

## Развитие современных вакуумных технологий получения покрытий

\* В. А. Васин<sup>а</sup>, \*\* Б. Л. Крит<sup>б</sup>, \*\*\* О. В. Сомов<sup>с</sup>, \*\*\*\* В. А. Сорокин<sup>д</sup>,  
\*\*\*\* В. П. Францкевич<sup>д</sup>, \*\* А. В. Эпельфельд<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ОАО «Полигон МТ»,

ул. НАТИ, д. 13, Московская обл., Чеховский р-н, с. Новый Быт, 142322, Россия, \*e-mail: [info@polygon-mt.ru](mailto:info@polygon-mt.ru)

<sup>б</sup>МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского,

ул. Полбина, 45, г. Москва, 109383, Россия, \*\*e-mail: [bkrit@mail.ru](mailto:bkrit@mail.ru)

<sup>с</sup>ФГБОУ ВПО ПНИПУ,

Комсомольский проспект, д. 29, Пермский край, г. Пермь, 614990, Россия, \*\*\*e-mail: [ovsomov@mail.ru](mailto:ovsomov@mail.ru)

<sup>д</sup>АО «МКБ «Искра» имени И.И. Картукова»,

Ленинградский проспект, д. 35, г. Москва, 125284, Россия, \*\*\*\*e-mail: [okb-iskra@yandex.ru](mailto:okb-iskra@yandex.ru)

Рассмотрены современные технологии вакуумного напыления и газофазного осаждения химических соединений для защиты поверхности изделий, в частности пиролитического осаждения карбидохромовых покрытий с использованием в качестве прекурсора металлоорганических соединений.

*Ключевые слова:* вакуумное напыление, газофазное осаждение химических соединений, пиролитические карбидохромовые покрытия.

УДК 621.793.164

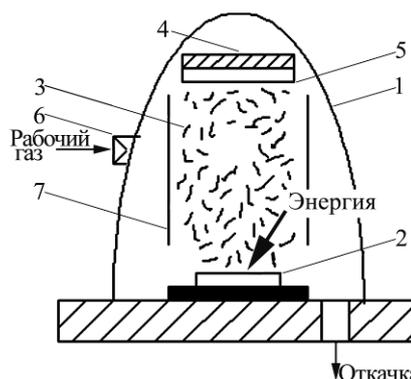
Постоянное совершенствование техники и технологий требует применения конструкционных материалов, способных отвечать жестким требованиям эксплуатации. Эти задачи могут быть решены, среди прочего, использованием современных защитных покрытий.

В настоящее время практически любое изделие или узел включает значительный перечень деталей с теми или иными функциональными защитными покрытиями, повышающими эксплуатационные характеристики (качество, надежность, долговечность). В зависимости от требований, продиктованных условиями работы изделия, покрытия могут улучшать оптические свойства, показатели сопротивления коррозии и износу, повышать термостойкость, обеспечивать электроизоляцию и др. Если при эксплуатации наблюдается одновременное воздействие нескольких неблагоприятных факторов, то к покрытиям предъявляется комплекс специальных требований.

Большой интерес представляют перспективные методы получения покрытий с применением современных вакуумных технологий, таких как вакуумное напыление и газофазное осаждение химических соединений. Они часто не имеют альтернативы, с их помощью можно получать покрытия практически из любых неорганических и некоторых органических материалов. При этом большинство этих методов по основным технико-экономическим показателям отвечают требованиям современных технологий, а свойства напыляемых покрытий удовлетворяют самым жестким условиям эксплуатации изделий.

### ВАКУУМНОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

Вакуумное напыление – группа методов, объединенных общим принципом создания при пониженном давлении потока корпускулярных частиц (атомы, молекулы, ионы) и их осаждения на напыляемую поверхность. Вакуумное напыление широко используется для получения функциональных защитных покрытий (износостойких, коррозионно-защитных, термостойких и др.) на различных подложках (металлических, керамических и др.). На рис. 1 приведена общая схема вакуумного напыления [1].



