

протонами ядра, которые работают как антенны без нагрузки, то он и будет переизлучён с минимальными потерями, что и наблюдается в опыте.

Как известно процесс приёма электромагнитного излучения заключается в преобразовании электромагнитных волн, пришедших в точку расположения приёмной антенны, в направляемые электромагнитные волны, воздействующие на входное устройство приёмника. Это преобразование выполняется приёмной антенной. Поэтому элементы приёмной антенны должны обладать свойством электропроводимости – поскольку в данном случае

элементами антенны являются кварки, то следует предположить их электропроводимость и соответственно предположить, что они имеют составную линейную конструкцию.

А.П. Пудовкин, Ю.Н. Панасюк, А.А. Иванков  
Основы Теории Антенн

Рекомендовано Учебно-методическим объединением по образованию в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации в качестве учебного пособия Тамбов Издательство ГОУ ВПО ТГТУ 2011 УДК 621.37(075/8) ББК А815я73 П881

## ОСОБЕННОСТИ МНОГОФАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

**Юров Виктор Михайлович**

кандидат физ.-мат. наук, доцент

**Гученко Сергей Алексеевич**

докторант PhD

**Маханов Канат Мэтович**

кандидат физ.-мат. наук, доцент

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,  
Казахстан, Караганда

## MULTI-PHASE COATING FEATURES

**Yurov Viktor**

Candidate of phys.-mat. sciences, associate professor

**Guchenko Sergey**

PhD student

**Makhanov Kanat Matovich**

Candidate of phys.-mat. sciences, associate professor

Karaganda State University named after EA. Buketova,

Kazakhstan, Karaganda

### Аннотация

Одна из ключевых проблем, которые следует решить при создании нанокomпозиционных магнетронных покрытий, - генерация многокомпонентных потоков, осаждаемых на подложку. В настоящее время для понимания механизмов формирования различных функциональных и нанокристаллических покрытий и управления их качеством необходимо использовать широкий набор методов исследования. Поэтому в настоящей работе представлены использованные нами методы исследования физико-механических и физико-химических свойств исследуемых покрытий.

В работе обнаружено образование сверхтвердых покрытий, полученных при одновременном распылении титанового катода и мишени 12X18H10T в среде азота, когда происходит образование нитридных фаз;

Этот результат имеет важное практическое значение для упрочнения деталей механизмов и машин различных отраслей промышленности, в том числе и для деталей агрегатов тепловых электростанций.

### Abstract

One of the key problems that should be solved when creating nanocomposite magnetron coatings is the generation of multicomponent flows deposited on a substrate. At present, to understand the mechanisms of formation of various functional and nanocrystalline coatings and control their quality, it is necessary to use a wide range of research methods. Therefore, this work presents the methods we used to study the physicochemical and physicochemical properties of the coatings under study.

The work revealed the formation of superhard coatings obtained by simultaneous sputtering of a titanium cathode and a 12X18H10T target in a nitrogen medium when nitride phases form;

This result is of great practical importance for hardening the details of mechanisms and machines of various industries, including for parts of units of thermal power plants.

**Ключевые слова:** покрытие, магнетрон, нанокomпозит, поверхность, напыление

**Key words:** coating, magnetron, nanocomposite, surface, sputtering.

Наиболее перспективными для получения наноструктурированных покрытий являются

вакуумные ионно-плазменные методы: магнетронного распыления, ионного и вакуумно-дугового осаждения. Это связано с тем, что кроме термического фактора появляются и другие - высокая степень ионизации, плотность потока и энергия частиц. Качество покрытия можно регулировать путем изменения температуры подложки, давления рабочего газа, потенциала подложки и других технологических параметров [1].

Получение нанокompозитов с помощью магнетронных и ионно-плазменных методов требует осаждения на подложку многокомпонентных потоков. В большинстве случаев синтез покрытий сложного элементного состава реализуется путем послойного или одновременного осаждения на подложку в атмосфере реакционных газов потоков от двух источников: ионных [2], магнетронных [3], вакуумно-дуговых [4] и их комбинации [5].

Одна из ключевых проблем, которые следует

решить при создании нанокompозиционных магнетронных покрытий, - генерация многокомпонентных потоков, осаждаемых на подложку.

В настоящем исследовании мы синтезировали мишени Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al, Fe-Cu-Al, Fe-Mn-Cu-Al и некоторые другие. Использовались также титановые, медные, алюминиевые мишени и мишени из стали 12X18H10T для одновременного распыления при получении многослойных и многофазных покрытий.

