

УДК 538.975: 621.793.18
УКІП
№ держреєстрації 0118U003573
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
(СумДУ)
40007, г. Суми, ул. Римського-Корсакова, 2;
тел. (0542) 33–41–08 факс (0542) 33–40–49

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи,
д-р фіз.-мат. наук, професор
_____ А. М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
**«Закономірності структуроутворення покриттів високоентропійних
багатоелементних систем на внутрішніх поверхнях труб малих діаметрів»**

(Проміжний)

Начальник НДЧ
Канд. фіз.-мат. наук, снс

Д.І. Курбатов

Керівник НДР
Канд. фіз.-мат. наук, доц.

Ю.О. Космінська

Суми–2018

Рукопис закінчено 15 грудня 2018 р.
Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ,
протокол № 6 від 24.12.2018

СПИСОК АВТОРІВ

Виконавці:

Керівник НДР

Провідний науковий співробітник,
канд. фіз.-мат. наук

(15.12.2018)

Ю.О. Космінська
(розділ 2)

Відповідальний виконавець:

Молодший науковий співробітник

(15.12.2018)

Б.В. Дьошин
(розділ 2.1)

Виконавці:

Головний науковий співробітник,
д-р техн. наук

(15.12.2018)

В.І. Перекрестов
(розділ 1)

Доцент,

канд. фіз.-мат. наук

(15.12.2018)

Г.С. Корнющенко
(розділ 3.2)

Асистент

(15.12.2018)

В.В. Наталіч
(розділ 2.2)

Студент

(15.12.2018)

А.С. Домник
(розділ 3.1)

Студент

(15.12.2018)

А.О. Пругло
(розділ 3.2.1)

РЕФЕРАТ

Звіт: 54 с., 26 рисунків, 0 таблиць, 32 джерела посилання.

БАГАТОЕЛЕМЕНТНІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ ПОКРИТТЯ, ІОННО-ПЛАЗМОВЕ РОЗПОРОШЕННЯ, МЕТАЛИ, ВУГЛЕЦЬ, МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ, МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ, СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, МІКРОТВЕРДІСТЬ, АДГЕЗІЯ.

Об'єкт дослідження: процеси формування багатоелементних високоентропійних покриттів на внутрішніх поверхнях труб малих діаметрів при іонному розпорошенні складених стрижнів в чистому інертному середовищі.

Предмет дослідження: Взаємний зв'язок структури, фазового складу, механічних характеристик багатоелементних високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr з технологічними параметрами їх осадження на внутрішніх поверхнях труб малих діаметрів (мінімально 40 мм).

Розроблено і виготовлено вдосконалену конструкцію іонно-плазмового розпорошувача з мішенню у вигляді стрижня, складеного з деталей різних хімічних елементів. Вдосконалений розпорошувач придатний для лабораторного використання для наесення багатокомпонентних покриттів на внутрішню поверхню труб діаметром 40 мм і вище. Створено математичну модель масоперенесення розпорошеної речовини в цьому пристрої для мішені-стрижня різної конфігурації. Модель дозволяє кількісно оцінювати розподіл елементного складу багатокомпонентних металевих покриттів на внутрішній поверхні труб малого діаметру.

За допомогою виготовленого пристрою одержано покриття систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr, а також досліджено закономірності формування їх структурно-фазового стану, елементного складу, мікротвердість та адгезію залежно від тиску робочого газу, температури ростової поверхні та потужності розпорошувача.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 ПРИСТРІЙ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ВНУТРІШНЮ ПОВЕРХНЮ ТРУБ МАЛОГО ДІАМЕТРУ	7
1.1 Функціональні можливості, конструктивні особливості та принцип роботи пристрою.....	7
2 РОЗРАХУНОК РОЗПОДІЛУ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ НА ВНУТРІШНІЙ ПОВЕРХНІ ТРУБ МАЛОГО ДІАМЕТРУ.....	13
2.1 Передумови створення математичної моделі масоперенесення розпорошеної речовини в пристрої з мішенню–стрижнем.....	13
2.2 Фізична модель масоперенесення розпорошеної речовини.....	14
2.3 Модель масоперенесення розпорошеної речовини для складеної двокомпонентної мішені у вигляді двох напівциліндрів	16
2.4 Модель масоперенесення розпорошеної речовини для поздовжньо складеної багатокомпонентної мішені.....	23
3 ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СИСТЕМ Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr.....	28
3.1 Вакуумні умови формування покриттів.....	28
3.2 Структуроутворення та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr сформованих на внутрішніх поверхнях труб.....	31
3.2.1 Методика формування покриттів	31
3.2.2 Отримання та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu–C та Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C	32

3.2.3 Отримання та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C, Ti-Cr-Fe-Co-C та Ti-Cr-Fe-Ni-C з підвищеним вмістом вуглецю	38
3.2.4 ПЕМ–дослідження високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C.....	43
3.2.5 Мікротвердість покриттів та адгезія залежно від таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу, температура ростової поверхні та потужність, що підведена до розпорошувача	47
ВИСНОВКИ.....	49
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	51

ВСТУП

Багатоелементні високоентропійні сплави (БВЕС) в останні роки завоювали суттєву увагу дослідників, які з'ясували такі унікальні їх властивості як особлива структура, високі трибологічні властивості, адгезія, мікротвердість, міцність, стійкість до радіаційного випромінювання і розігріву. Одним із ключових напрямків досліджень БВЕС є підбір складових елементів з метою отримання необхідного поєднання властивостей для вимог конкретного застосування. Покращення експлуатаційних характеристик труб відносно малих діаметрів різного призначення відбувається шляхом нанесення захисних покриттів. При формуванні таких покриттів на основі БВЕС необхідно витримувати рівномірність покриттів за товщиною, структурою та фазовим складом, одночасно досягати їх максимально можливих захисних характеристик, визначених вимогами конкретного застосування труб, а також реалізовувати відтворюваність, контрольованість, відносну простоту та універсальність. Це потребує нових технологій і матеріалів для нанесення покриттів.

В даній роботі для отримання багатоелементних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr використовується унікальний раніше розроблений авторами іонно-плазмовий розпорошувач стрижнів, складених із різних металів. Проводиться конструктивне удосконалення пристрою, що відповідає розмірам труб з мінімальним діаметром 40 мм. При цьому зберігаються експлуатаційні характеристики пристрою, а саме збереження області навколо стрижня, в якій під прямим кутом перетинаються силові лінії електричного та магнітного полів, збереження достатньої вентиляції цієї області аргонном, стабільності розряду, рівномірності покриття. Розробляється математична модель масоперенесення розпорошеної речовини. Для реалізації спектру різних за елементним складом покриттів з високими експлуатаційними характеристиками досліджується вплив технологічних умов на структуроутворення конденсатів із кінцевою метою визначити оптимальні умови та елементний склад для отримання покриттів з високими експлуатаційними характеристиками.

1 ПРИСТРІЙ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ВНУТРІШНЮ ПОВЕРХНЮ ТРУБ МАЛОГО ДІАМЕТРУ

1.1 Функціональні можливості, конструктивні особливості та принцип роботи пристрою

Розроблений авторами проекту пристрій відноситься до іонно-плазмової техніки і може бути використаний для нанесення на внутрішню поверхню циліндрів стійких проти спрацювання, корозійностійких та інших покриттів із металів та їх сполук.

На сьогодні відомий розроблений раніше пристрій [1] з можливістю нанесення покриттів на внутрішню поверхню труб методом іонно-плазмового розпорошення матеріалів у вакуумі. Зазначений пристрій містить анод, циліндричний катод з розпорошуваною частиною у вигляді зрізаного конусу. При цьому співвісно катоду в корпусі анода встановлена водоохолоджувана магнітна система у вигляді постійного магніту циліндричної форми з наскрізним осьовим отвором. Через отвір в область тліючого електричного розряду подається проволочка. Основою роботи пристрою є іонне розпорошення катоду у вигляді зрізаного пустотілого конусу, а також термічне випаровування розігрітого електронами проволочки, що знаходиться під потенціалом аноду. Слід також зазначити, що підвищені токи тліючого розряду реалізуються завдяки магнетронному ефекту та ефекту пустотілого катоду. Разом з тим пристрій [1] не забезпечує достатньо велику площу розпорошення матеріалу для формування покриття. Крім того переважна частина атомів, які розпорошені з обмеженої за площею торцевої частини пустотілого катода, конденсується на його внутрішній поверхні, а не на внутрішній поверхні труби. Пристрій також не дозволяє розпорошувати водночас декілька матеріалів та отримувати покриття зі змінним елементним складом, а розігрівання електронами проволочки, що подається в область розряду з аноду, приводить до випаровування атомів з низькою енергією ($\sim 0,1$ eV). В свою чергу низька енергія атомів, що конденсується, не забезпечує

необхідну адгезію покриттів на внутрішні поверхні труби та гомогенізацію необхідних сполук.

В якості базової моделі пристрою, що при виконанні НДР був вдосконалений для нанесення покриттів на внутрішню поверхню труб, взятий за основу іонний розпорошувач [1] (рис. 1.1).

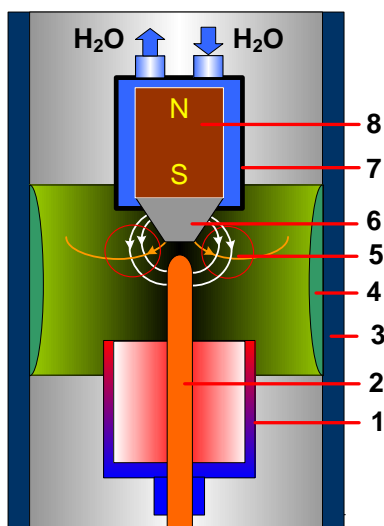


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення перетину іонного розпорошувача стрижнів всередині труби (1 – порожній катод; 2 – розпорошувальний стрижень; 3 – труба для нанесення покриттів; 4 – покриття на внутрішній поверхні труби; 5 – область перетину силових ліній електричних та магнітних полів; 6 – фокусуючий магнітопровід; 7 – охолоджуваний водою корпус аноду; 8 – постійний магніт)

Він містить співвісно розташовані катод та анод, останній з яких має корпус 7 у вигляді герметичного порожнього циліндра, виконаного з немагнітного матеріалу, а також водоохолоджувану магнітну систему 8, розташовану в нижній частині корпусу анода 7. При цьому для концентрації магнітного поля до торцевої частини магнітної системи співвісно їй приєднаний фокусуючий магнітопровід 6 у вигляді зрізаного конуса. Поряд з цим корпус порожнього суцільного катода 1 має форму циліндра верхня відкрита частина якого звернена до анода, а нижня частина корпусу катода приєднана до основи, яка в свою чергу з'єднана з

тримачем. При цьому розпорошувальний елемент 2 у вигляді стрижня розміщений співвісно корпусу катоду в його середній частині. При реалізації тліючого розряду з підвищеним струмом важливе значення має область перетину силових ліній електричного та магнітного полів 5 (див. рис. 1.1), що є необхідною передумовою реалізації магнетронного ефекту. Крім цього стаціонарність розряду при знижених тисках робочого газу підтримує також ефект пустотілого катоду. В разі застосуванні зазначеного пристрою формування покриття на внутрішній поверхні труби відбувається завдяки іонного розпорошення частини стрижня 2, що виступає над пустотілим катодом 1, тобто знаходиться безпосередньо біля магнітопроводу (див. рис. 1.1).

Із зазначеного вище можна зробити висновок про те, що відомий пристрій [1] не дозволяє формувати покриття за рахунок розпорошення частини розпорошувального елемента, що знаходяться всередині пустотілого суцільного корпусу катоду 1. До недоліків пристрою [1] також слід віднести можливість реалізації технологічного процесу тільки при відносно високому тиску робочого газу (~ 10 Па). Останній факт обумовлює розсіювання розпорошених атомів на молекулах робочого газу і, відповідно, зниження потоку осаджуваної на поверхню труби речовини.

Для зменшення впливу зазначених вище недоліків іонного розпорошувача [1] при виконанні проекту була проведена його модернізація, що дозволило, в кінцевому підсумку, зменшити час нанесення покриття на всю внутрішню поверхню труби за умови, коли її довжина перевищує довжину розпорошувального елемента. Основа цієї модернізації полягає в тому, що циліндричний корпус катода був виконаний із сітки. При цьому довжина пустотілого січатого корпусу катода співпадала з усією довжиною розпорошувального елемента (рис. 1.2).

Використання модернізованого розпорошувача стрижнів дозволяє отримувати покриття за рахунок розпорошення усього розпорошувального елемента, що знаходяться всередині циліндричного корпусу катоду, виготовленого із сітки. Слід також підкреслити, що використання складеного із

шайб різних хімічних елементів стрижень, відповідно, дозволяє формувати покриття з різним елементним складом. При цьому важливе значення має застосування сітчатого катоду, що покриває весь розпорощуваний стрижень, тобто більш щільно підходить до аноду. В цьому випадку для реалізації тліючого розряду з підвищеним значенням струму можна використовувати знижений тиск робочого газу (~ 3 Па).

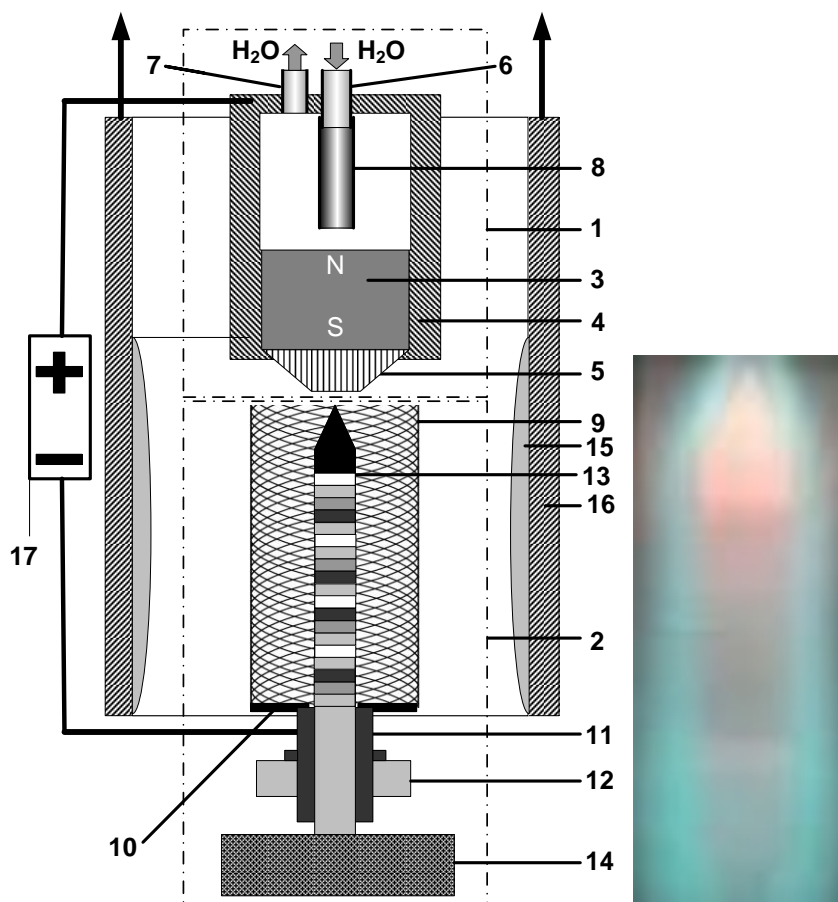


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення перетину модернізованого розпорощувача стрижнів та фото стрижня в процесі розпорощення (1 – анод; 2 – катод; 3 – магнітна система; 4 – корпус аноду; 5 – фокусуючий магнітопровід; 6 – патрубок для подачі води; 7 – патрубок для відведення води; 8 – трубка для підведення води до магнітної системи; 9 – сітчатий корпус катоду; 10 – основа корпусу катоду; 11 – трубчатий тримач катоду; 12 – ізолятор; 13 – розпорощуваний стрижень, що складений із шайб різних хімічних елементів; 14 – механізм переміщення розпорощувального стрижня; 16 – труба для нанесення покриттів; 17 – джерело живлення розпорощувача)

