

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НАНЕСЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕНнюю ПОВЕРХНОСТЬ ДЛИННЫХ ТРУБ МАЛОГО ДИАМЕТРА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Чулков Д.В. – аспирант, Франгулов С.В., м.н.с.  
«МАТИ» – РГТУ им. К.Э. Циолковского.  
121552, г. Москва, ул. Оршанская, 3, тел./факс: 353-83-17  
e-mail: plasma@mati.ru

## Введение

Условия эксплуатации современных изделий ракетно-космической и атомной отраслей промышленности требуют создания материалов, обладающих уникальными свойствами (супертвердостью, высокой коррозионной и износостойкостью и др.) Достижение таких свойств существенным образом связано с созданием наноструктурных материалов и покрытий. Однако почти все достижения в области получения наноструктурных покрытий были получены на наружных поверхностях. Нанесение же покрытий на внутренние поверхности полостей (в частности труб) остается по-прежнему одной из самых сложных задач технологии модифицирования поверхности ионно-плазменными методами.

Среди наноструктурных покрытий принято выделять нанокомпозитные покрытия и superlattice (сверхрешетки) [1]. Первые представляют собой многофазные покрытия в которых одна из фаз препятствует росту зерен другой, располагаясь на их границе. В таких покрытиях возможны различные структурные сочетания фаз, например нанокристаллическая и аморфная фазы, две нанокристаллические фазы (размером зерен  $\approx 10$  нм). Данные покрытия могут образовываться только методами, которые одновременно гарантирует высокую скорость ядрообразования и низкую скорость роста зерен [1]. Покрытия superlattice являются нанометрическими многослойными покрытиями, состоящими из двух различных слоев (металлы, карбиды или оксиды и их комбинации) с толщиной пары слоев двух материалов в диапазоне от 5 до 10 нм. Их недостатком является критическая зависимость твердости итогового покрытия от периода сверхрешетки [2], что может быть причиной больших отклонений в их качестве, особенно при нанесении на изделие сложной формы из-за трудности обеспечения равной толщины покрытия по всей покрываемой поверхности.

Ввиду большой потребности современных отраслей машиностроения и атомной промышленности в длинных трубах малого диаметра, способных работать в экстремальных условиях мы проводим исследования по нанесению наноструктурных покрытий на внутреннюю поверхность таких труб. Ниже представлены результаты исследований возможности формирования покрытий второго типа (т.е. superlattice) на указанных изделиях методом импульсного лазерного осаждения.

## Результаты и обсуждение

Для нанесения наноструктурных покрытий был выбран метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО), позволяющий очень точно управлять толщиной покрытия, производить напыление при низкой температуре подложки, напылять нанокристаллические и аморфные пленки с хорошей структурой и адгезией. Для нанесения многокомпонентных покрытий была спроектирована система сменных мишеней, показанная на общей схеме лазерного стенда (рис.1). Транспортёр мишеней позволяет менять состав покрытия, а также проводить очистку в одном технологическом цикле. Лазерный луч, через рабочую камеру при остаточном давлении  $p = 3,5 \cdot 10^{-3}$  Па, сканирует по поверхности конической мишени, поданной внутрь трубы, испаряя ее. При этом труба осуществляет возвратно поступательное движение вдоль мишени для равномерного осаждения покрытия на заданную площадь. Для экспериментов использовалась труба с внутренним диаметром 13,5 мм из стали 12Х18Н10Т длиной до 1060 мм. Перед нанесением покрытий для удаления разнообразных поверхностных загрязнений проводили очистку поверхности тлеющим разрядом. Предлагаемая нами методика очистки, осуществляемая в одном технологическом цикле с нанесением, была представлена ранее [3]. Она заключается в обработке внутренней поверхности трубы ионами рабочего газа Ar

образующимися в пространстве между полым катодом (обрабатываемой трубой) и введенным в нее анодом. Удалось показать, что степень очистки остается удовлетворительной на протяжении 400 мм от анода, в случае же более длинных труб рекомендуется перемещать трубу вдоль оси анода. Температурный режим со временем стабилизируется и

стоит добавить, что его уровень можно снизить, задействовав дополнительные насосы тем самым увеличив проток газов в трубе (рис. 2). Далее был нанесен ряд однокомпонентных покрытий имеющих хорошую адгезию к подложке.

