

**EFFECT OF BIAS VOLTAGE DURING PLASMA-ASSISTED
HF-SPRAYING OF AlMgB_{14} POWDER TARGET**

*Ivan Ivanovich Azhazha^a, Vladimir Viktorovich Shugurov,
Elizaveta Alekseevna Petrikova, Yuri Halyafovich Ahmadeev*

Institute of High-Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Academicheskyy pr. 2/3,
634055, Tomsk, Russia

^a vanya.azhazha@gmail.com

ABSTRACT

This paper presents the results of the study of coatings of AlMgB_{14} composition obtained by the method of plasma-assisted HF-application from powder materials. The system consists of a 200 mm diameter target with powder material from which coatings are applied and a gas plasma generator "PINK". The system allows reducing the pressure of coating application, significantly increasing the speed of coating application and controlling the properties of the applied coatings due to plasma assisted deposition process. The studies were carried out on the COMPLEX electron-ion-plasma surface engineering unit developed in the laboratory of plasma emission electronics of IHCE SB RAS. The coatings of AlMgB_{14} composition obtained by plasma-assisted HF deposition in vacuum were investigated. All data were obtained for five prototype samples of AlMgB_{14} composition coatings, one prototype sample of $\text{AlMgB}_{14}+30\%\text{TiB}_2$ composition coating and one prototype sample of $\text{AlMgB}_{14}+70\%\text{TiB}_2$ composition coating.

KEYWORDS

Plasma; HF discharge; dielectric coating; displacement.

**ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ
ПРИ ПЛАЗМЕННО-АССИСТИРОВАННОМ ВЧ-РАСПЫЛЕНИИ
ПОРОШКОВОЙ МИШЕНИ AlMgB_{14}**

*Иван Иванович Ажажа^a, Владимир Викторович Шугуров,
Елизавета Алексеевна Петрикова, Юрий Халыфович Ахмадеев*

Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3

^a vanya.azhazha@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В данной работе приведены результаты исследования покрытий состава AlMgB_{14} , полученных методом плазменно-ассистированного ВЧ-нанесения из порошковых материалов. Система состоит из мишени диаметром 200 мм с порошковым материалом, из которого наносятся покры-

тия, и генератора газовой плазмы «ПИНК». Система позволяет понизить давление нанесения покрытий, значительно повысить скорость нанесения покрытия и позволяет управлять свойствами наносимых покрытий за счет плазменного ассистирования в процессе осаждения. Исследования проводились на установке электронно-ионно-плазменного инжиниринга поверхности «КОМПЛЕКС», разработанной в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН. Были исследованы покрытия состава $AlMgB_{14}$, полученные методом плазменно-ассистированного ВЧ-нанесения в вакууме. Все данные были получены для пяти опытных образцов покрытий состава $AlMgB_{14}$, одного опытного образца покрытия состава $AlMgB_{14}+30\%TiB_2$ и одного опытного образца покрытия состава $AlMgB_{14}+70\%TiB_2$.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Плазма; ВЧ-разряд; диэлектрическое покрытие; смещение.

Введение

Современный технический прогресс тесно связан с созданием и широким применением новых неорганических материалов со специфическими антифрикционными свойствами. Большое значение в теме антифрикционных покрытий имеют материалы, по свойствам схожие с алмазом и его соединениями. Обособленно существуют такие материалы схожие по твердости и другим свойствам близкие к алмазу. Среди этих материалов видное место занимает кубическая модификация нитрида бора (сBN), обладающая «идеальным смазывающим покрытием (ИСП)» [1–3]. Для материалов состава «ИСП» сильно важен коэффициент трения и модуль упругости, которые зависят от сингонии и состава материала. В связи с дороговизной сBN в последнее время стали обширно заниматься исследованием и разработкой материалов со схожими характеристиками. Такими являются антифрикционные покрытия состава $AlMg$ (БАМ).

1. Нанесение покрытий из порошковых диэлектрических материалов

Были исследованы покрытия состава $AlMgB_{14}$, полученные методом плазменно-ассистированного ВЧ-нанесения в вакууме. Все данные были получены для пяти опытных образцов покрытий состава $AlMgB_{14}$, одного опытного образца покрытия состава

ва $AlMgB_{14}+30\%TiB_2$ [4–6] и одного опытного образца покрытия состава $AlMgB_{14}+70\%TiB_2$ [7]. Приведены графики коэффициента и скорости износа, микротвердости, и измерена толщина покрытий.

