

Литература

1. Формирование композиционных покрытий на основе железа при электрохимическом осаждении из растворов электролитов с керамическими наполнителями / Ф.И Пантелеенко [и др.] // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2009. – № 4. – С. 27–33.

2. Кисель, Ю.Е. О взаимосвязи электрофизических свойств электрохимических покрытий с фазовыми превращениями при их термической обработке / Ю.Е. Кисель // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2012. – № 2. – С. 13–16.

3. Лазерная обработка износостойких композиционных электрохимических покрытий / Г.В. Гурьянов [и др.]. // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – № 9. – С. 32–37.

УДК 669.714 621. 732.18

И.А ИВАНОВ, д-р техн. наук,
А.Г СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,
В.А. ШЕЙНЕРТ (БНТУ)

АНАЛИЗ СОСТАВОВ И МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КАТОДОВ–МИШЕНЕЙ ИЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ

Вакуумно-плазменная обработка сталей и сплавов, с формированием на их поверхности защитных слоев, широко используется для придания поверхности изделий из этих материалов специальных свойств. Наиболее известными и широко применяемыми являются покрытия на основе соединений титана с кремнием, азотом и углеродом. Использование таких соединений обусловлено их свойствами (высокие температуры плавления, твердость, жаропрочность, износ- и коррозионная стойкость) [1]. Процесс вакуумно-плазменного формирования покрытий на основе нитридов, карбидов или оксидов тугоплавких металлов из однокомпонентных металлических катодов достаточно прост в реализации и достаточно хорошо изучен. Качество таких покрытий определяется степенью химической чистоты катода-мишени, правильным выбором смеси

технологических газов и величиной ускоряющего потенциала, подаваемого на подложку.

Однако получение покрытий, состоящих из силицидов тугоплавких металлов или их смеси с нитридами кремния и металла, требует использования в качестве расходных катодов-мишеней сплавов металл-кремний. Известные подходы к получению покрытий типа металл-кремний-азот состоят в одновременном использовании нескольких катодов. Так, для формирования вакуумным электродуговым методом твердых инструментальных покрытий TiAlSiN, обладающих высокой термической стабильностью, исследователями Национального университета технологии Тайбея (Тайвань) предложено использовать три одновременно работающих вакуумно-плазменных испарителя с катодами-мишенями из титана, алюминия, и сплава алюминий-кремний [2]. Элементный состав формируемых покрытий регулировался током дугового разряда в каждом из испарителей и составом технологического газа, состоящего из смеси аргона с азотом. Для получения нанокomпозиционных покрытий TiSiN с содержанием кремния в пределах от 0 до 13,5 % учеными Института аэрокосмических исследований (Оттава, Канада) предложено комбинированное нанесение покрытий высокочастотным магнетронным распылением из катодов-мишеней из однокомпонентных титана и кремния [3]. Работы, проведенные в Белорусском национальном техническом университете и ранее в Физико-техническом институте НАН Беларуси, показывают, что использование сильно легированных катодов-мишеней из сплавов металл-кремний позволяет получать покрытия TiSiN, TiSi(N, C), ZrSiN, TiZrN, AlSiN и др., используя только один вакуумный плазменный испаритель, что значительно упрощает технологическую компоновку вакуумных установок нанесения покрытий и снижает энергозатраты при реализации технологического процесса [4].

Изготовление катодов из сплавов металл-неметалл, особенно с большим содержанием неметалла, может осуществляться разными методами, среди которых наиболее широкое распространение получили способы литья и порошковой металлургии. Данные методы позволяют получать сложнoleгированные и относительно дешевые катоды, использование которых в вакуумных установках плазменного нанесения покрытий обеспечивает постоянство состава генерируемого плазменного потока, возможность вводить в состав ка-

тогда такие элементы, как бор, кремний и т.п., простоту конструкции испарителя и всего технологического процесса. Изготовление катодов и мишеней для вакуумных электродуговых источников плазмы методом электронно-лучевой наплавки хотя и позволяет получать катоды высокой чистоты, но не пригодно для получения многокомпонентных катодов из-за больших различий в скоростях испарения компонент при низких давлениях технологической среды и температурах более 1000 °С [5].

Наиболее ранние из известных работ были направлены на разработку технологии получения катодов с максимально возможным содержанием в них кремния. Анализ равновесных диаграмм состояний сплавов системы кремний-переходный металл IV и VI групп показал, что более всего для решения этой задачи подходят сплавы с содержанием кремния больше 66 ат. % [1]. Покрытия, получаемые из таких катодов, обладают высокой твердостью, значительно повышают жаростойкость и коррозионную стойкость сталей и титановых сплавов, но не обладают эрозионной и противоударной стойкостью. В то же время исследования показывают, что наибольшей твердостью в сочетании с высоким сопротивлением пластическим деформациям обладают покрытия TiSiN с содержанием кремния около 8 ат. % [2].

Цель данной статьи – на основании имеющихся литературных данных сформулировать общие требования к катодам-мишеням вакуумно-плазменных источников из сплавов титан-кремний и обосновать теоретические предпосылки технологических подходов к получению катодов с минимальным количеством кремния.