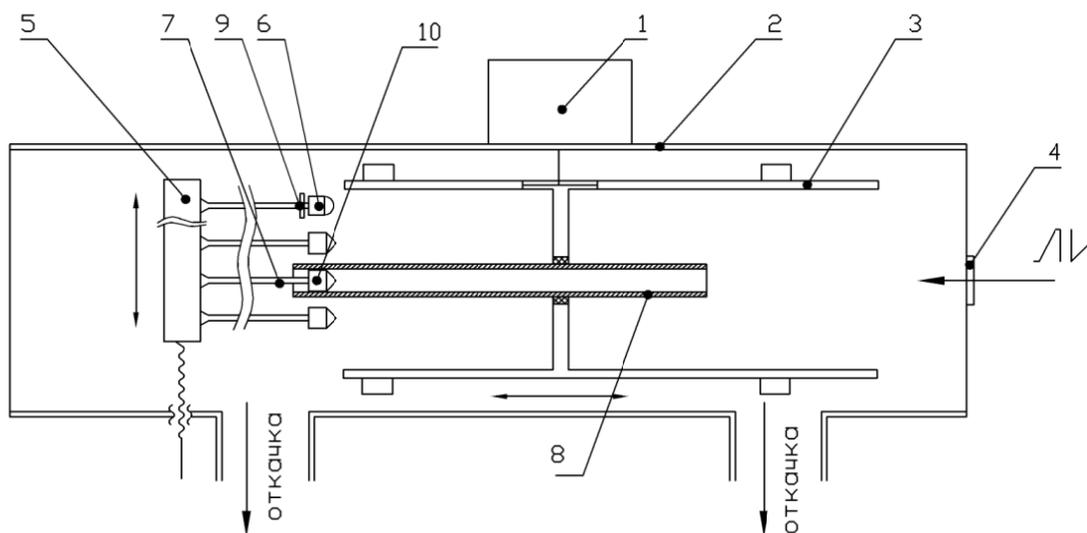


Рисунок 1 – Схема лазерного станда. 1 – привод транспортера, 2 – вакуумная камера, 3 – транспортер, 4 – окно ввода лазерного излучения, 5 – устройство смены мишеней, 6 – анод, 7 – штанга – держатель мишени, 8 – обрабатываемая труба, 9 – изолятор анода, 10 – мишень

Особенности процесса массопереноса при осаждении многослойных нанопокровтий на внутренние поверхности труб малого диаметра методом ИЛО требуют исследования их состава и структуры. Как показано в [4], из-за направленности осаждаемого потока частиц от конической мишени под углом с нормалью к поверхности подложки (см. рис.3) и углового распределения частиц лазерного факела, различные участки поверхности трубы подвергаются воздействию потока разной плотности, а также энергии и зарядового состояния частиц, что может оказать существенное влияние на структуру покрытия. Ясно, что приведенное описание процесса весьма приближенно, так как наличие близкой к плазменному факелу стенки трубы существенно исказит картину процесса по сравнению со свободным разлетом плазмы в вакуум.

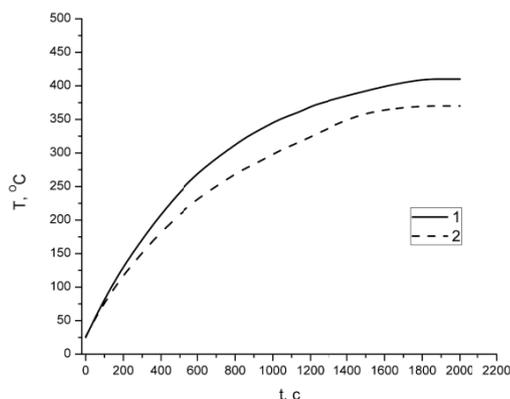


Рисунок 2 – Зависимость температуры катода от времени горения разряда в точке, удаленной на 20мм от анода: 1 – откачка одним насосом. 2 – откачка тремя насосами.  $P_{\text{трубы}} = 37 \text{ Па}$ .  $U_{\text{разр}} = 360-420 \text{ В}$ ,  $I_{\text{разр}} = 230 \text{ мА}$ ,  $d_{\text{д}} = 5 \text{ мм}$ ,  $L_{\text{трубы}} = 1060 \text{ мм}$

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НАНЕСЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННЮЮ ПОВЕРХНОСТЬ ДЛИННЫХ ТРУБ МАЛОГО ДИАМЕТРА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