**Рис. 1.** Общая схема вакуумного напыления: 1 – вакуумная камера; 2 – напыляемый материал; 3 – напыляемые частицы; 4 – напыляемая поверхность; 5 – покрытие; 6 – натекагель; 7 – экран [1].

Процесс вакуумного напыления включает три основные стадии:

- перевод напыляемого материала в газообразное состояние;
- формирование потока напыляемых частиц и их транспортировка к напыляемой поверхности

(НП). При этом желательна максимальная ионизация напыляемых частиц для повышения их энергии и обеспечения возможности управления этим потоком с помощью электрических и/или магнитных полей;

– осаждение (конденсация) напыляемых частиц на НП в виде покрытий (пленок).

В основе вакуумного напыления лежат процессы термического испарения (резистивный, дискретный, электронно-лучевой, высокочастотный индукционный, дуговой нагрев), ионно-лучевого или ионно-плазменного распыления (диодная, высокочастотная, триодная, магнетронная схемы) напыляемого материала в вакууме ( $10^{-3} \div 10^1$  Па) и получения потока напыляемых частиц с заданными параметрами. Термовакuumное испарение заключается в нагреве напыляемого материала в вакууме до температуры, при которой давление паров напыляемых частиц над его поверхностью достигает 1,33 Па и более, дальнейшем его испарении и последующей конденсации на НП. При ионном распылении ускоренные положительные ионы рабочего газа (чаще всего Ar) бомбардируют мишень из напыляемого материала, диспергируя ее поверхность, с последующей конденсацией напыляемых частиц на НП. Непосредственно перед вакуумным напылением для повышения прочности сцепления покрытия с НП, как правило, проводится ее ионная очистка (травление) ускоренными ионами  $Ar^+$  в тлеющем разряде [2].

В современных вакуумных технологиях все чаще применяют так называемое ионное осаждение, заключающееся в ионизации потока напыляемых частиц, что позволяет ускорять их по направлению к НП и активизировать процессы зарождения и роста покрытия с высокой адгезией к подложке. На рис. 2 приведен пример схемы ионного осаждения с индукционным нагревом 4 испаряемого материала 10. Испарение происходит в тлеющем разряде 6 в среде Ar, поступающего в вакуумную камеру 1 через натекатель 9. При этом напыляемая поверхность 7 служит катодом, а тигельный испаритель 3 – анодом тлеющего разряда, зажигаемого с помощью высоковольтного источника питания 2. После предварительной ионной очистки НП сразу начинается нанесение покрытия, при этом совмещение на ранней стадии процессов распыления и напыления позволяет сформировать переходный слой, который обеспечивает высокую прочность сцепления покрытия с основой.

Покрытия из химических соединений, которые не могут быть получены обычным вакуумным напылением (так как происходит их разложение при испарении или распылении), можно получать с помощью реактивного вакуумного

напыления. Для этого в рабочую камеру в процессе напыления вводят дозированное количество активных газов ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ), которые, вступая в химическую реакцию с напыляемыми частицами, обеспечивают осаждение на НП готовых химических соединений (соответственно нитридов, оксидов, карбидов). При этом для создания потока напыляемых частиц могут использоваться любые способы термовакuumного испарения или ионно-плазменного распыления [3].

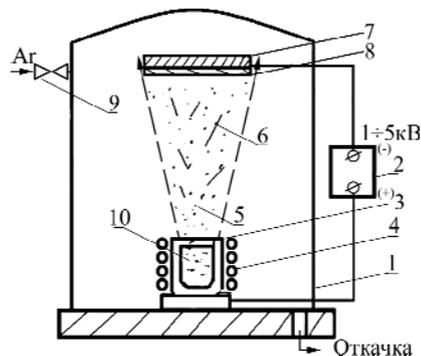


Рис. 2. Схема ионного осаждения с индукционным нагревом: 1 – вакуумная камера; 2 – источник питания; 3 – тигельный испаритель; 4 – высокочастотный индуктор; 5 – поток напыляемых частиц; 6 – тлеющий разряд; 7 – напыляемая поверхность; 8 – покрытие; 9 – натекатель; 10 – испаряемый материал.