Таке зниження робочого газу тим, що циліндричний корпус катода із сітки виконує ті ж функції, що і суцільний, так як потенціал сітки не дозволяє електронам виходити за межі об'єму циліндричного корпусу катода. Разом з тим, атоми, що розпорошуються із розпорошувального елемента проходять через сітку і конденсуються на внутрішній поверхні труби. Довжина розпорошувального елемента при використанні циліндричного корпусу катода із сітки може сягати 140 мм, що дозволяє водночас формувати покриття на значній площі внутрішньої поверхні труби, довжиною, що приблизно співпадає з довжиною розпорошувального елемента. Експериментально встановлено, що при використанні суцільного циліндричного корпусу катода оптимальна довжина частини розпорошувального елемента, що виходить за межі суцільного циліндричного корпусу катода, становить приблизно 25 мм. На основі розпорошення цієї довжини розпорошувального елемента і формується покриття на внутрішній поверхні труби. При цьому довжина труби, на поверхні якої водночас формується покриття теж складає приблизно 25 мм. Розпорошення частини розпорошувального елемента, що знаходяться всередині суцільного циліндричного корпусу катода, призведе до осадження атомів на його внутрішній частині. В разі збільшення частини розпорошувального елемента, що виступає над суцільним циліндричним корпусом катода понад 25 мм, необхідно підвищувати тиск робочого газу понад 10 Па, що призведе до розсіювання розпорошених атомів на молекулах робочого газу і до відповідного зменшення потоку розпорошених атомів, що конденсуються на внутрішній поверхні труби. За умови, коли довжина труби для нанесення покриття перевищує довжину розпорошувального елемента і є необхідність нанесення покриття на всю внутрішню поверхню труби, остання переміщується відносно розпорошувального елемента. Виходячи з того, що, залежно від структури сіток, втрати потоку розпорошених атомів за рахунок їх зіткнення з матеріалом сітки не перевищують 23 %, а довжина розпорошувального елемента для отримання покриття при переході від суцільного циліндричного корпусу катода до корпусу катода із сітки, відповідно, збільшується від 25 до 140 мм, тобто приблизно на 560 %, час

нанесення покриття необхідної товщини на всю внутрішню поверхню труби, за умови використання циліндричного корпусу катода із сітки, скорочується.

З другого боку, як зазначалося раніше, використання циліндричного корпусу катода із сітки, довжиною, що визначена відстанню від основи корпусу катода до верхнього торця розпорошувального елемента, дозволяє знизити тиск робочого газу до 3 Па при збереженні високих токів розряду. Таке зниження тиску робочого газу дозволяє знизити розсіювання розпорошених атомів на молекулах робочого газу і, тим самим, збільшити осаджуваний потік розпорошених атомів. Це досягається завдяки збільшенню довжини вільного пробігу розпорошених атомів від поверхні розпорошувального елемента до внутрішньої поверхні труби. Так, в разі використання суцільних циліндричних корпусів катода, тиск робочого газу, за умови виходу розпорошувального елемента з циліндричного корпусу катода на 25 мм, повинен перевищувати 10 Па. При таких тисках робочого газу довжина вільного пробігу розпорошених атомів не перевищує 30 мм. У разі використання циліндричного корпусу катода із сітки, довжина якого співпадає з довжиною розпорошувального елемента, тиск робочого газу при збереженні струму розряду знижується до 3 Па, що збільшує довжину вільного пробігу розпорошених атомів приблизно до 50 мм. Таким чином, в разі нанесення покриттів на внутрішні поверхні труб з радіусами понад 30 мм при тиску робочого газу 9,5 Па і при використанні суцільних циліндричних корпусів катода, частина розпорошених атомів буде розсіюватися на молекулах робочого газу і змінювати траєкторію руху на протилежній. Такі технологічні умови зменшують потік речовини, що конденсується, а використання циліндричного корпусу катода із сітки довжиною, що визначена відстанню від основи корпусу катода до верхнього торця розпорошувального елемента, дозволяє знизити тиск робочого газу і, як наслідок, зменшити розсіювання розпорошених атомів на молекулах робочого газу і тим самим підвищити швидкість нанесення покриття або зменшити час технологічного процесу.

2 РОЗРАХУНОК РОЗПОДІЛУ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ НА ВНУТРІШНІЙ ПОВЕРХНІ ТРУБ МАЛОГО ДІАМЕТРУ

2.1 Передумови створення математичної моделі масоперенесення розпорошеної речовини в пристрої з мішенню–стрижнем

Розвиток сучасного матеріалознавства та нанотехнологій суттєво залежить від розробки технологій синтезу нових функціональних покриттів, тонких плівок та наноструктур. На даний час велика увага приділяється як розробці нових підходів, так і вдосконаленню існуючих, включаючи технології на основі іонно-плазмового розпорошення. Так, останнім часом для метода магнетронного розпорошення запропоновані та використовуються нові варіанти його реалізації. Поряд із класичними високочастотним розпорошенням та на постійному струмі з'явилися та набули широкого розповсюдження незбалансоване магнетронне розпорошення, імпульсне магнетронне розпорошення високої потужності та ін. [2–7].

Авторами цієї роботи розвинутий альтернативний підхід на основі магнетронного розпорошення на постійному струмі та розроблено запатентовану серію розпорошувачів, відмінністю яких є використання в одному пристрої ефекту пустотілого катоду та магнетронного ефекту [1, 8–14]. Можливі різні осесиметричні конфігурації цих розпорошувачів залежно від форми і розмірів пустотілого катоду та, відповідно, розпорошувальної мішені. В цій роботі розглядається задача масоперенесення розпорошеної речовини для осесиметричного розпорошувача із напівзамкненим циліндричним пустотілим катодом та складеною мішенню у вигляді стрижня, розташованого на осі пристрою [10–12]. Принцип роботи цього пристрою та експериментальна апробація щодо режимів роботи та нанесення двокомпонентних покриттів металів представлені в [15]. Зазначений пристрій можна використовувати для нанесення захисних покриттів з високою адгезією на внутрішні поверхні труб малих діаметрів (~ 4 см). Зокрема, можна формувати багатоконпонентні

високоентропійні сплави (ВЕС), що характеризуються підвищеними мікротвердістю, трибологічними характеристиками та стійкістю до високотемпературних перепадів [16]. Такі можливості пристрою відкривають перспективи використання покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик широкого спектру різних за призначенням труб. При цьому для отримання максимальної ентропії змішування елементний склад покриттів повинен містити не менше п'яти металів з молярними частками в межах 5–35 % [17]. При формуванні таких покриттів необхідно витримувати рівномірність покриттів за товщиною, структурою та фазовим складом з одночасною реалізацією їх максимально можливих захисних характеристик, визначених вимогами конкретного застосування труб. При використанні розробленого розпорошувача стрижнів його геометричні характеристики, будова складеної мішені та обраний режим роботи суттєво впливають на результуючу структуру та склад покриття. Таким чином, для прогнозування експериментальних результатів в цій частині роботи ставиться задача створити математичну модель масоперенесення розпорошеної речовини від мішені до поверхні осадження, яка дозволила б проводити числові оцінки розподілу елементного складу покриттів вздовж поверхні осадження залежно від конструкції складеної мішені-стрижня при оптимальному режимі роботи розпорошувача.

2.2 Фізична модель масоперенесення розпорошеної речовини.

Розпорошувач стрижнів для отримання покриттів на основі ВЕС працює на комбінації ефекту пустотілого катоду з ефектом дії схрещених електричного та магнітного полів. Основні елементи пристрою представлені на рис. 2.1. На відміну від класичних магнетронних розпорошувачів, цей пристрій має магнітну систему, розташовану в анодному вузлі, що дозволяє створити область концентрованої плазми розряду навколо стрижня та в об'ємі пустотілого катоду. Розпорошена речовина осаджується переважно на внутрішній поверхні труби (рис. 2.1), розташованої концентрично до пустотілого катоду та стрижня.

Рівномірне розпорошення мішені-стрижня відбувається при оптимальних тисках робочого газу (аргону) $\sim 5 - 6$ Па.

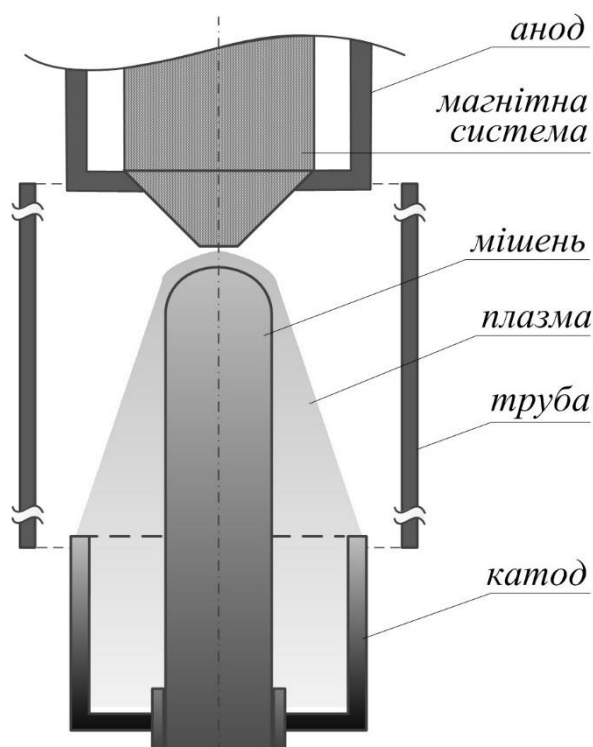


Рисунок 2.1 – Схема розпорошувача мішеней-стрижнів. Розпорошена речовина в радіальному напрямку осаджується на внутрішній поверхні труби

При цьому відомо, що залежно від середньої довжини вільного пробігу, тиску робочого газу, геометричних розмірів простору та співвідношення мас розпорошених атомів та частинок робочого газу може реалізовуватись різний характер масоперенесення розпорошених атомів, а саме прямолінійний рух без зіткнень з частинками робочого газу або внаслідок зіткнень – зворотне розсіяння та зворотна дифузія [18]. При зазначених тисках починають проявлятися процеси зворотного руху атомів, однак в експерименті при тиску 5 Па осадження розпорошених та зворотно розсіяних атомів на поверхні мішені стрижня не спостерігалось. Тому в цій роботі математична модель масоперенесення створюється в два етапи: спочатку в наближенні низького тиску робочого газу та прямолінійних розпорошених потоків, а далі – для умов підвищеного тиску з

урахуванням можливого неінтенсивного розсіяння на частинках робочої атмосфери. При цьому приймається, що розпорошення мішені є рівномірним, а весь потік розпорошених атомів осаджується на поверхні росту.

2.3 Модель масоперенесення розпорошеної речовини для складеної двокомпонентної мішені у вигляді двох напівциліндрів

В цьому розділі розвинута математична модель масоперенесення розпорошених атомів у просторі від мішені-стрижня до внутрішньої поверхні труби для конфігурації розпорошувача, при якій мішень складається з двох поздовжніх напівциліндрів різних металів. Така конфігурація відповідає експерименту роботи [15]. Модель дозволяє оцінювати елементний склад двокомпонентних покриттів та обчислювати молярні частки компонентів покриття залежно від координати поверхні та можливого розташування підкладок в перерізі труби. Підкладки встановлюються в різних точках внутрішньої поверхні труби з метою уможливити подальші дослідження структурно-фазового стану, елементного складу та захисних властивостей покриттів.

На рис. 2.2 показаний поперечний переріз розпорошувальної системи, що включає мішень, трубу, на внутрішню поверхню якої наноситься покриття, з можливими місцями розташування підкладок, та простір між ними, в якому розглядається масоперенесення. В цій конфігурації мішені достатньо розглядати розпорошені потоки в площині, показаній на рис. 2.2, оскільки в експерименті можна створити оптимальні умови для рівномірного розпорошення стрижня по довжині l , таким чином, уникнути залежності елементного складу від координати z в достатньому діапазоні довжини.

Спочатку розвинута спрощена модель для прямолінійних потоків при середній довжині вільного пробігу λ , що перевищує діаметр труби, або низькому тиску робочого газу P_{Ar} . Вихідним рівнянням моделі є кутовий розподіл розпорошених атомів. Добре відомо, що при іонному розпорошенні кутовий

розподіл розпорошених атомів можна задовільно описати косинусоїдальним розподілом, запропонованим для Кнудсенівської ідеальної комірки [19].

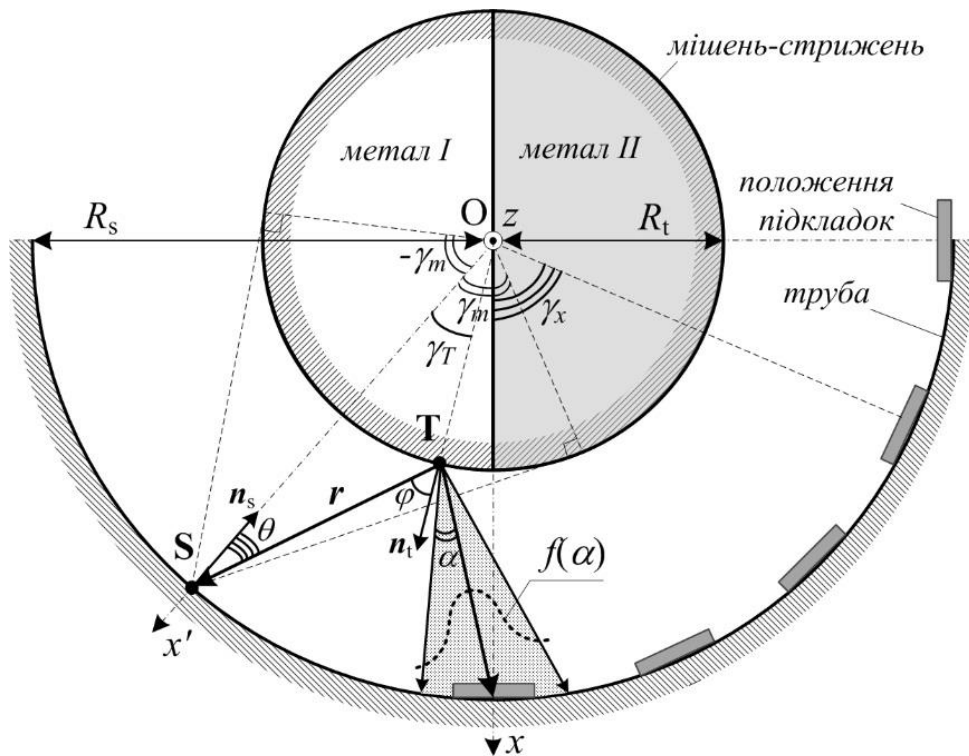


Рисунок 2.2 – Модель масоперенесення розпорошеної речовини для мішені, складеної з двох напівциліндричних стрижнів різних металів, в радіальному перерізі розпорошувальної системи

У випадку розпорошення косинусоїдальний розподіл передбачається теорією каскадних зіткнень для бомбардування поверхні під прямим кутом, але в той же час експерименти та комп'ютерні симуляції показують відхилення від нього. Перш за все, реальна картина кутового розподілу залежить від енергії падаючих частинок та структури поверхні. Враховуючи зазначені фактори, запропоновані різні варіанти апроксимацій розподілу для різних поверхонь та значень енергії частинок [20]. В представленій нами роботі припускається косинусоїдальний розподіл, який задовільно описує розпорошення дрібнодисперсної полікристалічної мішені з поверхнею без переважної кристалографічної орієнтації [21].