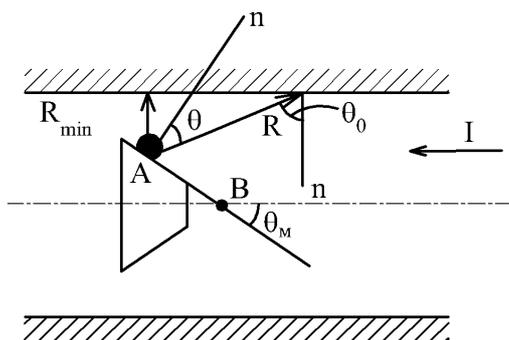


Рисунок 3 – Геометрия процесса разлета компонент лазерного факела

Разлет частиц лазерного факела имеет довольно широкое угловое распределение. В этом случае угол падения атомов на поверхность трубы, отсчитываемый от нормали к ней, меняется в диапазоне от 0 до почти 90°. При переносе атомов и ионов из плазмы лазерного факела на внутреннюю поверхность трубы происходит как их осаждение, так и отражение и распыление поверхности, что обусловлено при относительно невысокой энергии атомарных частиц (от десятков до сотен эВ) наклонным, в основном, падением их на поверхность и угловой зависимостью коэффициента распыления  $Y(\theta_0)$  и коэффициента отражения  $R(\theta_0)$ . При этом происходит переосаждение основной части распыленных и отраженных атомов на поверхность трубы.

Совместное действие процессов осаждения, распыления и отражения атомных

частиц должно привести к существенному перемешиванию атомов на границе между слоями и при нанесении тонких слоев граница между ними может быть размыта. С целью экспериментально подтвердить это предположение была проведена серия экспериментов. Нанесен ряд покрытий Ti/Al и Ti/Nb с разным количеством и толщиной слоев, которые впоследствии исследовались методами РОР и РФЭС на распределение состава по глубине покрытия и тип химических связей. На рис. 4 даны полученные в результате обработки спектров РОР распределения элементов по глубине 2-х покрытий Ti/Al: покрытие № 1 по 5 слоев Ti и Al с ожидаемой толщиной одного слоя Ti ~ 6,1нм, Al ~ 9,1нм; покрытие № 2 – трехслойное, толщина первого слоя Ti ~ 30 нм, затем Al ~ 30нм, потом Ti ~ 30нм.

В покрытии № 1 обращают на себя внимание два момента:

- кислород вдоль всего распределения по глубине имеет высокое значение концентрации;
- распределение концентраций титана и алюминия практически идентичны, что говорит о полном перемешивании слоев. Общая толщина покрытия 55 нм.

В покрытии № 2 видно начальное выделение слоев. Перемешивание атомов покрытия с подложкой заметно лишь на начальной стадии формирования покрытия. Общая толщина покрытия 80нм.

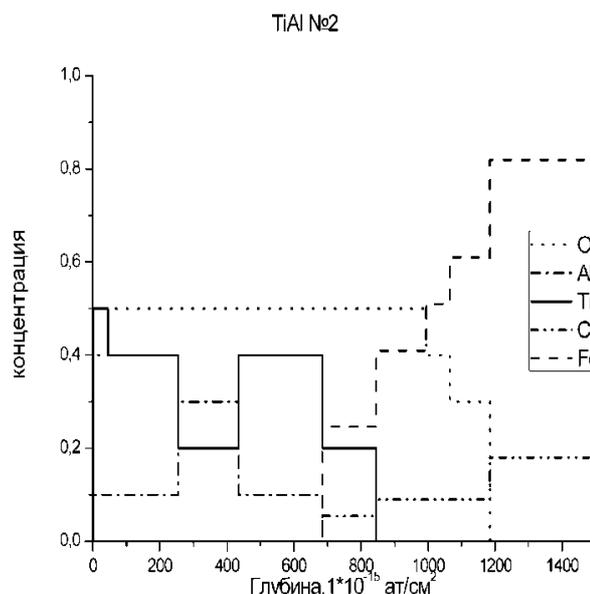
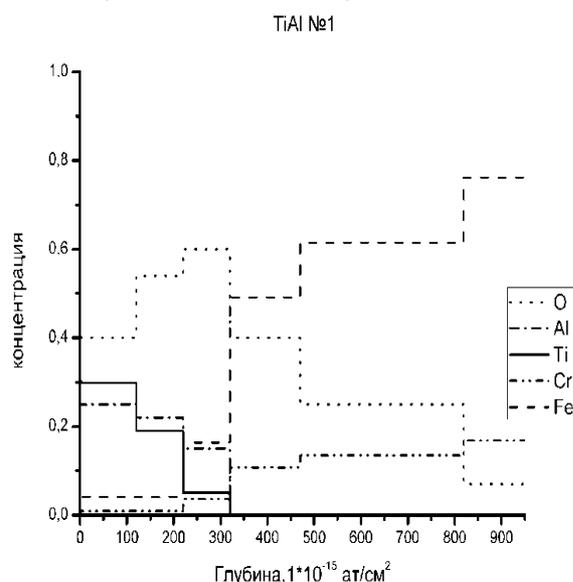