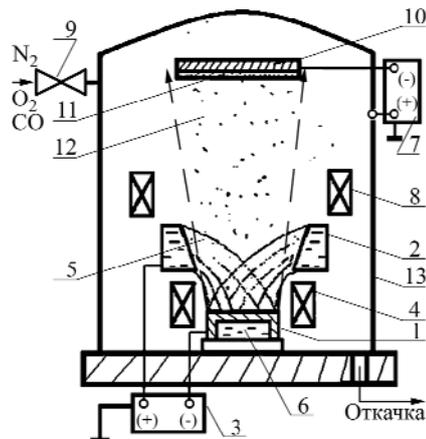


Рис. 3. Схема реактивного вакуумного напыления с дуговым нагревом (катодная форма дуги): 1 – испаряемый материал (катод); 2 – медный водоохлаждаемый анод; 3 – силовой источник питания; 4 – стабилизирующая катушка; 5 – дуговой разряд; 6 – водяное охлаждение; 7 – источник питания высоковольтный; 8 – холловские торцевые ускорители; 9 – натекатель; 10 – напыляемая поверхность; 11 – покрытие; 12 – поток напыляемых частиц; 13 – вакуумная камера.

Реакционному нанесению конденсационных покрытий посвящено большое количество публикаций. Так, перспективный метод плазмохимического синтеза в условиях ионной бомбардировки (нетермической активации) рассмотрен в работе [4]. На рис. 3 приведен пример схемы реактивного вакуумного напыления при дуговом нагреве (катодная форма дуги). Сначала проводят ионную очистку НП при подаче на нее

напряжения до нескольких киловольт от высоковольтного источника питания 7. После снижения напряжения до порядка 100 В начинается конденсация напыляемых частиц на НП. Для получения покрытий из нитридов, оксидов или карбидов через натекатель 9 в вакуумную камеру 13 подают соответствующий активный газ. Данный способ вакуумного напыления обеспечивает высокую плотность потока напыляемых частиц (до  $10^{21}$  см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>), что сравнимо с электронно-лучевым термовакуумным испарением (до  $10^{22}$  см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>). При этом достигается повышение на два порядка величин степени ионизации потока и энергии частиц (до 90% и 40 эВ против 1% и 0,5 эВ), что позволяет получать качественные покрытия с высокой прочностью сцепления с основой.

В качестве примера можно привести нанесение методом испарения-распыления с использованием катодной формы дуги жаро- и эрозийно-стойких покрытий на лопатки турбин авиационных двигателей. Основой для таких покрытий является жаростойкий никелевый сплав (10–15% Al; 5–10% Cr), на поверхности которого образуется оксид алюминия, защитные свойства которого сохраняются до 1200°C. Максимальная температура работы лопаток турбин авиационных двигателей достигает 1100°C на гражданских самолетах и 1200°C – на военных [1].

Выбор метода вакуумного напыления определяется требованиями к покрытию с учетом производительности процесса, экономической эффективности и других факторов. В этом смысле одним из перспективных вакуумных методов получения покрытий из химических соединений с высокими эксплуатационными характеристиками является метод газофазного осаждения карбидохромовых покрытий.

#### ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАРБИДОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Перспективы метода газофазного (пиролитического) осаждения с использованием металлоорганических соединений (МОС) в качестве расходной рабочей жидкости обусловлены высокой технологичностью процесса при его полной автоматизации, возможностью получения покрытий с заранее заданными свойствами и высокими эксплуатационными характеристиками [5].