Таким чином, кутовий розподіл представляє собою кількість атомів d^2N_{sp} , розпорошених з елементу поверхні dS_t за одиницю часу в межах тілесного кута $d\omega$, і виражається як

$$d^2N_{sp} = N_0 \cos\varphi \frac{d\omega}{\pi} dS_t, \quad (1.1)$$

де φ – кут вильоту атомів;

N_0 – швидкість розпорошення матеріалу (в $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$).

Згідно [18] швидкість розпорошення можна прирівняти до коефіцієнту розпорошення K з точністю до деякого множника C , що визначається експериментально та враховує інші фактори, такі як іонний струм, тиск робочого газу, напруга розряду та ін., тобто $N_0 = C \cdot K$. Тілесний кут $d\omega$ в (2.1) можна виразити через кут θ падіння потоку розпорошених атомів на елемент поверхні росту dS_s як $d\omega = dS_s \cos \theta / r^2$.

Розв'язання поставленої в роботі задачі базується на знаходженні молярних часток n кожного компонента складеної мішені залежно від координати поверхні росту. Для цього необхідно знайти кількість атомів кожного компонента, що надходить на елемент циліндричної поверхні росту dS_t за одиницю часу, спираючись на розподіл (2.2). Так, будемо розглядати надходження розпорошених атомів в довільну точку поверхні росту S від довільної точки поверхні мішені T (рис. 2.2). Положення точки S еквівалентно положенню рухомої осі x' та визначається кутовою координатою γ_x відносно нерухомої осі x . Взаємне положення точок S та T визначається кутом γ_T , який змінюється в обмеженому діапазоні $(-\gamma_m, \gamma_m)$. В циліндричній системі координат елемент dS_t можна записати через радіус мішені R_t як $dS_t = dz \cdot R_t d\gamma_T$, завдяки чому загальний вираз для обчислення кількості атомів $dN(\gamma_x)$, що прибувають на одиницю поверхні росту в точку S від всіх точок T в межах поля зору $\gamma_T \in [-\gamma_m, \gamma_m]$ та на одиницю довжини, набуває вигляду

$$\frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz} = \int_{\gamma_T} \frac{N_0 R_t}{\pi r^2} \cos \varphi \cos \theta d\gamma_T, \quad (2.2)$$

де інтегрування вздовж поверхні мішені замінюється на інтегрування за кутом γ_T , тобто за «полем зору». Для взяття інтегралу (2.2) необхідно виразити r , $\cos \varphi$ та $\cos \theta$ через γ_T .

Так, r легко виражається за теоремою косинусів з трикутника ΔSTO (рис. 2.2):

$$r = R_s \sqrt{1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T}. \quad (1.3)$$

де R_s – радіус циліндричної поверхні росту (внутрішній радіус труби) (рис. 2.2), $\rho = R_t/R_s \in (0, 1)$. З ΔSTO також за теоремою синусів та з урахуванням (2.3) отримуємо:

$$\sin \varphi = \frac{\sin \gamma_T}{\sqrt{1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T}}, \quad \cos \varphi = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \gamma_T}{1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T}}. \quad (1.4)$$

Оскільки в ΔSTO $\theta + \gamma_T + \pi - \varphi = \pi$, то

$$\cos \theta = \cos(\varphi - \gamma_T) = \cos \varphi \cos \gamma_T + \sin \varphi \sin \gamma_T. \quad (2.5)$$

Після підстановки (2.3) – (2.5) в (2.2), отримуємо:

$$\frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz} = \int_{-\gamma_m(\gamma_x)}^{\gamma_m(\gamma_x)} \frac{N_0 \rho}{\pi} \frac{(\cos \gamma_T - \rho)^2 \cos \gamma_T + (\cos \gamma_T - \rho) \sin^2 \gamma_T}{(1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T)^2} d\gamma_T, \quad (2.6)$$

де $z' = z/R_s$. При інтегруванні (2.6) необхідно приймати до уваги, що залежно від положення γ_T до «поля зору» можуть потрапляти точки T , які належать різним компонентам мішені (див. рис. 2.2).

На рис. 2.3 представлено обчислені молярні частки компонент покриття на прикладі міді та нікелю залежно від кутової координати поверхні росту γ при різних співвідношеннях ρ радіусів мішені та труби. Видно, що розподіл компонент є несиметричний і вклад компоненти з більшим коефіцієнтом розпорошення в основному переважає. Точка поверхні труби, що відповідає за еквімолярний склад покриття, зміщена в бік слабо розпорошеного компонента тим більше, чим, більша відстань «мішень – труба». Дійсно, коефіцієнти розпорошення Cu та Ni іонами аргону з енергією 600 еВ складають 2,3 та 1,5, а їх енергії розпорошення 17 еВ та 21 еВ відповідно [22], і потік атомів Cu повинен бути інтенсивнішим. Крім цього, згідно рис. 2.3 для координати $\gamma = 0$ характерно сталі співвідношення компонентів 4:1 незалежно від величини ρ .

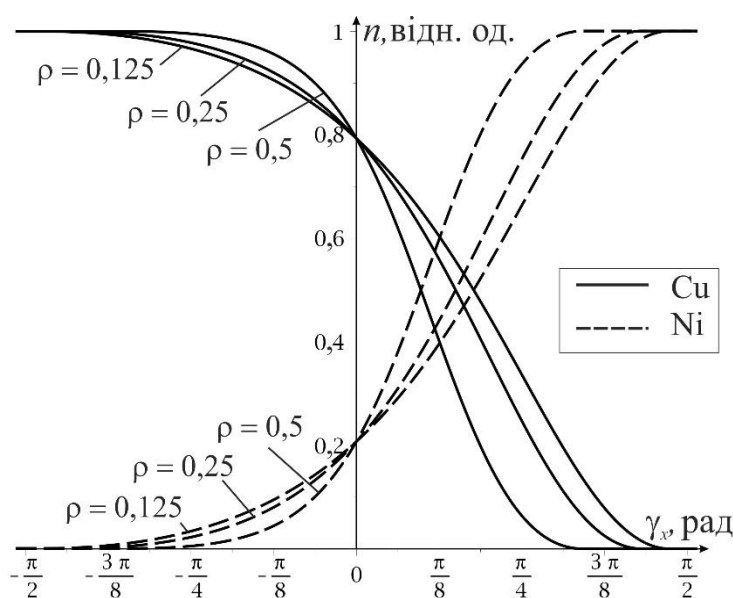


Рисунок 2.3 – Розподіл молярних часток компонентів покриття Cu–Ni вздовж азимутальної координати γ поверхні росту (або положення підкладок). Розподіл відповідає схемі на рис. 2.2 та моделі прямолінійного масоперенесення при низькому тиску

Реальний експеримент в оптимальному режимі роботи розпорошувача виконується при підвищених тисках робочого газу $P_{Ar} \sim 5 - 6$ Па для труби діаметром 4 см та діаметром стрижня 1 см. В цих умовах виконується співвідношення $273 P_{Ar} R_s (1 - \rho)/T \gtrsim \lambda$ [18], що означає наявність відносно неінтенсивного розсіяння розпорошених атомів в робочій атмосфері. Тому можна прийняти, що поверхні осадження досягнуть всі розпорошені атоми, зазнаючи розширення потоку за певним кутовим розподілом $f(\alpha)$ (див. рис. 2.2). Тоді $f(\alpha)$ задаватиме ту відносну частину потоку атомів, розпорошених з точки T в напрямку φ , яка потрапить в точку S. За функцію $f(\alpha)$ прийемо функцію Гаусса, вважаючи кут α таким, що визначає кінцеву ширину потоку атомів, розпорошених з точки T:

$$f(\alpha) = \frac{\Omega}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.7)$$

де Ω – емпіричний коефіцієнт, що підлягає визначенню за експериментальними даними для уточнення розкиду.

Це дозволяє визначити також максимальну кінцеву ширину потоку рівною 6σ . Очевидно, що дисперсія σ залежить від відстані, що пройшли атоми вздовж прямої ST (див. рис. 2.2). Знайти σ можна з рівняння послаблення прямого потоку частинок внаслідок процесів розсіяння [23], тобто:

$$f(\alpha=0) = \frac{\Omega}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \exp\left[-\frac{r(\varphi)}{\lambda}\right]. \quad (2.8)$$

Звідки маємо:

$$\sigma = \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[\frac{r(\varphi)}{\lambda}\right]. \quad (2.9)$$

З урахуванням цього кількість осаджуваних атомів кожної компоненти в довільній точці S буде визначатись підсумовуванням вкладів від розширених

потоків атомів, розпорошених в напрямку φ зі всіх точок Т. Вихідний вираз (2.2) запишеться як

$$\frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz} = \int_{\gamma_T} \int_{\varphi} \frac{N_0 R_T}{\pi r^2} f(\alpha, \varphi) \cos \varphi \cos \theta d\varphi d\gamma_T, \quad (2.10)$$

і в розширеному вигляді

$$\frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz} = \frac{N_0 \rho}{\pi} \int_{\gamma_T} \int_{\varphi} \frac{|1 - \rho \cos \gamma_T|}{(1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T)^{3/2}} \cos \varphi \exp \left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - \frac{r(\varphi)}{\lambda} \right] d\varphi d\gamma_T, \quad (2.11)$$

де інтегрування за φ проводиться в межах $[-\pi/2, \pi/2]$, а за $\gamma_T = \gamma_T(\gamma_x)$ – в межах тієї частини периметру мішені, що знаходиться в прямому «полі зору», а також у «тіні», з урахуванням максимальної ширини потоку 6σ та обох компонентів. Для обчислення інтегралу (2.11) кут розсіяння α з рис. 2.2 знаходиться як

$$\alpha = \gamma_T + \arcsin \left[\frac{\rho \sin \gamma_T}{(1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T)^{1/2}} \right] - \varphi. \quad (2.12)$$

На основі (2.11) були обчислені залежності молярних часток Cu та Ni залежно від координати поверхні росту при різних співвідношеннях ρ , які приведені на рис. 2.4. Очевидно, що ця модель з урахуванням розсіяння показує більш пологі зміни молярних часток компонентів порівняно з моделлю прямолінійного масоперенесення без урахування розсіяння та дає задовільне співпадіння з експериментальними даними роботи [15], що відображено на рис. 2.4. Для координати $\gamma_x = 0$ зберігається особливість фіксованого співвідношення компонентів незалежно від відстані «мішень–труба», яке пропорційне співвідношенню швидкостей розпорошення компонент.

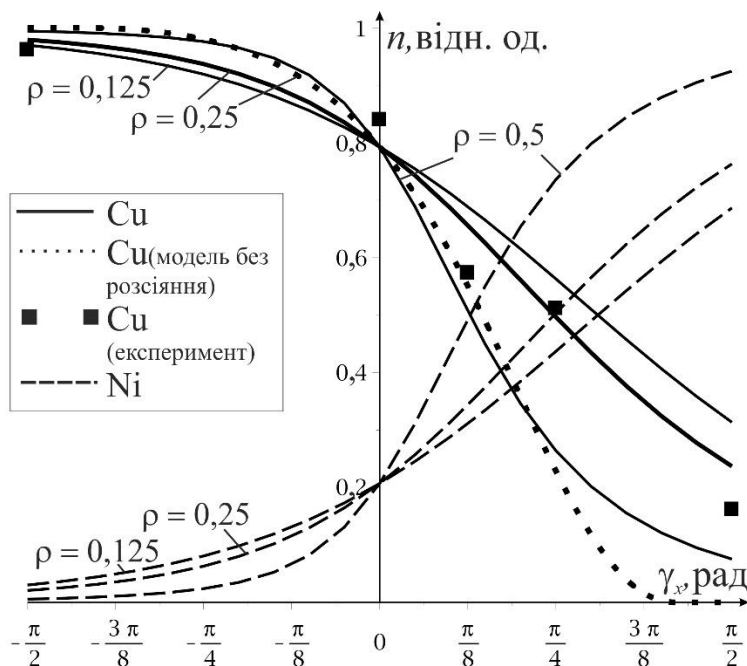


Рисунок 2.4 – Розподіл молярних часток компонентів покриття Cu–Ni вздовж азимутальної координати γ поверхні росту (або положення підкладок). Розподіл відповідає схемі на рис. 2.2 та моделі масоперенесення з урахуванням розсіювання на частинках робочого середовища при підвищеному тиску у порівнянні з експериментальними даними [15] і прямолінійним масоперенесенням

Використовуючи вдосконалену модель (2.11), можна проводити прогнозування елементного складу покриттів вздовж кутової координати, розподілу покриттів за товщиною, а також передбачати розміщення підкладок для отримання необхідної ступені перемішування компонент, що важливо для осадження ВЕС покриттів.

2.4 Модель масоперенесення розпорошеної речовини для поздовжньо складеної багатокомпонентної мішені

В цьому розділі пропонується адаптування математичної моделі масоперенесення розпорошених атомів, розвинутої в розділі 3, для багатокомпонентної конфігурації мішені-стрижня у вигляді послідовного набору

шайб. Така структура складеної мішені представляє собою гнучкий спосіб регулювати склад ВЕС-покриттів за рахунок зміни товщини, кількості та послідовності складових. Результуюча математична модель дозволяє обчислювати розподіл молярних часток всіх компонентів мішені залежно від координати вздовж осі пристрою.

На рис. 2.5 в поздовжньому перерізі показана схематична будова шестикомпонентної мішені-стрижня та параметри математичної моделі.