Рисунок 4– Распределения элементов по глубине покрытий TiAl, полученные обработкой спектров РОР

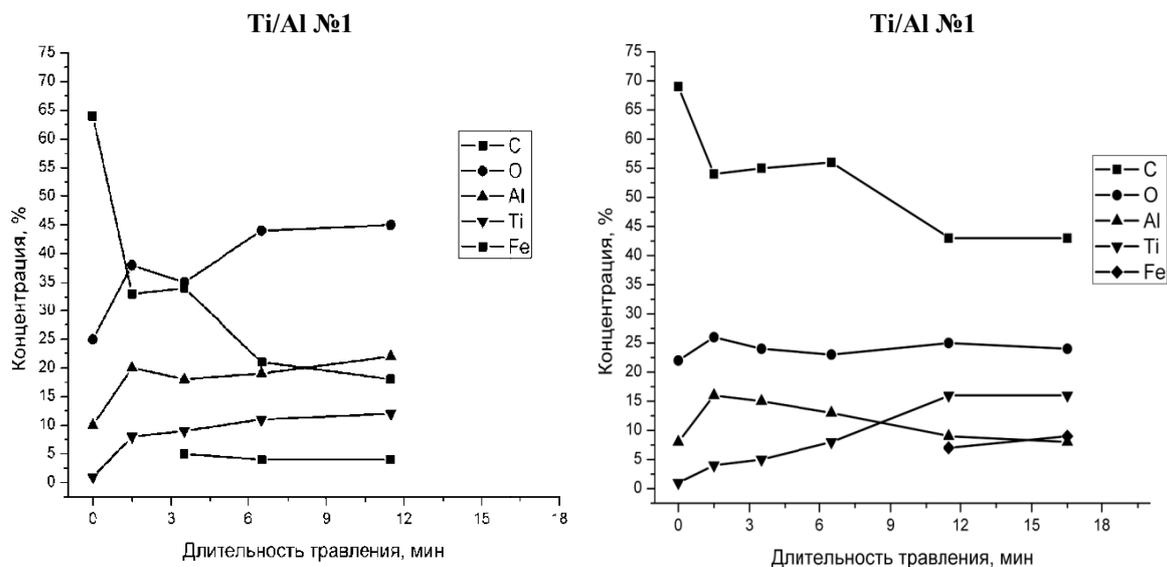


Рисунок 5 –Профили концентраций полученные РФЭС для покрытий TiAl

Данные полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) подтвердили данные РОР, но также дали информацию о типах химических связей, которые образуют элементы на поверхности и в самых близких к ней монослоях. Распределения состава в многослойных покрытиях Ti/Nb были аналогичны Ti/Al. Все представленные покрытия прошли дополнительное испытание на отрыв, признанное удовлетворительным.

#### Выводы

При нанесении многослойных покрытий методом ИЛО в длинной трубе малого диаметра наблюдается значительный массоперенос, обусловленный процессами самораспыления, отражения и внедрения атомов осаждаемого потока, что влечет за собой существенное перемешивание граничных слоев и сложность фазового состава, а слоистая структура начинает формироваться при толщине отдельных слоев порядка нескольких десятков нм.

Анализ полученных результатов позволяет утверждать о возможности нанесения методом ИЛО многослойных покрытий с толщиной одного слоя в нанометровом диапазоне на указанные изделия. Предложенный

совместно метод очистки является довольно простым технологически, легко контролируется по напряжению разряда и успешно может применяться для очистки длинных труб малого диаметра в различных приложениях. В целом метод представляется достаточно перспективным для применения в различных областях промышленности, где применяются трубные изделия с высокими эксплуатационными свойствами, например – различные трубопроводы для топлива, реактивов, и прочих агрессивных материалов. Так же возможно применение в атомной энергетике.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Musil. Surface & Coating Technology 125 (2000), 322-330
2. U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.-E. Sundgren, L.S. Markert, J.E. Greene. J. Appl. Phys. 62 (1987) 481.
3. Чулков Д.В., Франгулов С.В. Материалы всероссийской научно-практической конференции "Ползуновские гранты" 23-26 сентября 2008 г.; Изд-во АлтГТУ, Барнаул, (2008), 63-66
4. Лозован А.А., Франгулов С.В. Известия РАН. Серия физическая, 72 (2008) №7, 1008.