В процессе пиролитического осаждения МОС переводится в парообразное состояние и при контакте с НП, нагретой до определенной температуры, разлагается с выделением металла или необходимого соединения. Образующиеся при этом газообразные продукты пиролиза удаляют-

ся из зоны реакции и конденсируются в азотной ловушке. В общем случае процесс пиролитического осаждения из паровой фазы на нагретой подложке – НП – можно представить в виде ряда последовательных стадий [6]:

- доставка газообразных реагентов к НП;
- их адсорбция на НП;
- химические реакции и формирование покрытия;
- десорбция продуктов пиролиза;
- отвод газообразных продуктов от реакционной поверхности и их конденсация в азотной ловушке.

В основе метода газофазного осаждения лежит химическая реакция разложения МОС:



где  $T$  – температура;  $n$  – коэффициент;  $M$  – металл;  $R$  – органический радикал или молекула. Процесс проводят в вакууме или атмосфере инертного газа, что связано с опасностью окисления МОС и выделяющихся из них металлов кислородом воздуха.

Для получения металлических и карбидных покрытий, содержащих металлы VI группы таблицы Менделеева, используют бис-ареновые или арен-трикарбонильные соединения этих металлов. Основной реакцией термического разложения бис-ареновых комплексов хрома типа  $Aren_2Cr$  является их молекулярный распад с образованием металла и ароматических углеводородов:

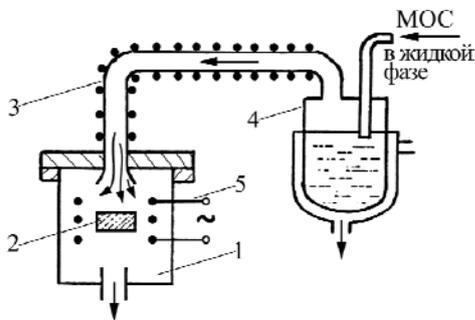


Наряду с ароматическими углеводородами образуются небольшие количества парафиновых углеводородов и водород. Такой состав газообразных продуктов и наличие углерода в осажденном хrome обусловлены частичным разрушением бензольного кольца аренового комплекса и последующими побочными реакциями.

В последние годы все более широкое применение находят пиролитические карбидохромовые покрытия (ПКХП). Для получения ПКХП используют бис-ареновые соединения хрома в нейтральной форме с общей формулой  $Aren_2Cr$  (где  $Aren$  – бензол, этилбензол, толуол, ксилол, кумол и т.д.). Часть бис-ареновых комплексов хрома (например, бис-этилбензол, бис-кумол-хром) являются жидкими и при этом достаточно устойчивыми (переходят в паровую фазу без разложения). Поэтому они представляют особый практический интерес для технологии получения пиролитических карбидохромовых покрытий.

При получении покрытий исходным МОС является промышленная хромоорганическая жидкость «БАРХОС» (смесь бис-ареновых производных хрома, в основном бис-этил- и этилбензолдиэтилбензолхрома) (ТУ-1149-78).

Для нанесения ПКХП наибольшее распространение получили две технологические схемы: с автономным испарением МОС и последующей транспортировкой паров в зону осаждения (рис. 4) и с динамической подачей МОС в жидкой фазе в зону осаждения и последующим его испарением вблизи от покрываемого изделия (рис. 5) [7, 8].



**Рис. 4.** Схема нанесения ПКХП с автономным испарением МОС: 1 – реактор; 2 – подложка; 3, 5 – нагреватели; 4 – испаритель.

Еще более эффективный процесс – осаждение покрытий из равновесной газовой фазы МОС. При этом различают два типа условий: статические и динамические, в которых может находиться конденсированная (обычно жидкая) фаза МОС, равновесная с паровой. В статических условиях равновесная паровая фаза создается испарением твердого или жидкого МОС, неподвижно расположенного внутри испарителя.