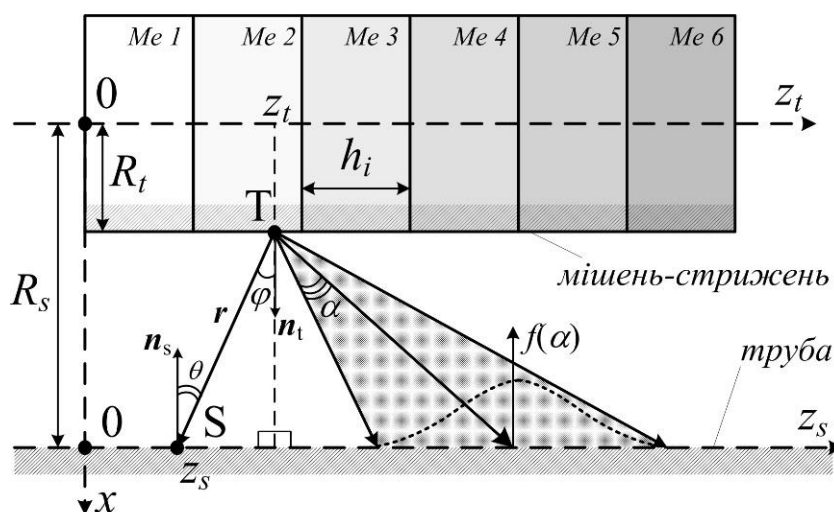


Рисунок 2.5 – Модель масоперенесення розпорошеної речовини для складеної мішені-стрижня, що представляє собою послідовність декількох дисків різних металів, в осьовому перерізі розпорошувальної системи

Потоки розпорошеної речовини розглядаються в площині представленого перерізу з урахуванням незначного розсіяння на частинках робочого середовища. Так, вихідним співвідношенням для обчислення кількості атомів, осаджуваних на елементі поверхні труби за одиницю часу на одиницю довжини поперечної дуги є косинусоїдальний кутовий розподіл (1), в якому $d\omega = dS_s \cdot \cos\theta / r^2$, $dS_t = dz_t \cdot dl_t$, $dS_s = dz_s \cdot dl_s$, де dl_s та dl_t – дугові елементи поперечного перерізу поверхні труби та мішені відповідно. Тоді кількість атомів $dN(z_s)$, що розпорошені з довільної точки T координати z_t та надходять до довільної точки S координати z_s за одиницю часу, визначається виразом

$$\frac{dN(z_s)}{dl_s dl_t} = \iint_{z_t \varphi} \frac{N_0}{\pi r^2} f(\alpha) \cos \varphi \cos \theta d\varphi dz_t. \quad (2.13)$$

З геометричних міркувань з рис. 2.5 отримуємо, що $\varphi = \theta$, $\cos \varphi = R_s(1 - \rho)/r$, $r^2 = R_s^2(1 - \rho)^2 + (z_s - z_t)^2$. Функція $f(\alpha)$, як і в розділі 3, описує долю атомів від розширених потоків, що потраплять в точку S, і визначається виразами (2.7) – (2.9). Для обчислення інтегралу в (2.13) з рис. 2.5 можна виразити кут розсіяння α через координати z_s , z_t і кут φ :

$$\alpha = \arctg \left[\frac{z_s - z_t}{R_s(1 - \rho)} \right] - \varphi. \quad (2.14)$$

Тоді вираз (2.13) набуває вигляду

$$\frac{dN(z_s)}{dl_s dl_t} = \iint_{z_t \varphi} \frac{N_0}{\pi} \frac{\cos^2 \varphi}{R_s^2(1 - \rho)^2 + (z_s - z_t)^2} \exp \left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - R_s \frac{1 - \rho}{\lambda \cos \varphi} \right] d\varphi dz_t. \quad (2.15)$$

При інтегруванні (2.15) за координатою z_t необхідно брати до уваги послідовність та товщину наборних шайб. За кутом φ інтегрування (2.15) проводиться в межах $[-\pi/2, \pi/2]$.

Рисунок 2.6 ілюструє результати обчислень молярних часток n шести металевих компонент мішені з послідовністю шайб Cu–Ni–Co–Fe–Cr–Ti однакової товщини h для різних геометричних розмірів мішені та труби. Така послідовність металів відповідає зміні коефіцієнтів розпорошення від максимального для міді до мінімального для титану [22]. Система графіків на рис. 2.6а–г показує перехід від нерівномірного до рівномірного розподілу молярних часток компонентів вздовж довжини труби. Це дає можливість оцінити геометричні параметри експерименту, які б відповідали рівномірному розподілу і одночасно технічному завданню експерименту.

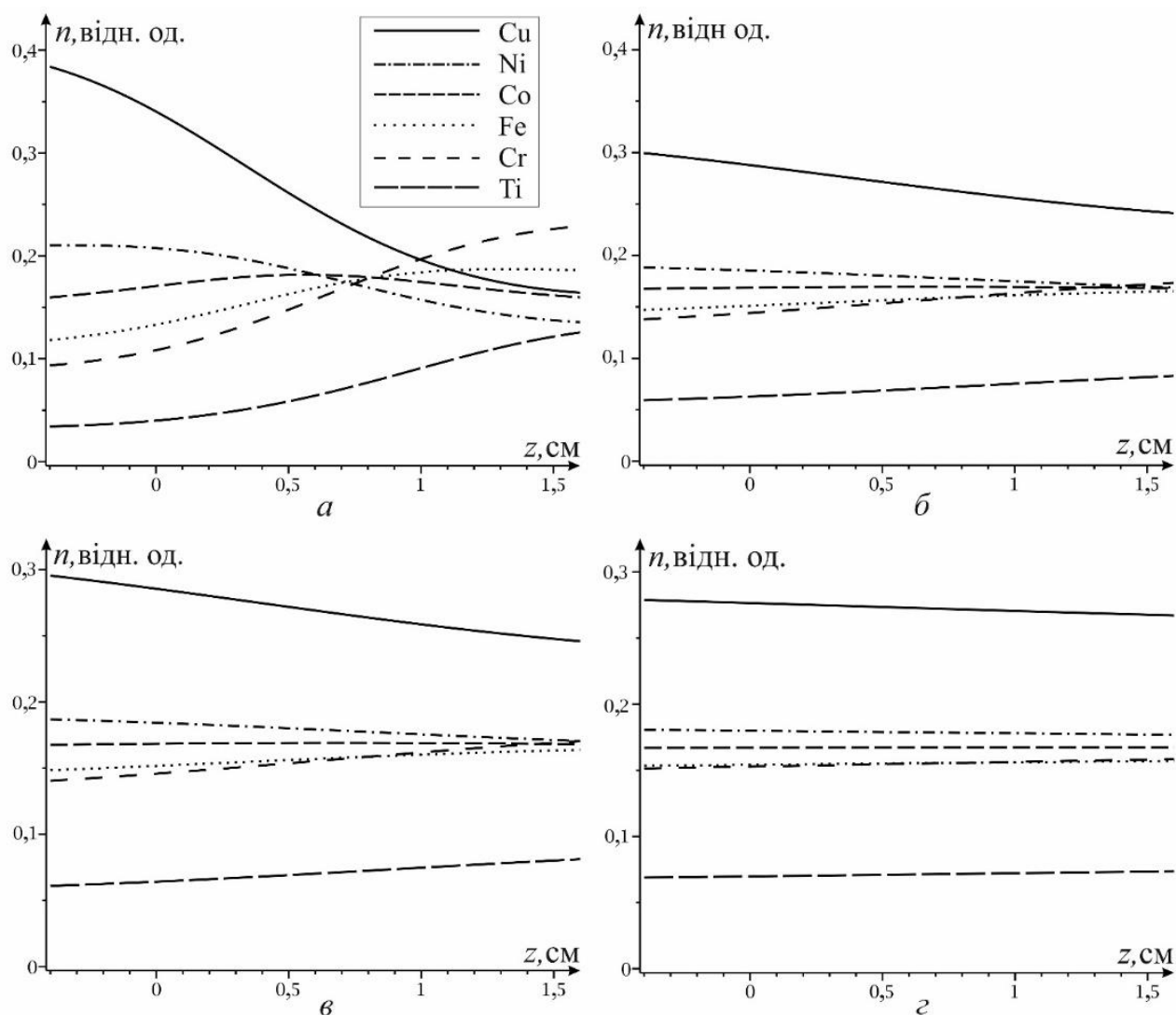


Рисунок 2.6 – Розподіл молярних часток компонентів покриття вздовж осевого перерізу труби при послідовності дисків наборної мішені Cu–Ni–Co–Fe–Cr–Ti (а – $R_s = 4$ см, $\rho = 0,6$, $h = 0,2$ см; б – $R_s = 4$ см, $\rho = 0,25$, $h = 0,2$ см; в – $R_s = 8$ см, $\rho = 0,6$, $h = 0,2$ см; г – $R_s = 8$ см, $\rho = 0,25$, $h = 0,2$ см)

Кінцевою метою є нанесення ВЕС-покриттів оптимального складу при мінімально можливому діаметрі труби. Випадок на рис. 2.6б є таким, що найбільш задовольняє цій вимозі. Тому для посилення рівномірності розподілу компонентів при $R_s = 4$ см, $\rho = 0,25$ можна запропонувати зміну послідовності металевих шайб на Fe–Co–Cu–Ni–Cr–Ti та зменшення кількості найбільш та найменш інтенсивно розпорощуваних компонент (Cu та Ti відповідно) за рахунок зменшення товщини шайб. В результаті розподіл компонентів стає таким, як показано на рис. 2.7а з нерівномірністю $n \approx 2 - 15\%$. З метою максимально наблизити молярні частки всіх

компонент до еквімолярного складу можна також запропонувати зниження ρ від 0,25 до 0,125 при збереженні однакової товщини шайб (рис. 2.7б). В такому випадку діапазон молярних часток компонентів знаходиться в діапазоні 13 – 19%. Необхідно відзначити, що для більш детального визначення конфігурації розпорощувача для отримання ВЕС-покриттів можна попередньо залучати методи дизайну їх складу на основі статистичної термодинаміки [24, 25].

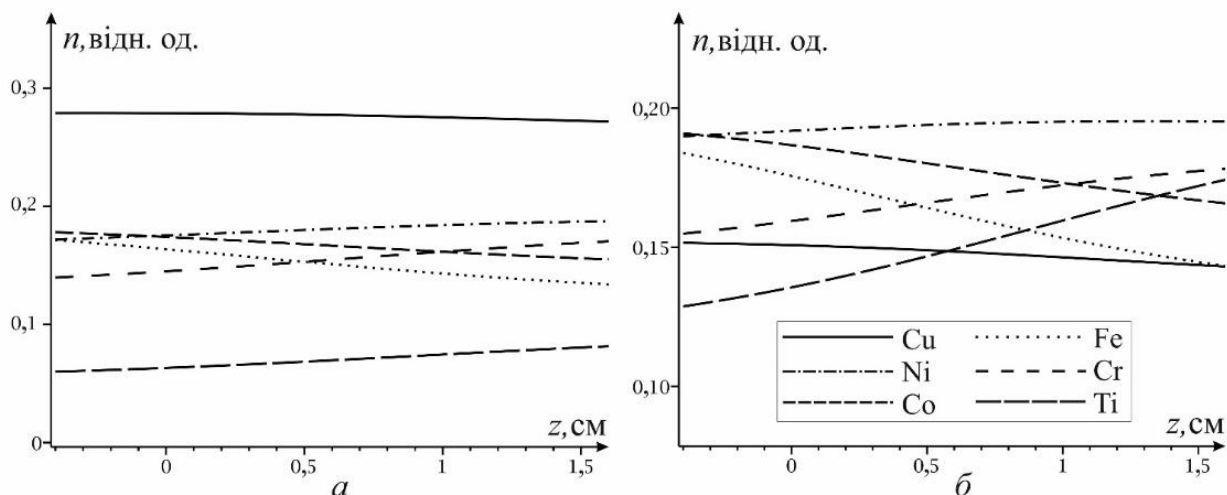


Рисунок 2.7 – Розподіл молярних часток компонентів покриття вздовж осьового перерізу труби при послідовності дисків наборної мішені Fe–Co–Cu–Ni–Cr–Ti (а – $R_s = 4$ см, $\rho = 0,25$, товщина Cu диску 0,1 см, товщина Ti диску 0,4 см, для інших металів $h = 0,2$ см; б – $R_s = 4$ см, $\rho = 0,125$, $h = 0,2$ см)

3 ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СИСТЕМ Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr

3.1 Вакуумні умови формування покриттів

Схематичне зображення робочої камери з іонним розпорошувачем стрижня представлено на рис. 3.1. Попередньо в об'ємі вакуумної камери, де знаходиться розпорошувальний пристрій, створюються технологічний вакуум. Після відкачки вакууму відсікався клапаном 7 основний вакуумний насос і проводився безпроточний напуск робочого газу (Ar) до тиску $\sim 3 \div 8$ Па. При цьому маспектрометричні дослідження монопольним мас-аналізатором MX7304A з абсолютною чутливістю досліджуваних газів $\sim 10^{-12}$ Па показали, що в аргоні знаходиться значна кількість залишкових хімічно активних газів. До останніх слід віднести O_2 , H_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 , а також інші вуглеводні та продукти їхнього розкладу. Для отримання бездомішкових конденсатів проводилася подальша глибока очистка аргону, що знаходився в вакуумній камері. Для цього були використані два розпорошувачі Ti (3, 4). Так як швидкість поглинання хімічно активних газів плівкою Ti приблизно на два порядки вища швидкості поглинання Ar [26], парціальний тиск останнього знижується досить повільно, що в подальшому дозволило отримувати бездомішкові покриття без додаткового напуску Ar в камеру.

В результаті проведення експериментів по магнетронному осадженню плівки Ti на внутрішні стінки робочої камери побудований графік залежності парціального тиску усіх залишкових хімічно активних газів $P_{гн}$ від часу осадження титану t_p на внутрішні стінки вакуумної камери та заслінки 8 (рис. 3.2) [27].

З залежності $P_{гн}(t_p)$ можна зробити висновок про те, що в початковий період розпорошення Ti спостерігається досить різке зниження $P_{гн}$, а потім подальше асимптотичне наближення до значення 8×10^{-8} Па [27].

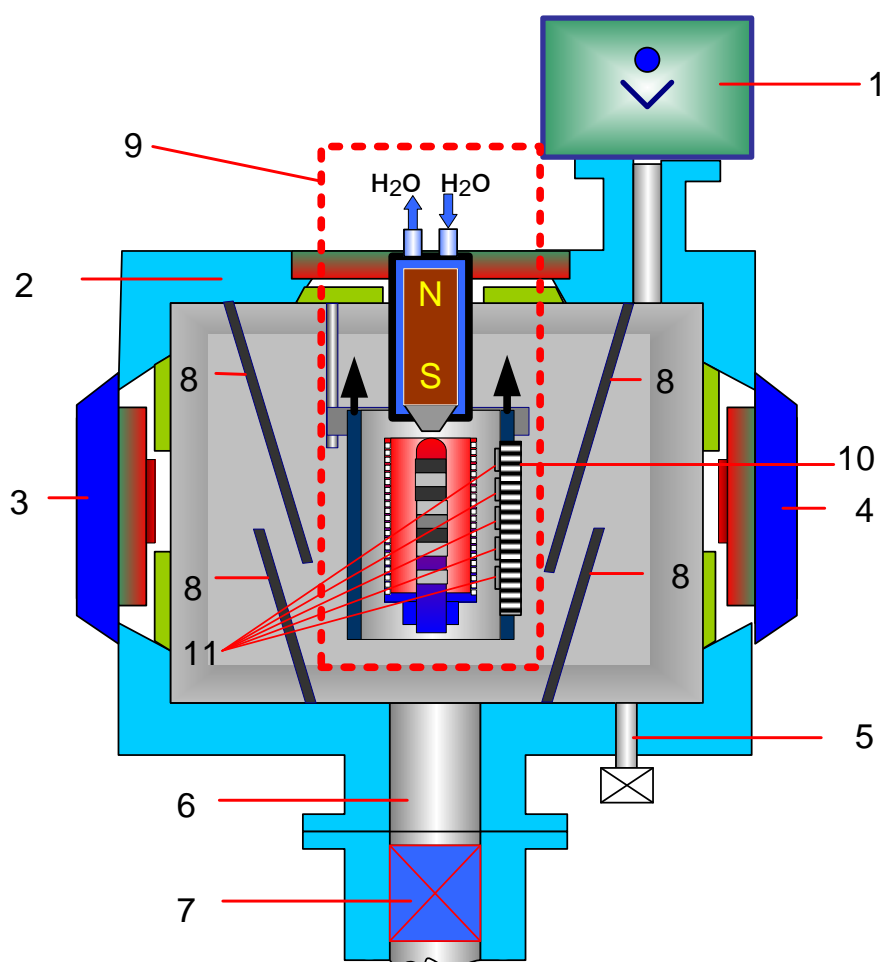


Рисунок 3.1 – Схематичне зображення робочої камери з іонним розпорошувачем стрижня (1–масаналізатор залишкових газів; 2–корпус вакуумної камери; 3, 4–магнетронні розпорошувачі титану; 5–патрубок для напуску газу; 6–патрубок для відкачки атмосфери повітря; 7–клапан; 8–екрани, що не допускають пряме попадання парів титану; 9–іонний розпорошувач стрижнів (див. рис. 1.2); 10–нагрівач підкладок; 11–підкладки)