Изготовление многокомпонентных катодов с большим содержанием неметалла (в частности кремния) крайне важно для реализации всего технологического процесса формирования защитных покрытий и требует краткого рассмотрения некоторых практических моментов.

Несмотря на то, что изготовление порошковых катодов в большинстве случаев значительно проще, чем литых, наиболее широко для получения многокомпонентных катодов используются методы литья, одним из которых является вакуумный индукционный способ получения литых изделий. Порошковые композиции более широко применяются в вакуумно-плазменных устройствах магнетронного типа. Это связано с тем, что термические нагрузки на поверх-

ности мишеней магнетронного источника много меньше, чем на поверхности катодов вакуумных электродуговых испарителей [5]. Рассмотрим некоторые особенности получения литых катодов индукционным переплавом металлов и технического кремния в защитной атмосфере.

Катоды, используемые в вакуумных электродуговых испарительных устройствах, являются съемными и водоохлаждаемыми. В зависимости от конструкции испарителя и способа их закрепления форма катодов может значительно отличаться.

Катоды из сплавов металл-неметалл состоят из двух частей: рабочей части, которая испаряется вакуумной дугой, и пробки, обеспечивающей крепление катода в испарителе и его быструю замену. Исходным материалом для изготовления катодов являются соответствующие металл и кремний. Из-за высокой активности переходных металлов литье происходит в защитной атмосфере (например, аргоне). Используется медный водоохлаждаемый индуктор. Основные требования к процессу изготовления кремнийсодержащих катодов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные параметры, характеризующие процесс изготовления кремнийсодержащих катодов индукционной плавкой

Параметр	Единицы измерения	Значения параметров или их характеристика
Материал тигля	–	оксид алюминия
Материал кокиля	–	графит
Материал пробки	–	медь, титан, сталь, графит
Диаметр водоохлаждаемого индуктора	м	0,1
Общий вес навески	кг	0,25–0,3
Защитная среда	атм.	Ar, 1
Время остывания в защитной среде	мин	20–30

Полученные таким методом катоды характеризуются равномерной структурой, составом и плотностью по высоте.

Результаты термостойких испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Термостойкость сплавов титан-кремний и цирконий-кремний в зависимости от содержания в них кремния

Титан-кремний		Цирконий-кремний	
Содержание кремния (ат. %)	N/Nf	Содержание кремния (ат. %)	N/Nf
70	0,052	68	0,04
80	0,18	76	0,08
86	0,14	83	0,1
92	0,07	88	0,18
95	0,02	95	0,02

Как видно из этой таблицы, максимуму термостойкости соответствуют сплавы системы титан-кремний с содержанием кремния от 80 до 86 ат. %. При дальнейшем увеличении содержания кремния их термостойкость снижается за счет увеличения количества связей металл-кремний и кремний-кремний, имеющих низкую механическую прочность. Уменьшение термостойкости сплавов с уменьшением содержания в них кремния до 70 ат. % связано с низким значением коэффициента теплопроводности самого сплава и увеличением содержания в сплаве дисилицида титана. Такое же изменение термостойкости наблюдается и на сплавах системы цирконий-кремний. Причем уменьшение термостойкости с уменьшением содержания кремния в сплаве из этой системы объясняется увеличением в сплаве дисилицида циркония.

Рассмотренный способ получения композиционных и керамических мишеней характеризуются рядом серьезных недостатков, таких как: высокая остаточная пористость отливки, избыточное содержание примесей, необходимость использования в ряде случаев дорогого и сложного оборудования с высокими энергозатратами.

Перспективным представляется метод металлотермического восстановления компонентов, который может обеспечить в получаемом катоде высокую плотность, химическую и структурную однородность, низкое содержание примесей благодаря явлению самоочистки в волне горения, достижение требуемых механических, тепло- и электрофизических свойств, необходимых для обеспечения качества наносимых покрытий. При этом существенно снижаются материальные и энергетические затраты. При использовании такого

метода плавки в исходных смесях теплоты химической реакции может быть недостаточно для протекания восстановительного процесса в режиме стационарного горения. С этой целью проведены термодинамические расчеты процесса металлотермического восстановления некоторых металлов и кремния, результаты которых представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты термодинамических расчетов реакций металлотермического восстановления титана, молибдена, кремния, меди, никеля, марганца