На рис. 5 представлены схемы нанесения ПКХП с динамической подачей МОС в жидкой фазе. Осаждение можно осуществлять подачей жидкого МОС самотеком по направляющему приспособлению вдоль покрываемой поверхности изделия (рис. 5а,б), однако это связано с большим перерасходом МОС. Более экономична схема осаждения с применением встроенных испарителей, располагаемых над изделием (рис. 5в,г). Испаритель может нагреваться как за счет теплоизлучения от изделия (рис. 5в), так и от дополнительного нагревателя (рис. 5г).

Процесс формирования ПКХП протекает через ряд стадий:

- испарение МОС – хромоорганической жидкости. Может происходить как автономно в специальном испарителе, так и за счет излучаемой энергии нагретого изделия, при динамической подаче МОС в жидкой фазе;

- транспортировка паров МОС к НП;

- адсорбция (физическая и хемосорбция) паров на НП;

- пиролиз металлоорганических соединений хрома на поверхности изделия с образованием карбида хрома и газообразных продуктов распада;

- образование и рост зародышей карбидохромового покрытия на НП;

- десорбция газообразных продуктов распада;

- отвод газообразных продуктов распада и неразложившейся части хромоорганической жидкости от НП.

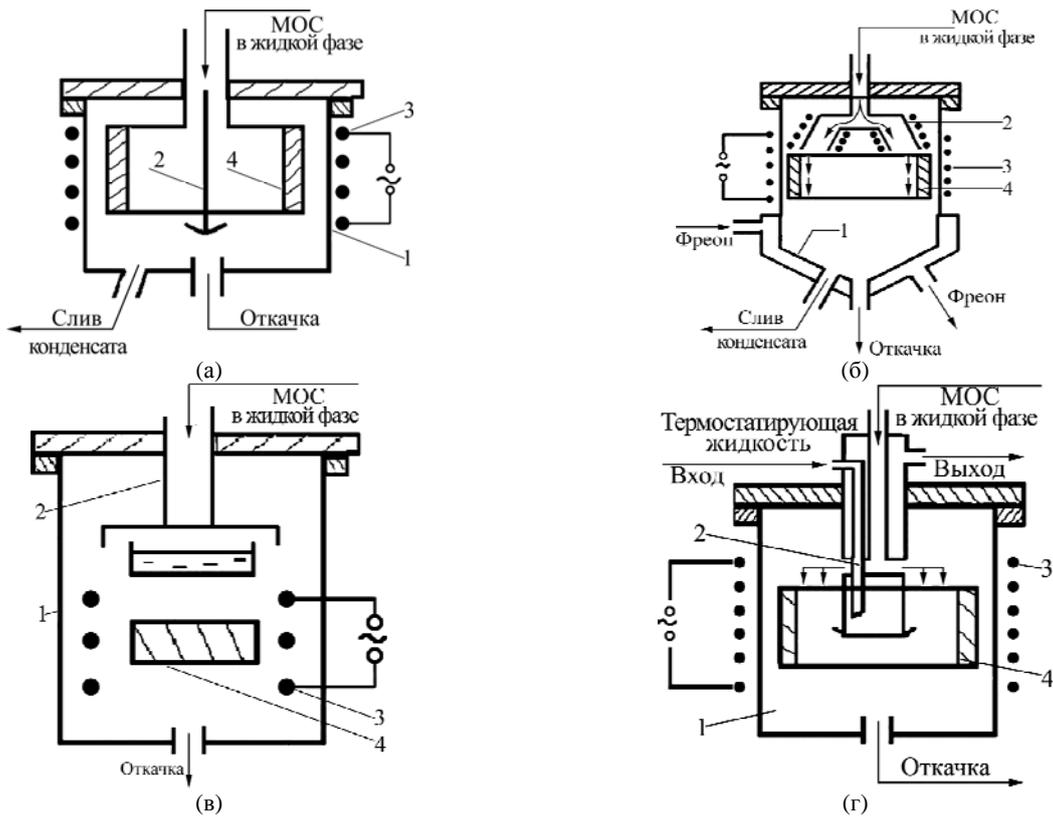
Устройство для нанесения ПКХП представлено на рис. 6 [9].