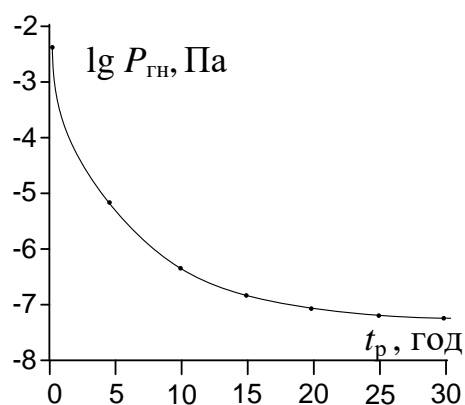


Рисунок 3.2 – Залежність $P_{гн}$ від часу розпорошення t_i

Основні закономірності змін спектра хімічно активних газів від t_p полягають у такому:

1. По закінченню сумарного часу відкачування магнетронами протягом 20–35 хвилин відбувається загальне зниження піків всіх присутніх в камері газів, що визначає зменшення $P_{гн}$ від 3×10^{-3} до 4×10^{-4} Па. Така зміна спектра пояснюється нанесенням на значну частину внутрішньої поверхні робочої камери плівки Ti , що перетворює поверхню з газовиділяючої в газопоглинаючу. Поряд з цим привертає увагу факт збільшення вмісту молекулярного водню у порівнянні з атомарним, а також зникнення піків вуглеводнів (при даній чутливості мас-аналізатора в експерименті), маси яких перевищують 50 а.о.м. Скоріше за все, це пов'язано з розпадом складних вуглеводнів у плазмі магнетронного розпорошувача, поява яких є неминучою при роботі дифузійного насосу в початковий період відкачування робочої камери. Поряд з цим, аналіз спектрів вказує на практично повне зникнення молекулярного кисню (32 а.о.м.). Необхідно також відзначити, що основу хімічно активних газів після 35 хвилин відкачування магнетронами, як і раніше, ставить H_2O .

2. Зниження $P_{гн}$ від $4 \cdot 10^{-4}$ до $1,4 \cdot 10^{-5}$ Па, що відповідає $t_p = 4 \div 6$ годин, відбувається, в основному, за рахунок зменшення піків кисневмісних компонент (H_2O , CO і CO_2). Поряд з цим спостерігається істотне зростання (приблизно в 10 разів) вмісту H_2 . Така зміна інтенсивності піків підтверджує зроблені раніше висновки про те, що при розпаді вуглеводнів вуглець переважно конденсується на стінки камери, а надлишковий H_2 визначає підвищення відповідного піку. Відсутність в спектрі атомарного водню, можливо, пояснюється його інтенсивним поглинанням плівкою Ti [26];

3. Зниження $P_{гн}$ від $1,4 \times 10^{-5}$ до 8×10^{-8} Па в процесі роботи магнетронів протягом $24 \div 30$ годин відбувається за рахунок зниження вмісту H_2O , H_2 і вуглеводнів. Очевидно, на спектр хімічно активних газів при $P_{гн} \sim 8 \times 10^{-8}$ Па починає впливати натікання газів у вакуумну камеру через мокротечі, наявність яких є характерною практично для всіх вакуумних систем. Ймовірно через натікання N_2 спостерігається менш значне зменшення піку, якому відповідає 28

а.о.м. Отже, спектр залишкових газів при $P_{\text{пн}} = 8 \times 10^{-8}$ Па, в основному містить H_2 (масове число 2), CH_4 та його фрагменти (масові числа 12, 13, 14, 15 і 16), H_2O (масові числа 17 і 18), CO і N_2 (масові числа 28 і 29), Ar (масове число 40) і вуглеводні (масове число 43). Необхідно також відзначити, що при роботі мас-спектрометра з максимально можливою чутливістю при $P_{\text{пн}} \sim 8 \times 10^{-8}$ Па можна зареєструвати незначні кількості практично всіх газів і складних вуглеводнів. Однак сумарний тиск цих незареєстрованих газів складає дуже малу величину. Поряд з цим розкладання всіх вуглеводнів як і раніше є джерелом підвищеної концентрації H_2 .

З наведених результатів випливає висновок про те, що закономірність зміни спектра залишкових газів і $P_{\text{пн}}$ з часом осадження Ti значною мірою визначається присутністю вуглеводнів, які в основному потрапляють в камеру при роботі дифузійного насоса. В нашому випадку значний вклад в можливі зміни фізичних властивостей покриттів вносять такі хімічно активні гази, як кисень та азот. Тому очистка аргону проводилася протягом 6÷8 годин. При цьому процес очистки продовжувався і під час нанесення покриттів іонним розпорошувачем стрижнів.

3.2 Структурування та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu , Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu , $\text{Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C}$, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr сформованих на внутрішніх поверхнях труб

3.2.1 Методика формування покриттів

Для формування покриттів була використана вакуумна робоча камера, схематичне зображення якої представлено на рис. 3.1. Для підтримки необхідної підвищеної температури формування покриттів був виготовлений нагрівач 10, на якому розміщалися підкладки 11 (див. рис. 3.1). При цьому в якості нагрівальних елементів були використані галогенні лампи, що дозволило використовувати розігрів за умов присутності хімічно активних залишкових газів. В якості підкладок було використано лабораторне скло, нержавіючу сталь та свіжі відколки KCl .

Були проведені експерименти по отриманню покриттів з переміщенням і без переміщення труби з підкладкотримачем відносно розпорошувального елемента. В першому випадку формувалися покриття на різних підкладках з різним елементним складом. При такому варіанті проведення експерименту елементний склад покриттів визначався розподілом складових розпорошувального стрижня. Поряд з цим в разі переміщення труби з підкладкотримачем відносно розпорошувального стрижня на різних підкладках, що розташовані в різних частинах підкотримача, формувалися багатошарові композити.

Температура нарощування покриттів визначалася двома причинами: розігрівом підкладок 11 нагрівачем 10 (див. рис. 3.1) і розігрівом підкладок тепловим випромінюванням стрижня, який в свою чергу може розігріватися під дією бомбардування іонами до температури, що перевищує 1000 °С. В силу зазначених причин, важливу роль має підвищена температура підкладок на початковому етапі конденсації. Так початкова температура відповідає за адгезію покриття, а при довготривалому нанесенні покриттів необхідна підвищена температура ростової поверхні може підтримуватися виключно тепловим випромінюванням стрижня. При цьому потужність нагрівача 11 може бути поступово зменшена або повністю відключена.

3.2.2 Отримання та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu-C та Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C

Покриття системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C були отримані за умови непереміщення підкладок відносно розпорошувального стрижня, що складений з шайб таких елементів, як Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zr та C. При цьому діаметр труби складає 39 мм. Оскільки весь розпорошувальний стрижень мав довжину близько 100 мм, на підкладках, що розташовані в різних частинах підкладкотримача, формувалися різні за елементним складом покриття. Таким чином запропонований авторами проекту метод отримання покриттів

дозволяв значно скоротити вивчення залежності фізичних властивостей покриттів від їх елементного складу.

Спочатку зазначимо, що формування покриттів на скло при відносно низьких початкових температурах ($\sim 110\div 160$ °C) призведе до їх відлущування, тобто не створює необхідну адгезію. При цьому слід зазначити, відлущування спостерігалось на окримих ділянках покриттів і при наявності в них вуглецю. Через це, в подальшому, для підвищення адгезії температура початкової та подальшої конденсації підтримувалася на рівні $280\div 350$ °C. Потужність розряду іонного розпорошувача стрижнів підтримувалася на рівні 0.8 кВт. Слід зазначити, що при потужності розряду близько 1 кВт складові розпорошувального стрижня починали плавитися.

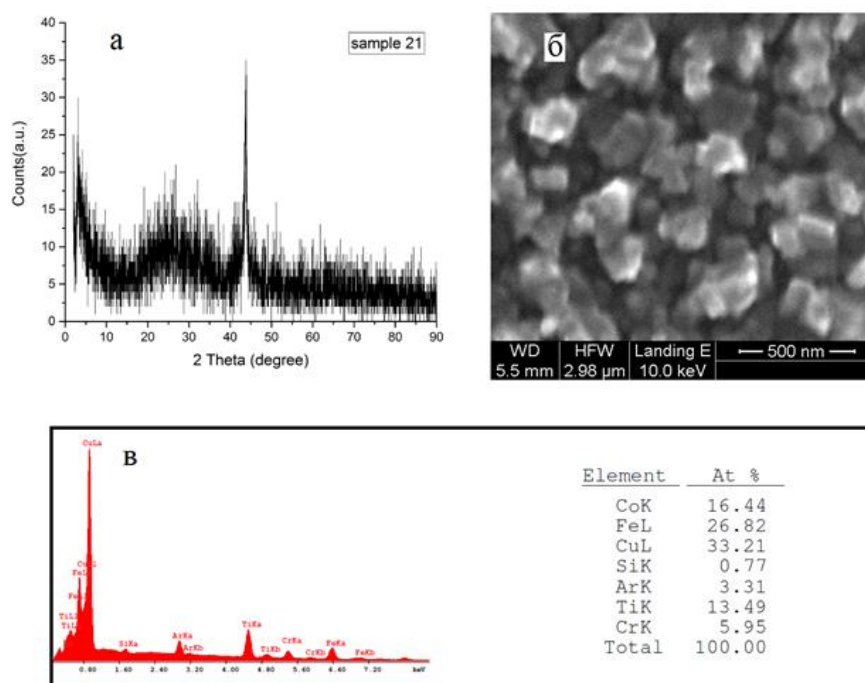


Рисунок 3.3 – Фазовий склад (а), морфологію поверхні (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu

Розглянемо морфологію поверхні, елементний склад, а також фазовий склад покриттів (рис. 3.3). Перш за все, як показав рентгнівський енергодисперсійний елементний аналіз, в склад покриттів, в основному, входять такі елементи, як Ti, Cr, Fe, Co і Cu (рис. 3.3 б). Оскільки покриття сконденсовані на скло, в спектрі виявлених елементів знаходиться невелика кількість Si. Також звертає на себе

увагу присутність в покриттях Ag в кількості ~ 3 ат. %. Можна припустити, що аргон адсорбувався на розвинені поверхні покриттів (рис. 3.3 б). Також не можна виключити сабімплантацію іонів аргону в покриття в процесі їх нарощування.

Звертає на себе увагу висока пористість покриттів (рис. 3.3 б). В багатьох попередніх роботах авторів проекту говорилося про те, що просторово розподілена селективність формування конденсатів можлива за умови наближення процесу формування покриттів до термодинамічної рівноваги [28–32]. В свою чергу таке наближення можливе при розігріві ростової поверхні до значних температур під дією теплового випромінювання розігрітого стрижня. Зазначений розігрів підсилюється близьким розташуванням підкладок до поверхні розігрітого стрижня. Так, в нашому випадку відстань від підкладки або від внутрішньої поверхні труби до поверхні стрижня становила приблизно 15 мм. Слід також зазначити, що висока пористість покриттів є небажаною, оскільки в цьому випадку властивості останніх суттєво знижуються. Зниження потужності розряду з метою відповідного зниження розігріву ростової поверхні може вирішити проблему просторово розподіленої селективності формування конденсатів. Разом з тим зниження потужності розряду буде визначати збільшення часу осадження покриттів, що є небажаним.

Рентгенофазовий аналіз покриттів показав, що покриття формуються в вигляді аморфної фази (рис. 3.3 а). Наявність слабковиражених дифракційних максимумів дозволила відповідні дві міжплощинні відстані ($d_1 = 0,355$ нм, $d_2 = 0,2055$ нм). Таке фазоутворення свідчить про перемішування компонентів покриття.

Вирішення проблеми формування пористої структури можна, створивши на ростовій поверхні неперервний спектр досить сильних можливих хімічних зв'язків. Це можливо за умови введення в склад покриттів вуглецю, який призведе до карбідоутворення на основі таких металів, як Ti, Cr, Fe, Co. Процес карбідизації і визначає формування покриттів на основі широкого спектру міцних хімічних зв'язків вуглецю з металами.

В силу зазначених причин в подальшому розглянемо закономірності зміни структурно–морфологічних характеристик конденсатів залежно від процентного вмісту в них вуглецю. При цьому до складу покриттів додатково був введений Zr, як карбідоутворюючий елемент. Також необхідно зауважити, що отриманні покриттів з підвищеною концентрацією вуглецю відбувалося завдяки доданку до складу розпорошувального стрижня графітової складової, а нагрівач підкладок працював тільки до моменту підведення до розпорошувача потужності 0,8 кВт.

На рис. 3.4 представлено морфологію поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu-Zr-C при концентрації вуглецю ~6 ат. %.

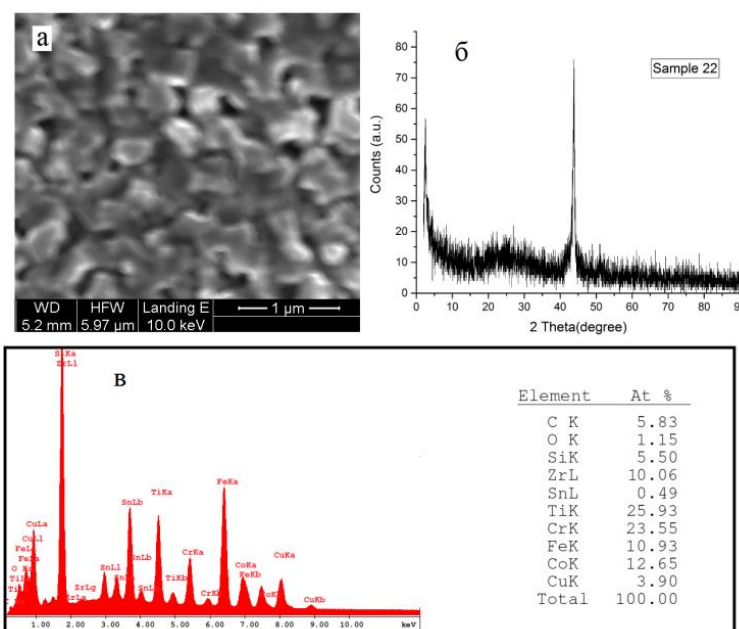


Рисунок 3.4 – Морфологію поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu-Zr-C

При цьому слід відзначити, наявність в спектрі елементів кисню, кремнію і олова (рис. 3.4 в) обумовлено присутністю цих елементів в підкладці із скла. На основі представлених результатів дослідження можна зробити висновок про незмінність морфологічних характеристик конденсатів. Як і в попередньому випадку, відбувалося формування пористих систем переважно у вигляді аморфної фази (рис. 3.4 а, б), а наявність двох слабковиражених дифракційних

максимумів дозволила встановити такі міжплощинні відстані: $d_1 = 0,355$ нм, $d_2 = 0,2055$ нм.