Получение многофазных мишеней проводилось в вакуумной печи, показанной на рисунке 1а, путем плавления исходной смеси металлов. Для получения мишеней диаметром 100 мм и толщиной 8 мм, была изготовлена графитовая форма, показанная на рисунке 1б. Вид мишеней, полученных таким способом, показан на рисунке 1в.



Рисунок 1 - Двухколпачковая вакуумная печь (а), графитовая форма для плавки металла (б), вид мишеней, полученных методом вакуумной плавки (в).

В наших исследованиях использовался оптический металлографический микроскоп «Эпиквант». Общее увеличение микроскопа равно произведению увеличения объектива на увеличение окуляра, так как изображение предмета увеличивается в объективе и окуляре. Увеличение современных металлографических микроскопов «Эпиквант» может быть от 60 крат до 1500 при визуальном наблюдении и до 2000 крат при фотографировании.

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. Для каждого образца было сделано по 4 снимка с 4 точек поверхности при разных увеличениях: 245 крат, 1060 крат, 4500 крат и 14600 крат. Путем энергодисперсионных спектров по специальной программе PHI-RHO-Z были определены концентрации элементов. Концентрации элементов определены использованием аналитических сигналов Al  $K_{\alpha}$ , Si  $K_{\alpha}$ , Cr  $K_{\alpha}$ , Mn  $K_{\alpha}$ , Fe  $K_{\alpha}$ , Cu  $K_{\alpha}$

имеющие максимальные интенсивности. При определении значения массовых (G, %) концентраций элементов по PHI-RHO-Z были применены метод Venca и Albee. Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе нами использовался атомно-силовой микроскоп NT-206.

Большая часть экспериментальных данных получена нами в Материаловедческом центре коллективного пользования при Томском государственном университете (г.Томск, Россия). Толщина покрытий и их элементный состав измерялись с помощью электронного микроскопа Quanta 200 3D, который представляет собой систему с электронным и сфокусированным ионным пучками. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на  $CuK_{\alpha}$ -излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, упругих напряжений ( $\Delta d/d$ ) проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а так же программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Для образцов была определена нанотвердость

покрытий с помощью системы наноидентификации по методу Оливера и Фара с использованием индентера Берковича при нагрузке 1 г и выдержки 15 с.

Нами использовался микротвердомер HVS-1000A. Данный прибор разработан с использованием последних достижений в механике, оптике, электронике и компьютерных технологиях для проведения испытаний на твердость металлических и неметаллических материалов, особо мелких деталей или тонких

закаленных слоев. В результате прибор способен обеспечивать стабильными и достоверными высокоточными результатами. Он так же может использоваться для исследования структуры металлических материалов и для определения распределения цементита по поверхности и экспериментов с определением твердости по методу Кнупа.

Для исследования элементного состава были сделаны три пробы на разных участках выбранной площадки покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al (рис. 2).

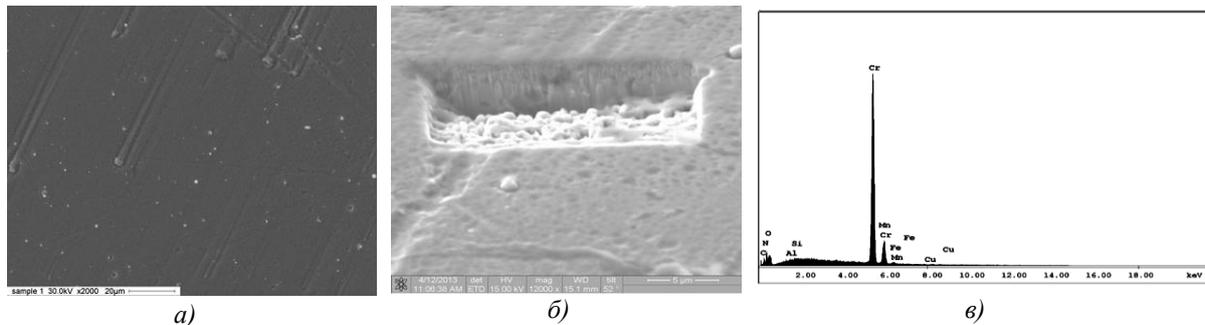


Рисунок 2 – РЭМ-покрытия (а), толщина покрытия (б), РФЭС покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al (в).

