РАЗДЕЛ II. ФИЗИКА

Юров В.М., Гученко С.А., Твардовский А.Н.

Две мишени для магнетронного нанесения высокоэнтропийных покрытий

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)

doi: 10.18411/lj-04-2020-07

idsp: lj-04-2020-07

Аннотация

В работе рассмотрены два литературных метода изготовления магнетронной мишени для получения высокоэнтропийных покрытий и два наших метода, обозначенных Метод 3 и Метод 4. Метод 4 значительно проще всех методов. Сравнение его с микротвердостью, износостойкостью и коэффициентами трения показало, что этот метод может успешно применяться для нанесения покрытий на детали энергетического оборудования (пример, турбинные лопатки) и других отраслях промышленности.

Ключевые слова: магнетрон, мишень, микротвердость, износостойкость, коэффициент трения.

Abstract

Two literary methods for manufacturing a magnetron target for producing highly entropic coatings and two of our methods, designated Method 3 and Method 4, are considered in this work. Method 4 is much simpler than all methods. A comparison of it with microhardness, wear resistance, and friction coefficients showed that this method can be successfully applied for coating parts of power equipment (for example, turbine blades) and other industries.

Key words: magnetron, target, microhardness, wear resistance, friction coefficient.

В работе [1] описаны два метода изготовления магнетронной мишени для получения высокоэнтропийных покрытий. Эти методы изображены на рис.1.

Рисунок 1 - Круглый катод, состоящий из нескольких секторов по числу элементов (а); центрально-симметричный круглый катод с несколькими вставками (б) [1].

Метод 1. Катод изготавливается из распыляемого высокоэнтропийного сплава (ВЭС) с требуемым соотношением элементов при помощи вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого инертного газа. Основной недостаток – относительно неравномерное распределение распыляемых элементов по поверхности подложки.

Метод 2. Изготавливается комбинированный сборный катод, содержащий в себе все распыляемые элементы в виде вставок. На рис. 1, б изображен такой центрально-симметричный катод с несколькими вставками. Главным преимуществом и, одновременно, недостатком системы с одним распылителем является ее относительная

простота. Но, в некоторых случаях, существование такого режима может оказаться невозможным в силу многих факторов: способ распыления мишени, тип реакционного газа, сохранение в покрытии пропорций элементов в исходном сплаве, перераспыление покрытия, наличие в покрытии сразу нескольких капельных фаз, эффективность и т.п.

В настоящей работе мы рассмотрим два комбинированных метода изготовления мишени, которые назовем как Метод 3 и Метод 4.

Метод 3. В основу этого метода взята работа [2]. В основе этого метода лежит принцип механического легирования. Для приготовления мишени CrNiTiZrCu брались микропорошки соответствующих металлов и смешивались в эквиатомных пропорциях. Затем приготовленная смесь порошков помещалась в мелющий стакан планетарной шаровой мельницы изготовленный из карбида вольфрама и добавлялись мелющие тела (шары диаметром 5-10 мм) также изготовленные из карбида вольфрама, масса которых была равна 10-ти массам смеси порошков (рис. 2 а). После стакан наполняли бензином «Галоша», плотно закрывали крышку и включали планетарную шаровую мельницу (скорость вращения равна 500 об/мин., время работы 5 ч.). Полученный гомогенизированный состав затем сушился в вакууме и при помощи прессформы пресовался в плоский диск диаметром 100 мм и толщиной в 5 мм. Далее диск помещался в вакуумную термо печь и спекался в ней в течении 3-х часов. Таким образом, изготовленная мишень CrNiTiZrCu (рис. 2 б) использовалась для дальнейшего магнетронного нанесения покрытий на установке ННВ 6. Нанесение покрытий производилось на подготовленные и шлифованные образцы из стали 12Х18Н10Т.

Рисунок 2 - Микропорошки металлов смешивались и помещались в мелющий стакан планетарной шаровой мельницы (а), состав затем сушился в вакууме и при помощи пресс-формы пресовался в плоский диск диаметром 100 мм и толщиной в 5 мм (б)

Вакуумная камера откачивалась до давления 0,003 Па затем включался ПИНК производился напуск Ar до давления 1 Па на подложку подавался отрицательный потенциал смещения 1000 В и в течении 10 мин. производилась очистка и нагрев поверхности подложки. После давление аргона понижали до 0,1 Па и включался магнетрон. Смещение на подложке уменьшалось до 150 В ток магнетрона поддерживался постоянным 3 А. Подложка располагалась в камере на расстоянии 15 см, время напыления составляло 1 час.