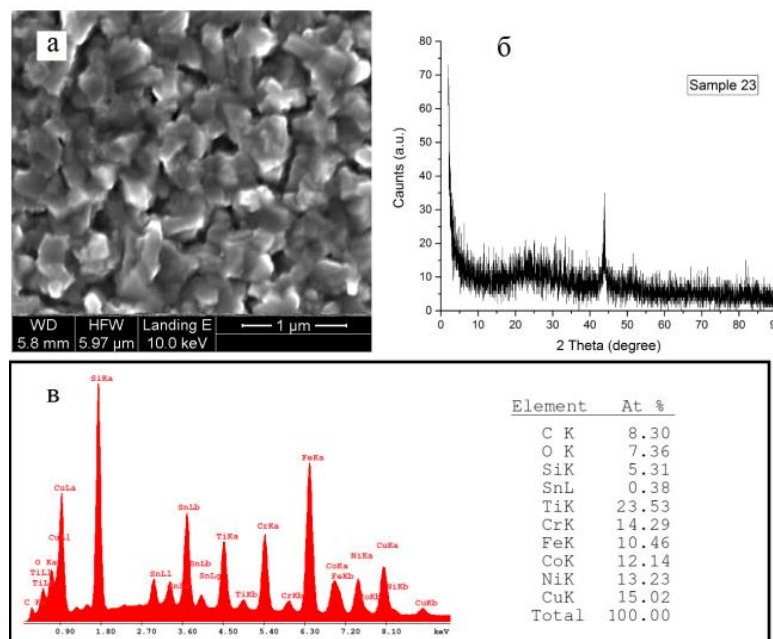


Рисунок 3.5 – Морфологію поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu-Ni-C

Також не відбулися зміни в морфології та в фазовому стані покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu-Ni-C при вмісті вуглецю до 8,3 ат. % (рис. 3.5).

Суттєве зниження пористості було виявлене лише при збільшенні вмісту вуглецю до 17 ат. % (рис. 3.6). При цьому на рентгенограмах появився слабкий додатковий дифракційний максимум, що, найбільш ймовірно свідчить про початок карбідоутворення. При цьому міжплощинні відстані до відповідних дифракційних максимумів мають наступні значення: $d_1 = 0,385$ нм, $d_2 = 0,318$ нм, $d_3 = 0,203$ нм, $d_4 = 0,156$ нм, $d_5 = 0,127$ нм.

Розглянемо зміну морфології і фазового стану конденсатів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni при зміні елементного складу в межах цієї системи. При цьому, як і в попередньому експерименті, нагрівач підкладок працював тільки до моменту підведення до розпорошувача потужності 0,8 кВт. На рис 3.7 і 3.8 представлені експериментальні результати досліджень покриттів з різними концентраціями складових елементів в межах системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni. Так у першому випадку

(рис. 3.7) основу покриттів склали Cr, Fe і Co, а в другому випадку (рис. 3.8) – Ti, Cr, Co і Ni.

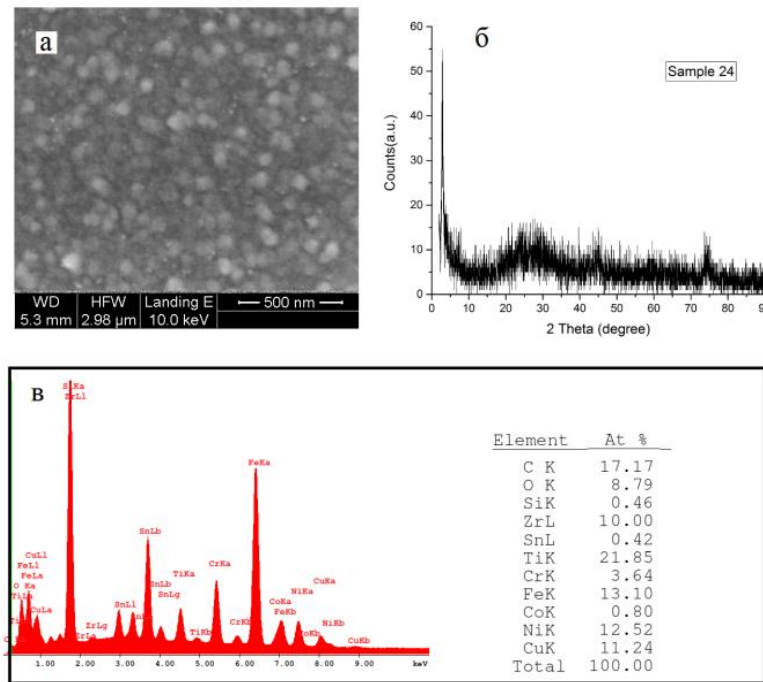


Рисунок 3.6 – Морфологію поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu-Ni-C

Аналіз морфології, представленої на рис. 3.7 і 3.8 свідчить про суттєве збільшення зерен при переході від покриттів на основі Cr, Fe і Co до покриттів основою яких є Ti, Cr, Co і Ni.

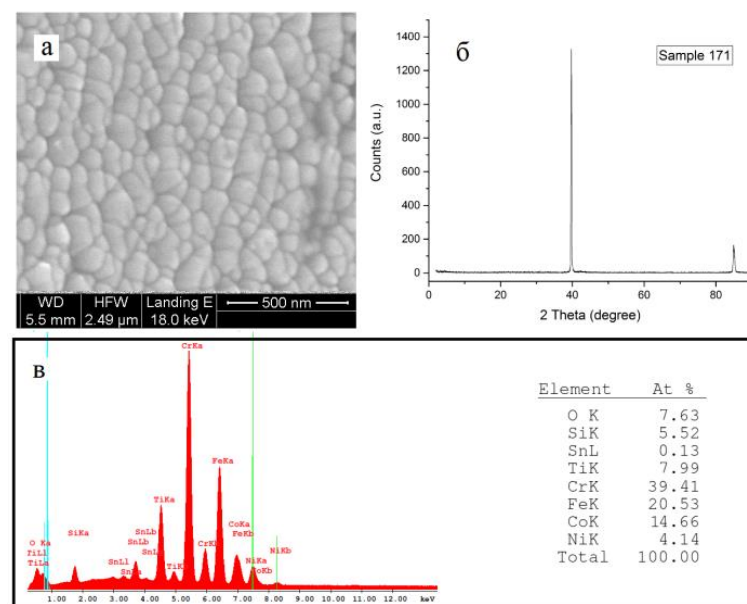


Рисунок 3.7 – Морфологію поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni

Разом з тим присутність незначної кількості пор зберігається (рис. 3.8). Слід також зауважити, що в обох випадках на рентгенограмах присутні добре виражені дифракційні максимуми. Розрахунок міжплощинних відстаней на основі зазначених дифракційних максимумів дали наступні результати: $d_1 = 0,2261$ нм і $d_2 = 0,2040$ нм для 171 зразка (див. рис 27); $d_1 = 0,2262$ нм, $d_2 = 0,2020$ нм і $d_3 = 0,1174$ нм для 172 зразка (див. рис 28).

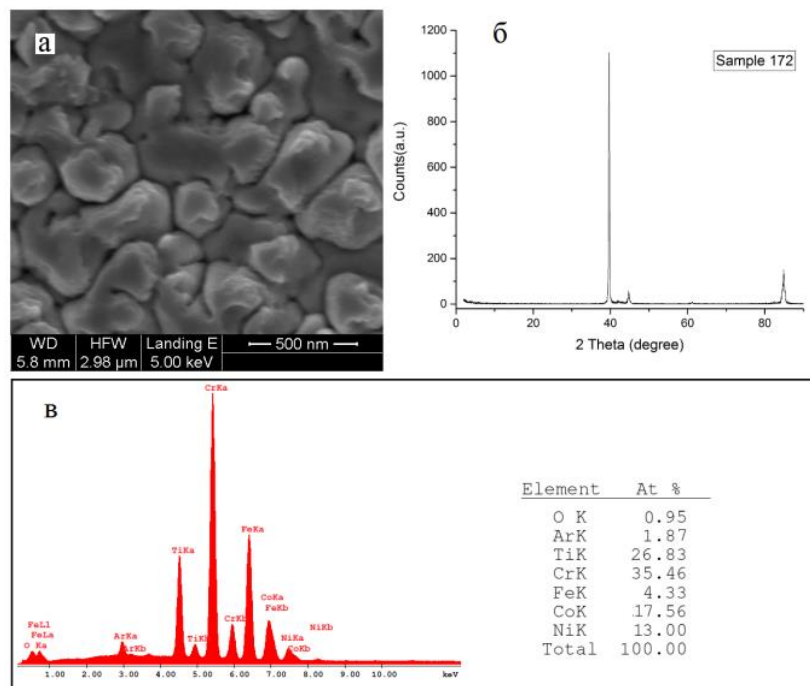


Рисунок 3.8 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni

3.2.3 Отримання та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C, Ti-Cr-Fe-Co-C та Ti-Cr-Fe-Ni-C з підвищеним вмістом вуглецю

З попереднього розділу досліджень можна зробити висновок про зменшення небажаної пористості покриттів при збільшенні вмісту в покриттях вуглецю. Маючи це на увазі подальші експерименти по отриманню покриттів були проведені шляхом розпорошення стрижня, що має в своєму складі підвищену кількість графіту. При цьому були проведені дві серії експериментів. В першій серії початкова температура складала величину $280 \div 350$ °C і в процесі

формування покриттів нагрівач відключався. При цьому в першій серії експериментів вміст вуглецю збільшувався приблизно від 21,4 до 30 ат. %, а також конденсація проводилася за присутністю малої концентрації Ni або його відсутності. В другій серії експериментів початкова температура підкладок складала ~ 280 °C і в процесі отримання конденсатів нагрівач не відключався. При цьому конденсати мали підвищену концентрацію вуглецю ($\sim 37\div 40$ ат. %), а основу металевих складових визначав Ti. Поряд з цим конденсати також мали в своєму складі незначну кількість таких металів, як Co і Ni. В обох серіях експериментів використана потужність розпорошувача стрижнів $\sim 0,8$ кВт.

Розглянемо результати досліджень структури фазового та елементного складів покриттів, що отримані в першій серії експериментів. На рис. 3.9 предсталені конденсати, які мають в своєму складі ~ 21 ат. % вуглецю.

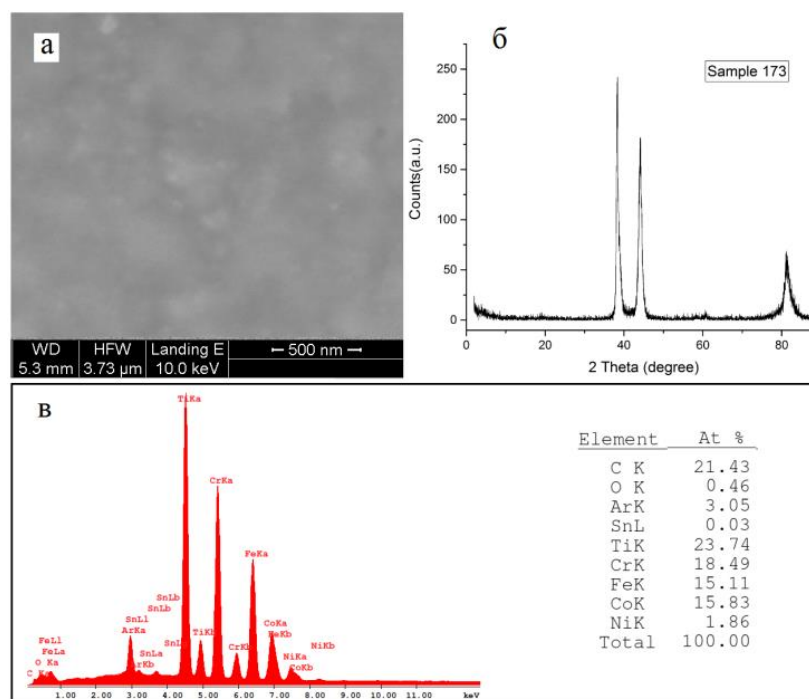


Рисунок 3.9 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C

Також покриття мають в своєму складі Ti, Cr, Fe, Co і незначну кількість Ni. Як показали РЕМ-дослідження, зазначений елементний склад конденсатів визначав формування покриттів за відсутністю пор (рис. 3.9 а). Також звертає на

себе увагу добре виражена кристалічна структура покриттів, що має своє підтвердження на основі рентгенофазових досліджень. Так на відповідних рентгенограмах присутні досить інтенсивні дифракційні максимуми (рис. 3.9 б), що дозволяє говорити про наступні міжплощинні відстані: $d_1 = 0,2426$ нм, $d_2 = 0,2020$ нм, $d_3 = 0,1517$ нм, $d_4 = 0,1174$ нм.

При збільшенні концентрації вуглецю до 30 ат.% і за відсутністю Ni структурна упорядкованість покриттів суттєво знижується (рис. 3.10 б). Присутні на рентгенограмах два дифракційні максимуми дозволили встановити наступні міжплощинні відстані: $d_1 = 0,2148$ нм, $d_2 = 0,1419$ нм. При цьому за відсутності пористості на поверхні покриттів формуються окремі структурні фрагменти (рис. 3.10 а).

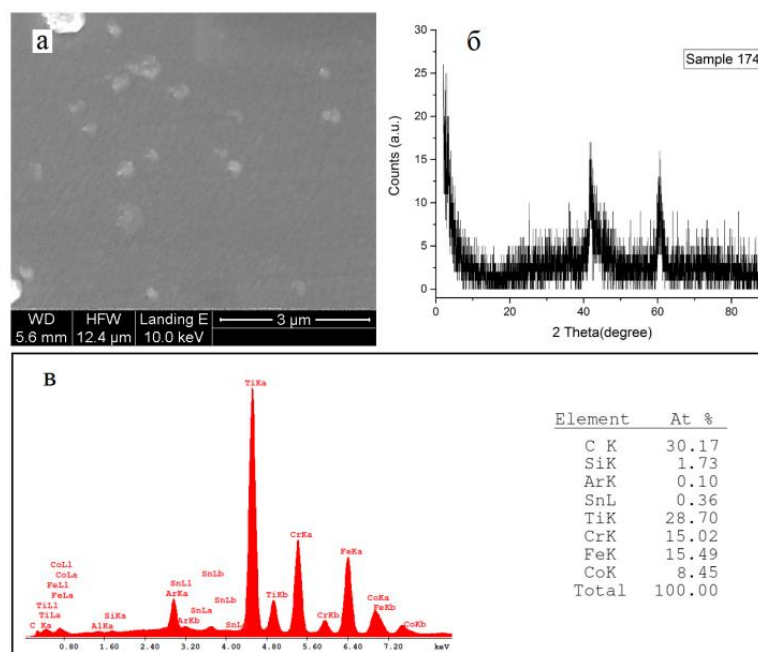


Рисунок 3.10 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-C

Розглянемо структурно-морфологічні характеристики покриттів, отриманих в другій серії експериментів. Незважаючи на значну концентрацію вуглецю (~40 ат. %) на поверхні покриттів присутні випуклості (рис. 3.11 а), які створюють передумови для виникнення пор. При цьому елементний склад, що приблизно

відповідає області гомогенності сполуки TiC не став основою для формування відповідної кристалічної структури. Так конденсати складаються з аморфної фази (рис. 3.11 б). При цьому введення до конденсатів підвищеної концентрації Cr, Co і Ni не привів до помітних змін їх структурно-морфологічних характеристик (рис. 3.12).