ПКХП имеют следующие характеристики: средняя микротвердость ПКХП до 25 ГПа; толщина ПКХП в интервале 10–500 мкм практически не влияет на его микротвердость; отклонение микротвердости не превышает 1–2%; разнотолщинность покрытия при толщине 0,1–200 мкм составляет 5–7%; прочность сцепления с основой близка к прочности основного металла; износостойкость – отсутствие износа в паре трибосопрежений «ПКХП-ПКХП»; стойкость в условиях совместного воздействия нескольких факторов (например, коррозии и износа); гидрофобность, а также отсутствие смачивания всеми известными жидкостями, в том числе расплавами; пластичность – деформация до 10% не нарушает сплошности ПКХП; прочность на сжатие до 0,5 ГПа; химическая стойкость – превышает коррозионную стойкость традиционных хромовых и твердых кластерных хромовых гальванических покрытий, при этом полностью отсутствует «контактная коррозия», характерная для пар «сталь-нержавеющая сталь», «сталь-медь» (латунь, бронза)», «сталь-никель» и т.п.

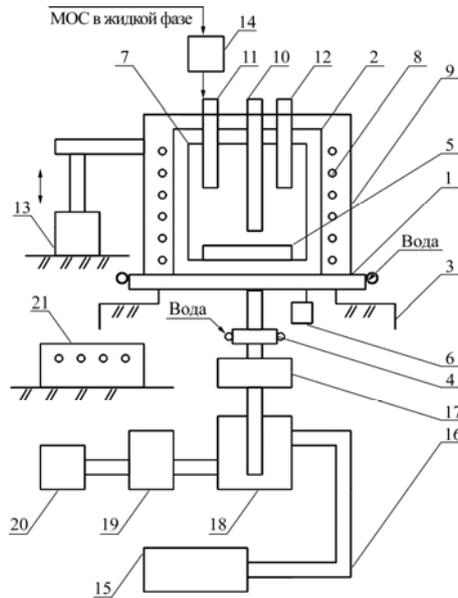
Наличие данных свойств у ПКХП обусловлено составом покрытия, микротвердостью и его структурой. В составе структуры ПКХП, полученного пиролизом «БАРХОС», присутствуют металлический хром, карбиды хрома ( $Cr_3C_2$ ,  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$ ), свободный углерод, кислород в виде  $Cr_2O_3$ . Покрытие имеет слоистую структуру [5].

Механизм образования такой структуры объясняется специфическими особенностями процесса термического разложения бис-ареновых комплексов хрома, в частности, изменением концентрации МОС и продуктов его распада в реакторе и/или непосредственно у НП. Количество слоев в покрытии зависит от схемы осаждения и технологических параметров процесса. Видно, что между стальной подложкой 1 и ПКХП 3 располагается переходный диффузионно-оксидный слой 2 (рис. 7).

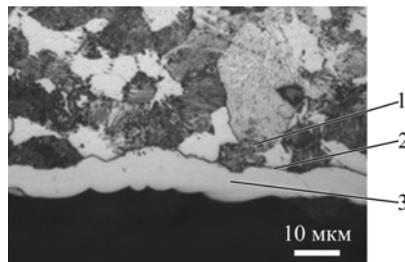
Диффузионно-оксидный слой, состоящий в основном из  $Fe_xO_y$ , формируется в результате активации (кислотного травления) поверхности стального изделия с последующим вакуумным отжигом в реакторе. Продолжительность отжига с непрерывной откачкой (от 1 до 12 часов при



**Рис. 5.** Схемы нанесения ПКХП с динамической подачей МОС в жидкой фазе: 1 – реактор; 2 – испаритель; 3 – нагреватель; 4 – изделие.