Метод 4. Берем лист стали 12Х18Н10Т толщиной 6 мм, вычерчиваем на нем круг диаметром 102 мм. Зная с рабочих мишеней диаметр выбирания магнетроном металла из мишени, на полученной круглой мишени вычерчиваем круги под фрезеровку посадочных мест под таблетки состоящие из высокоэнтропийного состава. В данном случае диаметр 30 мм и 55 мм. Диаметр таблеток 12,5 мм. Соответственно их входит 13 штук на внешнем ряду и 7 штук на внутреннем ряду с небольшим расстоянием между таблетками. Закрепляем мишень на фрезерном станке и фрезеруем

диаметром 12,5 мм посадочные места под таблетки на глубину 4 мм (рис. 3 а). Берем чистые микропорошки Cr, Ni, Ti, Zr, Cu в равных долях по 12 грамм, из расчета 3 грамма порошка на изготовление одной таблетки (20 таблеток). Засыпаем размалывающие шарики из карбида вольфрама в пропорции 1/10 (порошок/шарики) в размольные ступы из карбида вольфрама, сверху засыпаем микропорошки по 6 грамм в 2-е ступы (для центровки мельницы) и для мокрого помола заливаем спирт выше уровня размольных шариков. Закрываем размольные ступы крышками и закрепляем их в шаровой мельнице. Включаем мельницу и выставляем скорость 500 оборотов/мин. (4 - 5 часов). Достаем размольные ступы, открываем и сливаем через сито (чтобы отделить шарики от эмульсии) полученную эмульсию из микропорошков в чистую тару. Ждем, пока осядет микропорошок на дно. (1 час). Сливаем как можно больше спирта в другую тару. Влажный микропорошок ставим в сушильную печь на температуру 70 градусов. (30 мин.). Полученный сухой порошок пересыпается в тигель и ставим в вакуумную печь с температурой 100 градусов и вакуумом $5 \cdot 10^{-3}$ Па. (3 часа) (рис. 3 б). Достаем порошок из вакуумной печи, вымеряем на весах по 3 грамма на таблетку и с помощью пресса и пресс-формы изготавливаем таблетки. (1 час). Полученные таблетки запекаем в вакуумной печи с температурой 800 градусов в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Запекается на температуре 800 градусов - 1 час. (разогрев/остывание - 6 часов) (рис. 3 в). Используя пресс – прессуем таблетки в посадочные места изготовленной мишени. (15 минут) (рис. 3 г).

а)

б)

в)

г)

Рисунок 3 – Изготовление магнетронной мишени

Нанесение покрытия Cr-Ni-Ti-Zr-Cu в течении 4-х часов на образцы из стали 12X18H10T двумя мишенями с двухрядными таблетками с помощью дуального блока питания магнетрона с включенным «ПИНК» проводилось по методике, описанной выше.

Электронно-микроскопическое исследование было проведено на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN. Исследования проводились при

ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии около 15 мм. Результаты для обоих покрытий приведены на рис. 4.

Рисунок 4 – РФЭС покрытий по Методу 3 (а) и по Методу 4 (б)

В табл. 1 представлен химический состав обоих покрытий.

Таблица 1

Количественный химический состав покрытия по Методу 3 и по Методу 4

Элемент	Fe	Cr	Ni	Ti	Zr	Cu
в аргоне	-	23,3	21,2	19,7	17,1	6,8
в аргоне	23,8	20,7	16,1	14,1	14,5	8,9

В обоих случаях состав отвечает высокоэнтропийным покрытиям (содержание элементов от 5 до 35 %). Но в методе 4 есть железо, входящее в состав стали 12Х18Н10Т, помимо хрома, никеля и титана. Как изменение состава ВЭСов скажется на свойствах покрытия? В табл. 2 представлена микротвердость обоих покрытий.

Таблица 2

Микротвердость покрытия по Методу 3 и по Методу 4

Микротвердость	1	2	3	4	5	6	7	Среднее
Метод 3 HV 0,05=0,49N	839	909	964	842	967	853	921	906,0
Метод 4 HV 0,05=0,49N	742,9	722,8	777,2	729,3	722,9	744,7	757,3	740,0

Из табл. 2 видно, что покрытие по Методу 4 уступает незначительно покрытию по Методу 3. Сравним их с известными ВЭСами из работы [3].