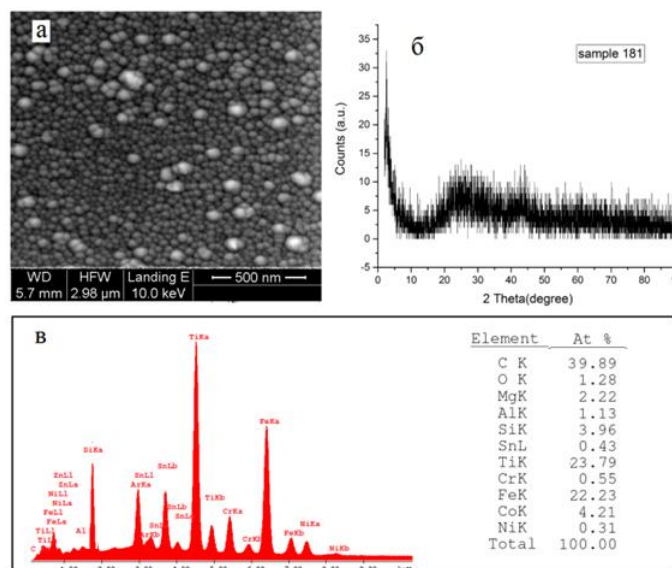


Рисунок 3.11 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C

На заключному етапі проведення експериментів по отриманні багатокomпонентних покриттів була максимально збільшена вуглецева складова розпорошувального стрижня. Відповідно до цього збільшення були отримані покриття, що в своєму складі мали ~43 ат. % вуглецю і приблизно 45÷43 ат. % Ti і Fe. В якості неznаної кількості інших металів, що присутні в покриттях, виступали Cr, Ni. Метою цієї серії експериментів є перевірка можливості зменшення пористості покриттів за умови збільшення вмісту вуглецю, а також отримання відповідних карбідів з високими механічними властивостями.

Важливо зазначити, що конденсація покриттів з відносно високим вмістом вуглецю відбувалася при початковій температурі ~280 °C і в процесі формування конденсатів нагрівач не виключався.

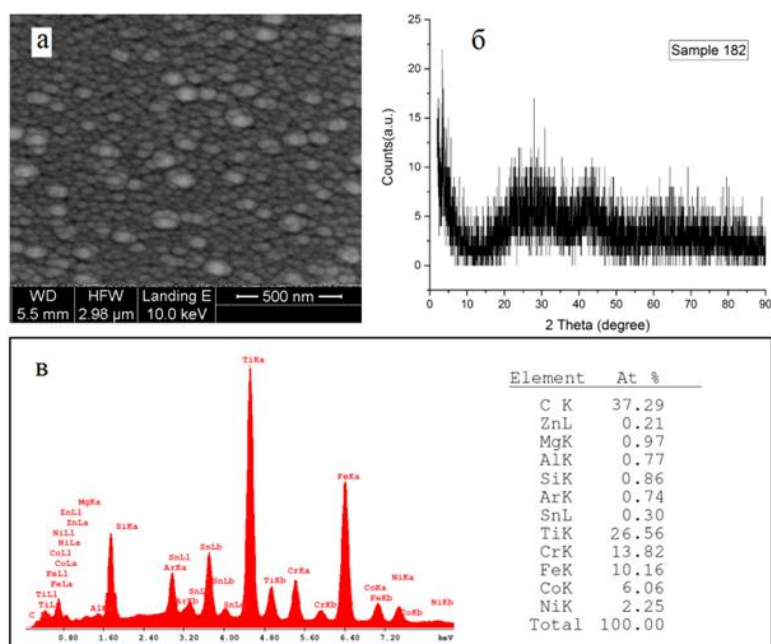


Рисунок 3.12 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C

На рис. 3.13 і 3.14 представлені результати дослідження структурно-морфологічних характеристик покриттів з різними елементними складами.

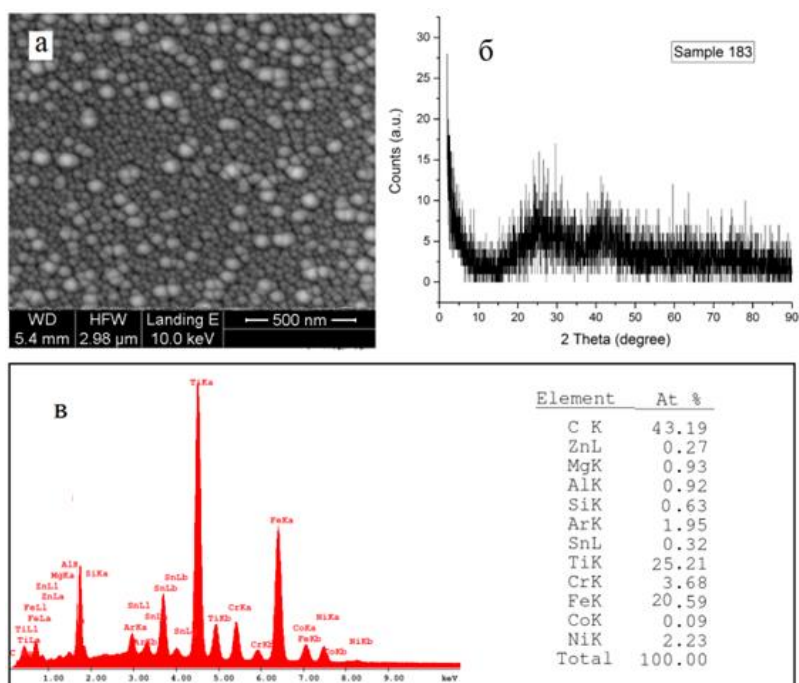


Рисунок 3.13 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C

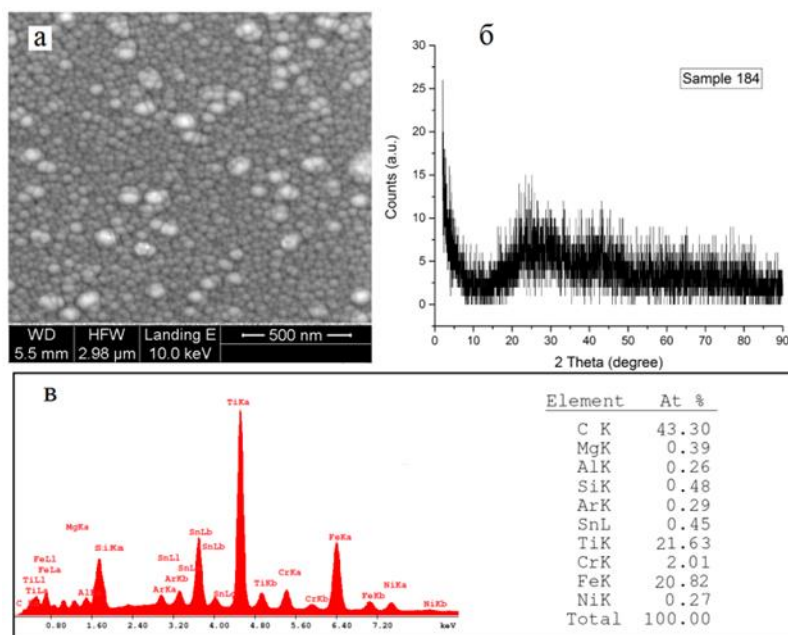


Рисунок 3.14 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Ni-C

Аналіз результатів РЕМ-досліджень покриттів показав, що в обох випадках підвищення концентрації вуглецю не привело до суттєвих змін структурно-морфологічних характеристик (див. рис. 3.12 а, 3.13а і 3.14а). При цьому збільшення концентрації вуглецю та температури осадження не змінило фазовий склад покриттів, тобто аморфний стан конденсатів зберігся (див. рис. 3.12 б, 3.13 б і 3.14 б).

На завершення цього розділу зазначимо, що розрахунки міжплощинних відстаней на основі рентгенограм, а також співставлення отриманих при цьому результатів з табличними даними карбідів Ti, Cr та Fe не дозволило встановити елементний склад кристалічних фаз.

3.2.4 ПЕМ-дослідження високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C

Для дослідження структури покриттів проводилася їх конденсація на відколки KCl. Оскільки відколки KCl не витримують високу температуру конденсація проводилася при потужності розпорощувача стрижнів $\sim 350\div 420$ Вт.

При цьому на початковому етапі технологічного процесу розігрів підкладок нагрівачем дозволяв конденсувати речовину при температурі $250\div 280$ °С. Взаємне розміщення хімічних елементів складеного розпорошувального стрижня та позиції розташування підкладок наведені на рис. 3.15. Для розрахунку електронограм була використана еталонна електронограма алюмінія.

Були виконані дві серії експериментів. На першій із них конденсація проводилася без переміщення підкладок, розташованих в позиціях 1, 2, 3, і 4, відносно розпорошувального стрижня.

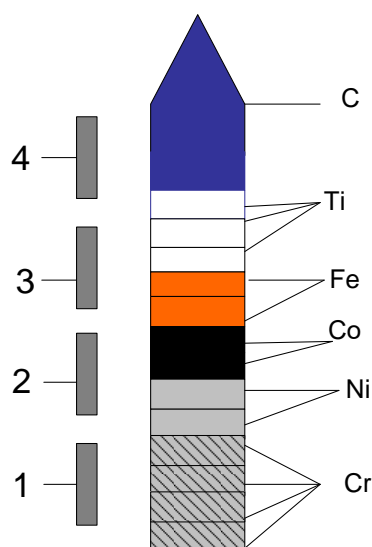


Рисунок 3.15 – Складений з різних хімічних елементів розпорошувальний стрижень (1, 2, 3 і 4 – місця розташування підкладок із відколків КСІ)

Для цієї серії експериментів на рис. 3.16 представлені структура та відповідні електронограми. На основі аналізу представлених результатів ПЕМ-досліджень можна зробити висновок про поступове зменшення структурних фрагментів при збільшенні в конденсатах концентрації вуглецю, тобто при переході від конденсації на підкладки в позиції 1 до позиції 4 (див. рис. 3.15 і рис. 3.16 а, б, в, і г).

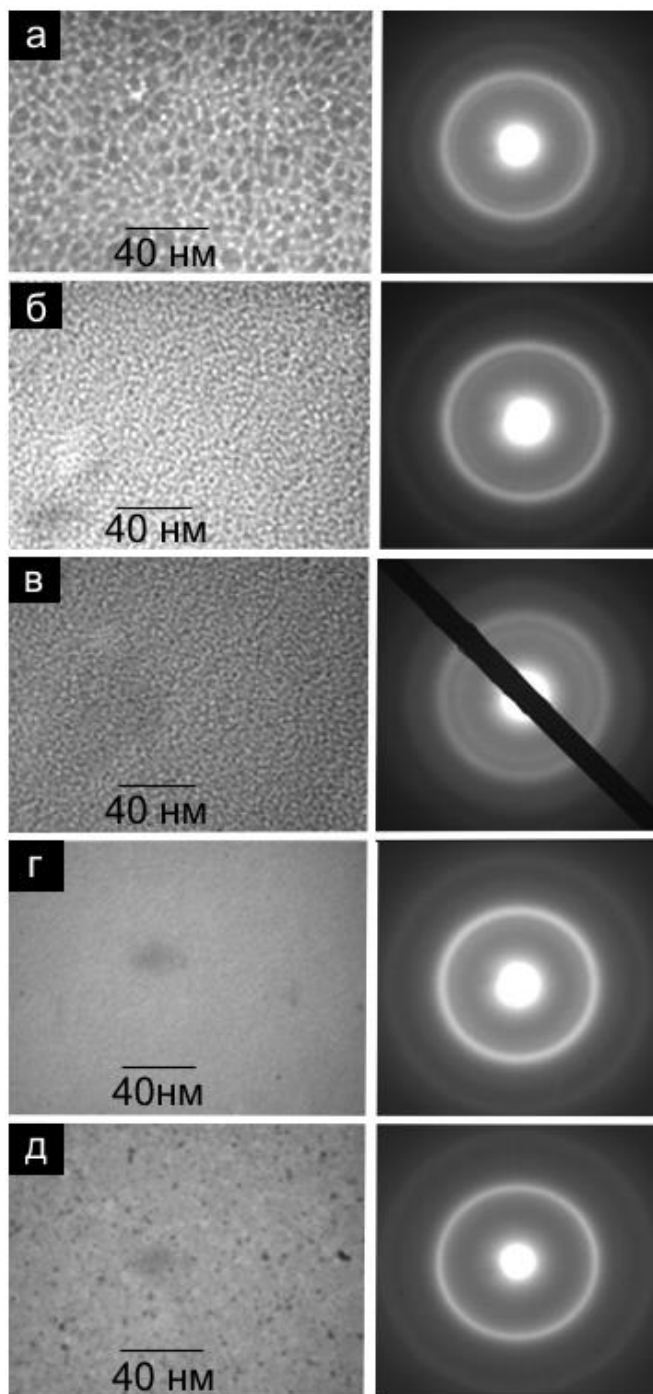


Рисунок 3.16 – Структура та відповідні електронограми плівок, що отримані при конденсації речовини на підкладки, розміщених в різних позиціях (див рис. 3.15) відносно розпоршувального стрижня (а – позиція 1; б – позиція 2; в – позиція 3; г – позиція 4), а також структура і відповідна електронограма (д) конденсатів, що отримані при переміщенні підкладки з позиції 1 в кінцеву позицію 4

Поряд з цим, як показали електроннографічні дослідження, при конденсації речовини на підкладки в позиції 1 формується ОЦК фаза з наближеними до хрому параметрами решітки. Так в цьому випадку, згідно до розрахунку міжплощинних відстаней на основі перших трьох дифракційних максимумів (рис. 3.16 а) $d_{110} = 0,206$ нм, $d_{200} = 0,146$ і $d_{211} = 0,119$ нм. Зазначимо, для хрому ці табличні значення міжплощинних відстаней становлять величини $d_{110} = 0,2039$ нм, $d_{200} = 0,14419$ нм і $d_{211} = 0,11774$ нм. Очевидно, що певна невідповідність розрахункових і табличних даних пов'язана з присутністю в конденсатах окрім хрому інших хімічних елементів. Слід зазначити, що розміщення хрому в нижній частині стрижня цілком доцільно, оскільки при переміщенні труби знизу вверху спочатку конденсується хром, який відповідає за адгезію, а при подальшому переміщенні концентрація вуглецю поступово збільшується, що, як буде показано нижче, призведе до формування покриттів з високою мікротвердістю. Таким чином, така структура розпорошувального стрижня дозволяє формувати покриття у вигляді композитів з поступовим переходом від шару, що відповідає за адгезію до карбідного надтвердого шару.

Аналіз інших електроннограм цієї серії експериментів показав, що при наближенні підкладок до вуглецевої складової спостерігаються на електроннограмі розмиті слабкі лінії ГЦК фази, які можна віднести до карбїду титану (рис. 3.16 в). На інших електроннограмах цієї серії експериментів (див. рис. 3.16 спостерігається досить інтенсивна перша лінія, яка відповідає міжплощинній відстані $d = 0,201$ нм, що деякою мірою корелює з рентгенівськими дослідженнями.