На рисунке 2в показан элементный состав покрытия в одной точке выбранной площадки. В таблице 1 приведены процентные соотношения химических элементов покрытия. Для образца № 1 была определена нанотвердость покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота, которая равна 7,413 ГПа, что соответствует 686,57 единицам твердости

по методу Виккерса. Было определены: модуль текучести данного покрытия, который равен 169,51 ГПа, текучесть составляет 0,68 %, и релаксация покрытия равна 0,05%. Для определения всех выше перечисленных параметров было определено число Пуассона для покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота, равное приблизительно 0,30.

Таблица 1

Фазовый состав покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в среде азота

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм
Образец Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в среде азота, 40 мин	FeN <sub>0.0324</sub>	60,6	a = 3,598	103,4
	TiN <sub>0.31</sub> O <sub>0.31</sub>	39,4	a = 4,211	25,6

На образец № 2 из нержавеющей стали было нанесено покрытие 12X18H10T+Ti в газовой среде азота в течение 40 мин. На рис. 3а показано электронно-микроскопическое изображение (РЭМ) покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота модельного образца до начала исследования (а), для измерения толщины нанесенного слоя

покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота модельного образца № 2 на его поверхности была вырезана площадка сфокусированным ионным пучком. Толщина слоя составляет 1,5 микрона. На рис. 3б показана толщина покрытия в газовой среде азота модельного образца № 2, а на рис. 3в - элементный состав покрытия.

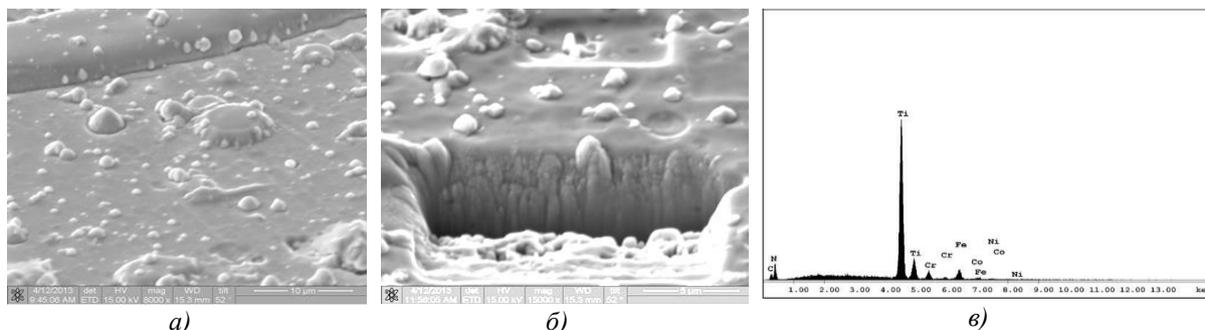


Рисунок 3 – РЭМ-покрытия (а), толщина покрытия (б), РФЭС покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота (в).

Результаты исследования фазового состава и структурных параметров приведены в таблице 2.

Таблица 2

Фазовый состав покрытия 12X18Н10Т+Тi в газовой среде азота

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об.%	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм
12X18Н10Т+Тi в газовой среде азота	FeN <sub>0,0324</sub>	9,8	a = 3.592	10,35
	TiN	85,5	a = 4,240	14,71
	Fe-α	4,6	a = 2.864	7,29

Для образца № 2 была определена нанотвердость покрытия 12X18Н10Т с Ti в газовой среде азота, которая равна 35,808 ГПа, что соответствует 3 316, 2 единицам твердости по методу Виккерса. Были определены: модуль текучести покрытия 12X18Н10Т с Ti в газовой среде азота, который равен 378,56 ГПа, текучесть его составляет 0,15 %, и релаксация покрытия равна 0,05 %. Для определения всех выше перечисленных параметров было определено число Пуассона для покрытия 12X18Н10Т с Ti в газовой среде азота

равное приблизительно 0,27.

На образец № 3 из нержавеющей стали так же было нанесено покрытие 12X18Н10Т+Ti в газовой среде аргона в течение 40 мин. На рис. 4а показано электронно-микроскопическое изображение покрытия 12X18Н10Т+Ti в газовой среде аргона образца до начала исследования. Толщина слоя составляет 989,98 нм. На рис. 4б показана толщина покрытия 12X18Н10Т+Ti в газовой среде аргона образца № 3, а на рис. 4в - элементный состав покрытия.