Таблица 3

Микротвердость высокоэнтропийных сплавов [3]

Сплавы	Твердость исходных литых сплавов, HV	Твердость сплавов после отжига, HV
CuTiVFeNiZr	590	600
AlTiVFeNiZr	800	790
MoTiVFeNiZr	740	760
CuTiVFeNiZrCo	630	620
AlTiVFeNiZrCo	790	800
MoTiVFeNiZrCo	790	790
CuTiVFeNiZrCoCr	680	680
AlTiVFeNiZrCoCr	780	
MoTiVFeNiZrCoCr	850	890
316 Нержавеющая сталь	189	155
17-4 PH Нержавеющая сталь	410	362

Микротвердость на уровне остальных ВЭСов не значительно превосходить нержавеющие стали. Измеренная износостойкость по Методу 3 равна $3 \cdot 10^{-4}$ г/мин, а по Методу 4 – равна $4,8 \cdot 10^{-4}$ г/мин, т.е. практически не отличаются. Обратимся теперь к коэффициенту трения обоих покрытий, которые даны в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что коэффициенты трения по Методу 3 и по Методу 4 не отличаются намного, а вот семиатомные сплавы, отмеченные в табл. 4 под номерами 3 и 4, имеют коэффициенты трения почти на порядок больше [4].

Нужно сравнить наши покрытия с твердыми смазочные материалы (ТСМ), которые обеспечивают смазку между двумя поверхностями в условиях сухого или граничного трения в экстремальных условиях. Они приведены в табл. 5 на основе данных работы [5].

Таблица 4

Коэффициенты трения покрытий по меди и алюминию

покрытие	по меди		по алюминию	
	коэффициент трения	погрешность	коэффициент трения	погрешность
CrNiTiZrCu	0,041	0,006	0,066	0,002
FeCrNiTiZrCu	0,091	0,005	0,069	0,003
FeCoCrNiTaTiZr	0,240	0,006	0,191	0,002
FeCoCrNiTaTiAl	0,350	0,001	0,256	0,004

Таблица 5

Твердые смазочные материалы [5]

Твердые смазочные материалы	Коэффициент трения
Дисульфид молибдена	0,05
Йодистый кадмий	0,06
Хлористый кадмий	0,07
Сернокислый вольфрам	0,08
Сернокислосое серебро	0,14
Йодистый свинец	0,28
Графит (приработка во влажном воздухе)	0,10
Хлористый кобальт	0,10
Йодистая ртуть	0,18
Йодистое серебро	0,25

Сравнение табл. 4 и 5 показывает, что наши покрытия лежат на уровне твердых смазочных материалов. Антифрикционные покрытия, полученные по Методу 3 и по Методу 4 применяемые для деталей машин (подшипники, втулки и др.), работающих при трении скольжения и обладающие в определенных условиях низким коэффициентом трения. Причем эти материалы покрытий отличаются низкой способностью к адгезии, хорошей прирабатываемостью, теплопроводностью и стабильностью свойств.

На рис. 5 показаны турбинные лопатки, на которые нанесли покрытие по Методу 4. Сейчас они проходят испытания.

Рисунок 5 - Турбинные лопатки с напылением по Методу 4

Благодарность

*Работа выполнена по программе Министерства образования и науки
Республики Казахстан. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0781.*

1. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А., Турбин П.В., Торяник И.Н. Металлические поверхности и плёнки // Металлофиз. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2013, т. 35, № 8. - С. 1061-1084.
2. Юркова А.И., Чернявский В.В., Кравченко А.И. Формирование структуры и фазового состава нанокристаллического сплава CuNiAlFeCr методом механического легирования // Металлофиз. новейшие технол. 2014, т. 36, № 4. - С. 477-490.
3. Шайсултанов Д.Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn, V, Al и Cu). - Диссертация кандидата технических наук, 2015, Белгород. – 142 с.
4. Юров В.М., Гученко С.А. Механические свойства высокоэнтропийных сплавов FeCoCrNiTaTiAl и FeCoCrNiTaTiZr // Sciences of Europe, 2019, № 42. – С. 59-63.
5. Полюшкин Н.Г. Основы теории трения, износа и смазки. - Красноярск, 2013. - 192 с.