На рис. 3.16 д представлена електнограма та зображення мікроструктури плівки, що отримана на підкладці, яка поступово мереміщалася із позиції 1 в позицію 4 (див. рис. 3.15). Отримана при цьому мікроструктура мало чим відрізняється від структури, що отримана в позиції 4 за умови непереміщення підкладок (див. рис. 3.16 г, д). Найбільш ймовірно це пов'язано з тим, що для дослідження в ПЕМ необхідно використовувати досить тонкі плівки і, відповідно, час переміщення підкладки був досить обмежений (~180 с). За цих умов був сформований багатоконпонентний конденсат з перемішаними компонентами.

3.2.5 Мікротвердість покриттів та адгезія залежно від таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу, температура ростової поверхні та потужність, що підведена до розпорошувача

Для вимірювання мікротвердості покриттів був використаний У нашій метод Віккерса з використанням приладу МПТ-3. Методика вимірювання визначалася вдавленням індентера у вигляді чотиригранної алмазної піраміди з кутом 136° між протилежними гранями в покриття, що отримані на склі. Товщина покриттів складала величину $6\div 8$ мкм. Навантаження на індентор витримувалося на протязі $10\div 15$ секунд. Після зняття навантаження на зразку залишається відбиток, який має форму квадрата. Довжина діагоналей відбитку діагоналей дозволяла провести розрахунок твердості зразка за формулою

$$H = \frac{0,189P}{d^2}, \quad (3.1)$$

де P – нормальна навантаження, прикладена до алмазного накінецьника;

d – середнє арифметичне значення довжин обох діагоналей відбитка.

Паралельно вимірюванню по Віккерсу проводилася оцінки мікротвердості методом нанесення подряпин алмазним індентором. В цьому випадку, знаючи кореляцію між відбитками індентера при вимірюванні по Віккерсу та шириною подряпин, можна проводити оцінку розподілу мікротвердості вивчаючи відповідний розподіл ширини подряпини. Крім того при значному навантаженні індентера можна оцінити адгезію покриттів по відсутності або наявності їх відлущування. На рис. 3.17 наведені зображення подряпин зразків, структурно-морфологічні характеристики яких представлені відповідно на рис. 3.3–3.14.

Вимірювання мікротвердості показали її незначну для покриттів, що мали розвинену порувату структуру. Так в цьому випадку, для зразків, які представлені на рис. 3.3–3.5 мікротвердість не перевищувала величину $320\div 410$ кГ/мм². Це підтверджується значною шириною подряпин на цих зразках, що представлені на рис. 3.17 а1, а2 і а3.

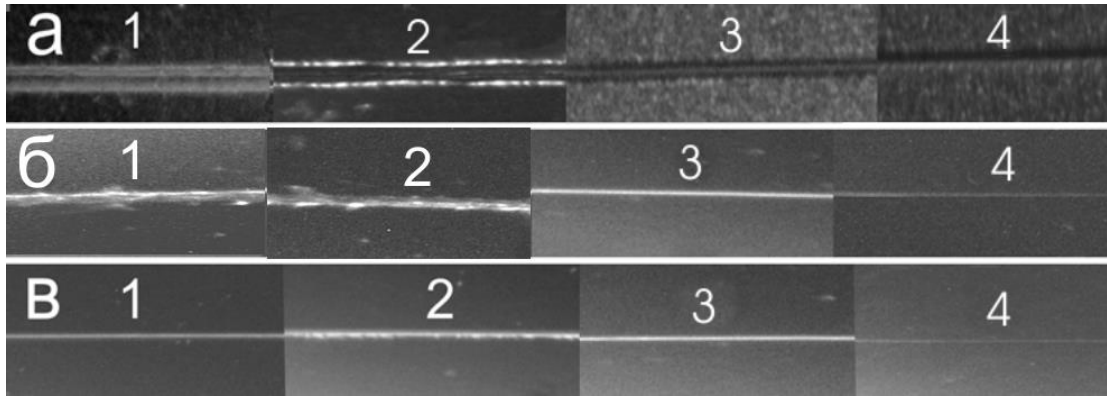


Рисунок 3.17 – Результати вимірювання мікротвердості методом нанесення подряпин алмазним індентером (а1 – мікротвердість покриттів, структурно-морфологічні властивості яких представлені на рис. 3.3; а2→рис. 3.4; а3→рис. 3.5; а4→рис. 3.6; б1→рис. 3.7; б2→рис. 3.8; б3→рис. 3.9; б4→рис. 3.10; в1→рис. 3.11; в2→рис. 3.12; в3→рис. 3.13; в4→рис. 3.14)

При наявності в покриттях концентрації вуглецю ~ 17 ат. % відбувається незначне підвищення мікротвердості приблизно до 520 кГ/мм^2 . В безвуглецевих покриттях системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni, тобто в зразках, що представлені на рис. 3.7 і 3.8, також не спостерігається суттєве підвищення мікротвердості. Згідно ширини подряпин, що представлені на рис. 3.15 б1 і б2, мікротвердість не перевищує $550\text{--}600 \text{ кГ/мм}^2$. Поряд з цим, мікротвердість покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C або Ti-Cr-Fe-Co-C (див. рис. 3.9 і 3.10 і рис. 3.15 б3 і б4) при збільшенні вмісту вуглецю до $21\div 30$ ат. % підвищується до $1800\div 2100 \text{ кГ/мм}^2$. При подальшому підвищенні концентрації вуглецю приблизно до $37\div 43$ ат. % мікротвердість покриттів знаходиться в межах $1800\div 2700 \text{ кГ/мм}^2$ (див. рис. 3.11 і 3.14 і рис. 3.15 в1÷ в4).

ВИСНОВКИ

1. При виконанні проекту була проведена модернізація іонного розпорошувача стрижнів, що дозволило збільшити довжину розпорошувача стрижня від 25 до 140 мм, а також знизити тиск робочого газу від 10 до 3 Па. Це, в свою чергу, дозволило зменшити час нанесення покриття на всю внутрішню поверхню труби за умови, коли її довжина перевищує довжину розпорошувачального елемента. При цьому розпорошення стрижня значної довжини також дозволяє формувати покриття у вигляді композитів, що складаються з шарів різних хімічних елементів. Основою цієї модернізації полягає в тому, що циліндричний корпус катода був виконаний із сітки. При цьому довжина пустотілого сітчатого корпусу катода співпадала з усією довжиною розпорошувачального елемента. За підсумком проведеної модернізації направлена до розгляду заявка на патент України.

3. Розвинута математична модель масоперенесення розпорошеної речовини в розпорошувачі складених стрижнів дозволяє оцінювати і прогнозувати розподіл молярних часток компонентів осаджуваного покриття на внутрішній поверхні труб малих діаметрів (від 4 см). Запропоновані рівняння враховують косинусоїдальний кутовий розподіл розпорошених атомів та їх розсіяння при взаємодії з частинками робочого середовища. Результуючі розподіли молярних часток компонентів представлені залежно від діаметру труби, діаметру стрижня, розміру складових компонентів стрижня та координати поверхні росту в площині поперечного та поздовжнього перерізів розпорошувача.

3. Для конкретних практичних задач при отриманні покриттів високоентропійних металевих сплавів із заданими захисними властивостями розроблена математична модель дозволить детально спроектувати конфігурацію розпорошувача і визначити умови формування покриттів заданого складу. Слід зазначити, що модель також потребує уточнення і порівняння з експериментальними розподілами молярних часток для конфігурації стрижня у вигляді послідовності шайб.

4. Виготовлений пристрій для розпорошення стрижнів і нанесення покриттів на внутрішню поверхню труби, діаметром 40 мм, в середині якої розміщений тримач для підкладок, що в свою чергу оснащений нагрівачем на основі галогенних ламп. Крім цього, також розроблений і виготовлений механізм переміщення труби відносно розпорошувального стрижня.

5. За допомогою розпорошення стрижнів, що складені із шайб різних хімічних елементів, отримані відповідні покриття широкого спектру елементних складів (Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu). За допомогою растрової та електронної мікроскопії, енергодисперсійного аналізу, а також рентгенофазового аналізу проведені дослідження елементного складу та структурно-морфологічних характеристик отриманих покриттів. При цьому встановлено, що формування високоентропійних конденсатів за відсутності вуглецю визначає просторово-розподілену селективність у вигляді формування високопористих систем.

6. Для підвищення функціональності покриттів шляхом зниження пористості конденсатів додатково отримані та досліджені конденсати систем Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr-C. При цьому встановлено, що введення вуглецю визначає формування конденсатів за відсутності пор і з підвищеною мікротвердістю ($1800 \div 2700$ кГ/мм²), що є важливим результатом виконання проекту.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Пат. 57940А UA, МПК 7 С23С14/35. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Пат. 57940А UA, МПК 7 С23С14/35 В.І. Перекрестов, О.Д. Погребняк, Ю.О. Космінська (Україна) – №2001107033; Заявл. 16.10.2001; Опубл. 15.07.2003, Бюл. №7. – 1 с.

2. Plasma under control: Advanced solutions and perspectives for plasma flux management in material treatment and nanosynthesis / O. Baranov, K. Bazaka, H. Kersten, et al. // Appl. Phys. Rev. – 2017. – V. 4, No. 4. – P. 041302.

3. Low-temperature plasmas in carbon nanostructure synthesis / I. Levchenko, M. Keidar, S. Xu, et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2013. – V. 31, No. 5. – P. 050801.

4. Anders A. High power impulse magnetron sputtering and related discharges: Scalable plasma sources for plasma-based ion implantation and deposition // Surf. Coatings Technol. – 2010. – V. 204, No. 18–19. – P. 2864–2868.

5. Han J.G. Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2009. – V. 42, No. 4. – P. 043001.

6. Kelly P. J., Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // Vacuum. – 2000. – V. 56, No. 4. – P. 159–172.

7. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends / J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, et al. // Thin Solid Films. – 2005. – V. 475, No. 1. – P. 208–218.

8. Пат. 92525 UA, МПК МПК С23С 14/35, С23С 14/24, H01J 27/02. Розпилювальний пристрій для нанесення у вакуумі надпоруватих покриттів з металів або слабколетких речовин на плоскі підкладки: 92525 UA, МПК МПК С23С 14/35, С23С 14/24, H01J 27/02 В.І. Перекрестов, О.А. Мокренко, Ю.О. Космінська (Україна) – № а 2008 14040; Заявл. 05.12.2008; Опубл. 10.11.2010, Бюл. №21. – 4 с.

9. Пат. 80775 UA, МПК 51 С23С14/35. Пристрій для формування вакуумних конденсатів: Пат. 80775 UA, МПК С23С14/35 В.І. Перекрестов,

Ю.О. Космінська, А.С. Корнющенко (Україна) – №200601412; Заявл. 13.02.2006; Опубл. 25.10.2007. Бюл. №17. – 1 с.

10. Пат. 37359 UA, МПК C23C 14/35. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Пат. 37359 UA, МПК C23C 14/35 В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська, О.А. Мокренко, Б.В. Дьошин (Україна) - № и 2008 07821; Заявл. 09.06.2008; Опубл. 25.11.2008, Бюл. №22. – 3 с.

11. Пат. 57952 UA, МПК 7 C23C14/35. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід. 57952 UA, МПК 7 C23C14/35 / В.І. Перекрестов, О.Д. Погребняк, Ю.О. Космінська (Україна) – №2002010166: Заявл. 04.01.2002; Опубл. 15.07.2003, Бюл.№ 7. – 1 с.

12. Пат. 69723 UA, МПК 7 C23C14/35. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Пат. 69723 UA, МПК 7 C23C14/35 В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська (Україна) – № 20031110641; Заявл. 25.11.2003; Опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9. – 1 с.

13. Пат. 69974A UA, МПК 7 C23C14/35. Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Пат. 69974A UA, МПК 7 C23C14/35 В.І. Перекрестов, О.Д. Погребняк, Ю.О. Космінська (Україна) – №20031211885; Заявл. 18.12.2003; Опубл. 15.09.2004, Бюл. №9. – 1 с.

14. Пат. 76257 UA, МПК C23C14/35. Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Пат. 76257 UA, МПК C23C14/35 В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська (Україна) – №20040604942; Заявл.22.06.2004; Опубл. 17.07.2006, Бюл.№7. – 1 с.

15. Перекрестов В. И., Кравченко С. Н., Косминская Ю. А., Кононенко И. Н. Структура конденсатов системы Ni–Cu, полученных при ионном распылении составных стержней // Металлофиз. новейшие технол. – 2011. – Т. 33, № 2. – С. 203–210.

16. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia. – 2017. – V. 122. – P. 448–511.

17. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // Успехи химии. – 2014. – Т. 82, № 11. – С. 1027–1061.

18. В.Н. Черняев, Физико-химические процессы в технологии РЭА. – Москва: Высшая школа, 1987. – 528 с.
19. Глэнг Р. Вакуумное испарение, в: Технология Тонких Пленок. Справочник. Том 1 (под ред. Л. Майссела, Р. Гленга). – Москва: Советское радио, 1977. – С. 9–174.
20. Depla D., Mahieu S. Reactive sputter deposition. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
21. Венер Г.К., Андерсон Д.С. Физический механизм испарения материалов под действием ионной бомбардировки (ионного распыления), в: Технология Тонких Пленок. Справочник. Том 1 (под ред. Л. Майссела, Р. Гленга). – Москва: Советское радио, 1977. – С. 352–404.
22. Майссел Л. Получение пленок методом ионного распыления, в: Технология Тонких Пленок. Справочник. Том 1 (под ред. Л. Майссела, Р. Гленга). – Москва: Советское радио, 1977. – С. 405–460.
23. Соболев В.Д. Физические основы электронной техники. – Москва: Высшая школа, 1979. – 448 с.
24. Kumar A., Gupta M. An Insight into Evolution of Light Weight High Entropy Alloys: A Review // *Metals*. – 2016. – V. 6, No. 9. – P. 199 (1–19).
25. Guo Sh., Liu C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Progress in Natural Sciences: Materials International*. – 2011. – V. 21, No. 6. – P. 433–446.
26. Р. Глэнг, Р. Э. Холмвуд, Д. Э. Курц. Техника высокого вакуума, в: Технология Тонких Пленок. Справочник. Том 1 (под ред. Л. Майссела, Р. Гленга). – Москва: Советское радио, 1977. – С. 175–351.
27. Перекрестов В. И., Кравченко С. Н. Изменение состава остаточных газов в вакуумной камере в процессе осаждения пленки Ti // *Приборы и техника эксперимента*. – 2002. – № 4. – С. 1–4.
28. Formation of porous zinc nanostructures during self-organization of critically small steady-state supersaturations / V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, V. Latyshev, et al. // *Phys. Status Solidi B*. – 2014. – V. 252, No. 2. – P. 397–403.

29. Perekrestov V.I., Korniyushchenko A.S., Natalich V.V. Formation of chromium layers under VolmereWeber conditions at critically small supersaturations // *Solid State Sciences*. – 2014. – V. 33. – P. 12–18.

30. Perekrestov V. I., Kosminska Yu. O., Korniyushchenko A. S., Latyshev V. M. Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors // *Journal of Porous Materials*. – 2014. – V.21, N.6. – P.1159–1167.

31. Formation of porous low-dimensional nickel systems during near equilibrium condensation in ultrapure inert environment / V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, Yu. Kosminska, et al. // *Applied Surface Science*. – 2014. – V.316. – P.155–162.

32. Kosminska Yu. O., Perekrestov V. I. Regularities of self-organization of technological conditions during plasma-arc synthesis of carbon nanotubes // *Diamond and Related Materials*. – 2018. – V. 85. – P. 37–48.