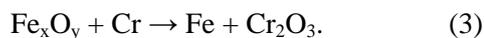


**Рис. 6.** Устройство для нанесения ПКХП: 1 – нижняя часть корпуса; 2 – верхняя часть корпуса; 3 – стол; 4 – патрубок; 5 – рабочий столик; 6 – электродвигатель; 7 – экран; 8 – трубопровод охлаждения; 9 – кожух; 10 – электронагреватель; 11 – испаритель; 12 – термopapa; 13 – гидроцилиндр; 14 – система дозированной подачи; 15 – вакуумная система; 16 – вакуумные трубопроводы; 17 – дожигатель; 18 – азотная ловушка; 19 – десорбент; 20 – сборник конденсата; 21 – автоматизированная система контроля и управления.



**Рис. 7.** Микроструктура покрытия на образце из стали 40X: 1 – стальная подложка; 2 – переходный слой; 3 – ПКХП.

постепенном разогреве от +20 до +460°C) определяет толщину слоя. Затем в процессе нанесения ПКХП в диффузионно-оксидном слое протекает реакция обмена с образованием железа и оксида хрома:



Перемешивание железа, хрома и их оксидов в слое обеспечивает высокую прочность сцепления покрытия с основой. Установлено, что оптимальная толщина диффузионно-оксидного слоя, обеспечивающего максимальную адгезию ПКХП к подложке, находится в диапазоне 0,3÷1 мкм [10].

Таким образом, покрытия, получаемые вакуумными методами, весьма перспективны для применения в различных отраслях промышленности. В частности, пиролитические карбидохромовые покрытия обладают высокими микротвердостью, износо- и эрозийной стойкостью, сопротивлением коррозии и термостойкостью. Они практически беспористы и имеют хорошую прочность сцепления с основой, что обусловлено их особыми составом и структурой переходного слоя на границе с подложкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бобров Г.В., Ильин А.А. *Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование)*. М.: Интермет, 2004. 624 с.
2. Ефремов А.М., Светцов В.И., Рыбкин В.В. *Вакуумно-плазменные процессы и технологии*. Иваново: ИГХТУ, 2006. 260 с.
3. Roth J.R. *Industrial Plasma Engineering. Vol. 2. Applications to nonthermal plasma processing*. Bristol, Philadelphia: Institute of Physics, 2001. 645 p.
4. Барвинок В.А., Богданович В.И. *Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления*. М.: Машиностроение, 1999. 309 с.
5. Анциферов В.Н., Анциферова И.В., Васин В.А., Пашкин В.А., Сомов О.В., Сорокин В.А., Сорокин И.В., Суминов И.В., Францкевич В.П. *Плазменные, лазерные и пиролитические методы нанесения покрытий*. М., СПб.: Реноме, 2012. 404 с.
6. Ильин В.А., Панарин А.В. *Известия Самарского научного центра РАН*. 2011, **13**(4), 357–360.
7. Костенков В.А. Реакционное оборудование для получения покрытий на изделиях различной конфигурации и габаритов пиролитом металлоорганических соединений. В сб.: *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. М.: Наука, 1986. С. 180–201.
8. Патент РФ 2194088. *Устройство для осаждения покрытий из парогазовой фазы*. Заявка № 2000130681/02; заявл. 07.12.2000; опубл. 11.12.2002.
9. Анциферов В.Н., Сомов О.В., Васин В.А. *Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий*. 2005, (11), 256–264.
10. Патент РФ 97731. *Композиционное покрытие для защиты поверхности стальных изделий от износа*. Заявка № 2010113434/02; заявл. 07.04.2010; опубл. 20.09.2010.

Поступила 10.03.15

После доработки 04.05.15

#### Summary

The article describes up-to-date vacuum deposition and chemicals gas-phase deposition technologies for the protection of an object surface, in particular – the pyrolytic deposition of chromium carbide coatings using organometallic compounds as precursors.

*Keywords: vacuum deposition, gas-phase deposition of chemicals, pyrolytic chromium carbide coatings.*