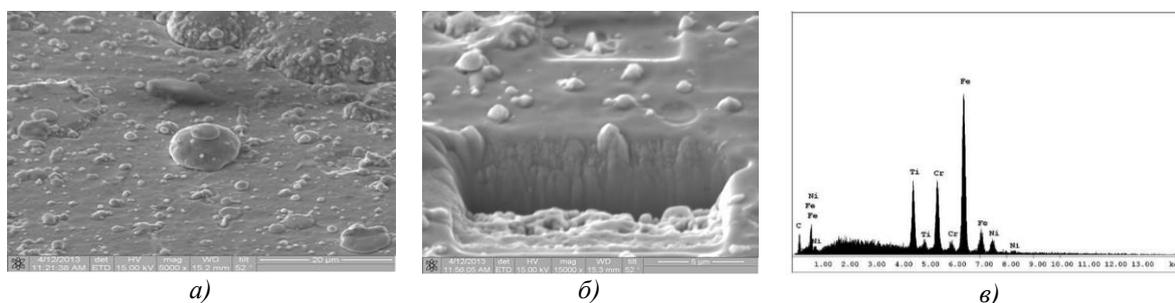


Рисунок 4 - РЭМ-покрытия (а), толщина покрытия (б), РФЭС покрытия 12X18Н10Т+Тi в газовой среде аргона (в)

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что при нанесении покрытий в течение 40 минут формируются покрытия толщиной (1-1,5) мкм. Элементный анализ показал высокое содержание Cr в покрытии Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота - 89,09 %. Покрытие 12X18Н10Т+Ti в газовой среде азота содержит 73 % Ti, а покрытие 12X18Н10Т+Ti в газовой среде

аргона имеет высокое содержание Fe - 64,96 %.

Данное исследование элементного состава показало, что все элементы рабочих мишеней присутствуют в их покрытиях, однако соотношение между ними может значительно изменяться. Это хорошо видно из сравнения РФЭС-спектров катода, полученного нами в [6] (рис. 5), и РФЭС покрытия, показанного на рис. 2.

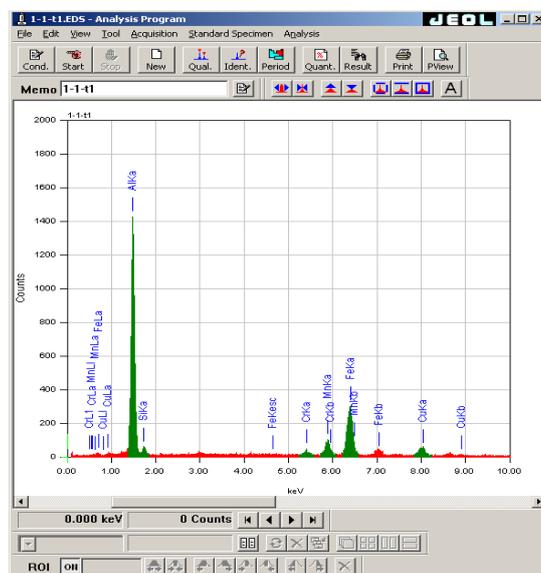


Рисунок 5 - РФЭС-катода Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al [6]

В первом и во втором покрытиях в результате ионно-плазменной обработки образовались нитриды, что и оправдывает возрастание их нанотвердости. В третьем покрытии нанотвердость увеличилась незначительно относительно нанотвердости подложки.

Для покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота нанотвердость равна 7,413 ГПа, для покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота 35,808 ГПа и для покрытия 12X18H10T+Ti в газовой

среде аргона она равна 3,339 ГПа. Из приведенных данных следует, что наибольшей нанотвердостью обладает покрытие 12X18H10T+Ti, полученное одновременным распылением титанового катода и катода из нержавеющей стали в газовой среде азота. Представляет интерес сравнение полученных результатов с известными данными по наноиндентированию других материалов. Такие данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Свойства материалов, рассчитанные по данным наноиндентирования [7]**

Материал	H, ГПа	E, ГПа	R, %
Титан (OT4-1)	4,1	130	19
Многослойная пленка Ti/ $\alpha$ -C:H	8,0	128	34
Аморфная лента Zr-Cu-Ti-Ni	11,5	117	42
Кремний (100)	11,8	174	62
Тонкая пленка Ti-Si-N	28,4	295	62

Результат сравнения показывает, что нанотвердость покрытия 12X18H10T+Ti в среде азота превосходит все представленные в таблице 3 материалы, среди которых последние три используются как упрочняющие и абразивные покрытия.

