенциала на подложке) составляла – 1,37 мкм. По площади дополнительных катодов-мишеней можно определить плотность тока на них. Затем рассчитывается (выражение (10)) толщина покрытия дополнитель-

ного компонента, как если бы он осаждался послойно с распыляемым сплавом Me-Cr-Al-Y. Затем та же самая операция проводится и для другого дополнительного компонента.

Так для рассматриваемого случая толщина, получаемая при распылении дополнительной мишени, изготовленной из алюминия, составляет 0,13 мкм, а для никеля – 0,49 мкм. Следовательно, общая толщина сформированного покрытия (выражение (11)) равна 1,42 мкм. Воспользовавшись выражением (13) можно оценить процентное содержание добавляемых компонентов в покрытии, которое составило: 34,6% для никеля и 16,4% для алюминия.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа экспериментально полученное многокомпонентное покрытие имело следующий состав: 25,4% Co – 36,4% Ni – 8,9% Cr – 21,5% Al – 0,4% Y.

Вз представленных выше результатов видно, что расчетное и экспериментально полученное процентное содержание дополнительных компонентов сплава совпадают на 76% (по алюминию) и 95% (по никелю).

Заключение

Разработана инженерная методика расчета компонентного состава многослойного многокомпонентного покрытия. Предложенная методика может быть использована при предварительной оценке процентного содержания компонентов в формируемом покрытии, а также для определения степени регулировки стехиометрии в процессе формирования покрытия.

Литература

1. Дороднов А.М. Технологические плазменные ускорители // ЖТФ. – 1978. – Т. 48, № 9.
2. Дороднов А.М., Петросов В.А. О физических принципах и типах вакуумных технологических плазменных устройств // ЖТФ. – 1981. – Т. 51, № 3.
3. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
4. Физика тонких пленок. Т. 3 / Под ред. Г. Хасса, Р.Э. Тула. – М.: Мир, 1968. – 332 с.
5. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 2. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
6. Иващенко С.С., Колесник В.В., Колесник В.П. Нанесение многокомпонентных покрытий в квазимагнетронной установке // Авиационно-космическая техника и технология. – Х.: ХАИ, 1998. – С. 287 – 290.
7. Формирование жаростойких покрытий типа Me-Cr-Al-Y / В.В. Колесник, Н.В. Белан, С.С. Иващенко, В.П. Колесник // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. – Х.: ХАИ. – 2002. – Вып. 30 (3). – С. 175.
8. Колесник В.В., Падалка В.Г., Лунев И.В. Исследование процессов генерирования ионных потоков в ионном магнетроне // Авиационно-космическая техника и технология. – Х.: Гос. аэрокосмический ун-т «ХАИ», 1999. – Вып. 12. – С. 58 – 61.

Поступила 20.04.2004

Рецензент: д-р физ.-мат. наук, проф. А.К. Гнап, Национальный аграрный университет, Харьков.