Реакция восстановления	ΔH , Дж/моль	ΔG , Дж/моль	Термичность q , Дж/г
$\text{TiO}_2 + 4/3\text{Al} = 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$	-173367	-126167	1492
$1/2\text{TiO}_2 + 1/2\text{Si} = 1/2\text{SiO}_2 + 1/2\text{Ti}$	16475	24875	не идет
$1/2\text{TiO}_2 + 1/2\text{Mg} = \text{MgO} + 1/2\text{Ti}$	-129850	-98450	2019
$\text{SiO}_2 + 4/3\text{Al} = 2/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}$	-206267	-142267	2148
$1/2\text{SiO}_2 + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{Si}$	-146325	-106525	2695
$1/3\text{MoO}_3 + 2/3\text{Al} = 1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + 1/3\text{Mo}$	-310267	-273467	4701
$2/3\text{MoO}_3 + \text{Si} = \text{SiO}_2 + 2/3\text{Mo}$	-414217	-404617	3341
$1/3\text{MoO}_3 + \text{Mg} = \text{MgO} + 1/3\text{Mo}$	-353433	-309033	4888
$\text{CuO} + 2/3\text{Al} = 1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$	-396823	-374023	4069
$\text{CuO} + 1/2\text{Si} = 1/2\text{SiO}_2 + \text{Cu}$	-293665	-302765	3141
$\text{CuO} + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{Cu}$	-439990	-409390	4239
$2\text{NiO} + 4/3\text{Al} = 2/3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Ni}$	-638067	-597867	3442
$\text{NiO} + 1/2\text{Si} = 1/2\text{SiO}_2 + \text{Ni}$	-215875	-203975	2434
$\text{NiO} + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{Ni}$	-362200	-334400	3659
$\text{MnO} + 2/3\text{Al} = 1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}$	-173583	-110583	1950
$\text{MnO} + 1/2\text{Si} = 1/2\text{SiO}_2 + \text{Mn}$	-70425	-39325	829
$\text{MnO} + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{Mn}$	-216750	-145950	2274

Анализ полученных результатов показал, что процесс восстановления рассмотренных металлов возможен за счет алюминия, кремния и магния. Титан можно восстановить из соединения только за счет алюминия и магния. Кремний восстанавливается как алюминием, так и магнием. Важным показателем такого процесса является термичность восстановительной смеси. Расчеты показали, что высокой термичностью обладают смеси на основе оксида молибдена, меди, никеля с алюминием, магнием и кремнием, а также оксида кремния с магнием. Для таких смесей не требуется предваритель-

ный подогрев с целью инициирования восстановительной реакции. Для остальных смесей из-за низкой термичности требуется предварительный подогрев. Поэтому при получении силицидов данных металлов потребуются разработка дополнительных мероприятий, позволяющих инициировать восстановительную плавку, обеспечивающую стабильность процесса и получение качественной отливки катодов.

В лабораторных условиях по разработанной методике [6] проведены предварительные эксперименты высокотемпературного синтеза некоторых силицидов. На рисунке 1 приведены фотографии процесса восстановительной плавки и полученный слиток силицида меди.



а – исходное состояние; б – после завершения плавки; в – полученный слиток

Рисунок 1 – Методика и результаты восстановительной плавки силицидов

На основании проведенного анализа и выполненных экспериментальных исследований установлено, что применительно к покрытиям, обеспечивающим высокие эксплуатационные свойства изделий, в качестве катодов-мишеней наиболее перспективно использовать различные сплавы металлов с кремнием. С учетом выявленных существующих способов получения катодов-мишеней актуальным представляется метод металлотермического восстановления компонентов, который может обеспечить в получаемом катоде высокую плотность, однородность, необходимые механические, тепло- и электрофизические свойства при снижении энергетических затрат.

На основе термодинамических расчетов и предварительных экспериментов подтверждена реальная возможность получения силицидов различных металлов с использованием металлотермической восстановительной плавки.

Литература

1. **Филонов, И.П.** Перспективы применения вакуумно-плазменных технологий в машиностроении и инструментальном производстве / И.П. Филонов, Ж.А. Мрочек, И.А. Иванов // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук.–1999.– № 1. – С. 32–40.
2. **Structures and properties of (Ti Al Si) N films** / J.K. Chen [et al.] // Procedia Engineering / – 36 (2012). – P. 335–340.
3. **Superhard Ti-Si-N nanocomposite coatings deposited by combined DC/RF reactive unbalanced magnetron sputtering** / X.Z. Ding [et al.]. // Электронный ресурс: [http:// www.researchgate.net / publication / 2422233096](http://www.researchgate.net/publication/2422233096). Дата доступа 21.05.2015 г.
4. **Плазменно-вакуумные покрытия** / под общ. Ред. Ж.А. Мрочка. – Минск: УП Технопринт, 2004. – 369 с.
5. **Поболь, И.Н.** Новые методы изготовления катодов и мишеней для получения многокомпонентных покрытий / И.Н. Поболь, И.А. Иванов // Современные материалы, оборудование и технология упрочнения и восстановления изделий : сб. тез. н.-техн. конф. – Новополоцк, 1993. – С. 67.
6. **Слуцкий, А.Г.** Исследование процесса получения молибденсодержащей лигатуры методом внепечной металлургии / А.Г. Слуцкий, А.С. Калинин, В.А. Шейнерт // Междунар. науч.-техн. журнал «Наука и техника». – 2012. – № 4. – С. 13–17

УДК 621.794.61: 621.747.02

**Ю.В. СОКОЛОВ, д-р техн. наук (БНТУ),
А.А. ПАРШУТО (ФТИ НАН Б)**

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА СПЛАВЕ Д16

Для повышения эксплуатационной надежности поверхности деталей из алюминиевых сплавов распространение получили методы