Структурно-фазовый анализ выявил, что покрытие Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота имеет две фазы FeN<sub>0,0324</sub> - 60,6 %, TiN - 39,4 %, покрытие 12X18H10T+Ti в газовой среде азота имеет три фазы FeN<sub>0,0324</sub> - 9,8 %, TiN - 85,5 %, Fe -  $\alpha$  - 4,6 %. Последнее обстоятельство приводит к резкому возрастанию нанотвердости. В табл. 4 приведены свойства нитридных покрытий.

Видно, что и в этом случае твердость

покрытий 12X18H10T+Ti в газовой среде азота (35,808 ГПа) превосходит твердость всех представленных в таблице 3 покрытий.

Одна из ключевых проблем, которые следует решить при создании наноконпозиционных ионно-плазменных покрытий - генерация многокомпонентных потоков, осаждаемых на подложку. Основная идея, использованная в настоящей работе, заключалась в следующем: для генерации многокомпонентных потоков ионов различных металлов, осаждаемых на подложку, мы использовали многофазный композиционный катод на одной пушке вакуумной установки и однофазный катод из титана на другой пушке.

Таблица 4

**Свойства нитридных покрытий [8]**

Нитрид	Температура плавления покрытия °C	Микро-твердость покрытия ГПа	Электропроводность покрытия, мкОм <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	Поверх. натяжение покрытия, Дж/м <sup>2</sup>	Поверх. натяжение металла, Дж/м <sup>2</sup>
TiN	2945	20,0	40	0,474	1,933
ZrN	2955	16,0	18	0,518	2,125
HfN	3330	22,0	32	0,610	2,503
NbN	2320	14,0	78	0,670	2,741
TaN	3360	17,5	180	0,735	3,014

В процессе одновременного распыления различных катодов ионы металлов перемешиваются в плазме и, после осаждения, формируют покрытие.

**Заключение.**

В настоящей работе показано:

- исследован структурно-фазовый состав многофазных покрытий;
- обнаружено образование сверхтвердых покрытий, полученных при одновременном распылении титанового катода и мишени 12X18H10T в среде азота, когда происходит образование нитридных фаз;

- этот результат имеет важное практическое значение для упрочнения деталей механизмов и машин различных отраслей промышленности, в том числе и для деталей агрегатов тепловых электростанций.

**Работа выполнена по программе МОН РК. Гранты №0118РК000063 и №Ф.0781.**

**Литература**

1. Юров В.М., Вертягина Е.Н., Гученко С.А. и др. Влияние технологических параметров на свойства композиционных покрытий Mn-Fe-Cu-Al // Вестник развития науки и образования, 2011. - № 2. - С. 18-22.
2. Watanabe H., Sato Y., Nie C. et al. The mechanical properties and microstructure of Ti-Si-N nanocomposite films by ion pfliting // Surf. and Coat. Technol. - 2003. - V. 169-170. - P. 452-455.
3. Carvalho S., Ribeiro E/, Rebouta L. et al. Effect of morphology and structure on the elastic behavior of (Ti, Si, Al) N nanocomposites // Surf. and Coat. Technol. - 2003. -V. 174-175. - P. 984-991.

4. Flink A., Larson T., Sjolen J. et al. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti, Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability // Surf. and Coat. Technol. - 2005. - V. 200. - P. 1535-1542.
5. Li Z.G., Mori M., Miyake S. et al. Structure and properties of Ti-Si-N films prepared by ISP assisted magnetron sputtering // Surf. and Coat. Technol. - 2005. - V. 193. - P. 345-349.
6. Гученко С.А., Ибраев Н.Х., Афанасьев Д.А. Композиционные катоды для ионно-плазменных покрытий // Вестник КарГУ, сер. Физика, 2009. - № 4 (56). - С. 41-47.
7. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в наномасштабе (обзор) // ФТТ, 2008. - Т. 50. - № 12. - С. 2113-2142.
8. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. и др. Структура и свойства многофазных ионно-плазменных покрытий. - Караганда: Изд-во Казахстано-Российского ун-та, 2013. - 150 с.