1.1. Установка инжиниринга поверхности «КОМПЛЕКС»

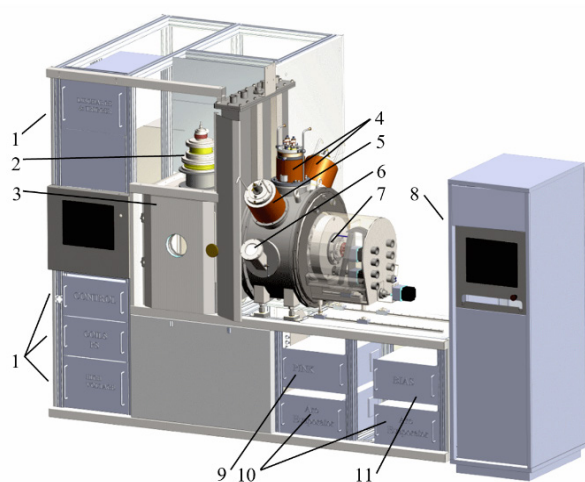
Эксперименты по нанесению покрытий из порошковых диэлектрических материалов производились на установке КОМПЛЕКС [3], разработанной и созданной в Институте сильноточной электроники СО РАН и входящий в перечень уникальных электрофизических установок России (в составе комплекса УНИКУУМ, <http://ckp-rf.ru/usu/434216/>). Комплексная лабораторная установка «КОМПЛЕКС» электронно-ионно-плазменного финишного модифицирования металлов и сплавов в едином вакуумном цикле состоит из основания, выполненного из промышленного алюминиевого экструдированного Al профиля, камеры объемной ионно-плазменной обработки со смонтированными на ней электродуговыми испарителями и плазмогенератором «ПИНК», камеры электронно-пучковой обработки со смонтированным на ней электронным источником «СОЛО», трехкоординатного манипулятора для перемещения и позиционирования деталей, системы вакуумной откачки, системы охлаждения элементов установки, системы напуска рабочих газов (Ar, N₂), блоков электропитания

плазмогенераторов и электронного источника. Установка оснащена автоматизированной системой управления оборудованием, выполненной на основе промышленных модулей серии «ОВЕН» и управляющего персонального компьютера. Упрощенная конструкция установки в виде 3D модели представлена на рис. 1, а, а фотографии внешнего вида на рис. 1, б. Габаритные размеры установки (Д×Ш×В) 2000×3500×2600 мм.

1.2. Разрядная система плазменно-ассистированного ВЧ-нанесения покрытий из порошковых диэлектрических материалов

Технологический процесс нанесения покрытия состоит из следующих этапов. Об-

разец и мишень для напыления помещаются в вакуумную камеру, производится откачка до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па. В камеру подается аргон до давления 0,1–0,4 Па, включается плазменный генератор, подается отрицательное напряжение смещения на подложку для очистки и активации поверхности аргонной плазмой (перед напылением также производилась механическая шлифовка и полировка поверхности). После обработки поверхности и нагрева подложки до температуры 450 °С включается ВЧ-генератор [8], подключенный к мишени, для инициации процесса распыления материала. Формирование покрытия на поверхности подложки происходит в результате подачи на нее напряжения смещения.



а



б

Рис. 1. Комплексная лабораторная установка «КОМПЛЕКС»:

- а – конструкция; б – внешний вид. 1 – блоки питания электронного источника; 2 – электронный источник «СОЛО»; 3 – камера электронно-пучковой обработки; 4 – дуговые испарители; 5 – плазмогенератор «ПИИНК»; 6 – окно камеры объемной ионно-плазменной обработки; 7 – манипулятор; 8 – стойка управления; 9 – источник питания плазмогенератора «ПИИНК»; 10 – источники питания дуговых испарителей; 11 – источник электрического смещения

Fig. 1. Complex laboratory installation “COMPLEX”:

- а – setup; б – appearance. 1 – power supplies of the electronic source; 2 – electronic source “SOLO”; 3 – chamber of electron-beam treatment; 4 – arc vaporizers; 5 – plasma generator “PINK”; 6 – window of the chamber of volumetric ion-plasma treatment; 7 – manipulator; 8 – control rack; 9 – power source of plasma generator “PINK”; 10 – power sources of arc vaporizers; 11 – source of electric displacement

Внешний вид разрядной системы представлен на рис. 2, а, а ее схема – на рис. 2, б.

Было проведено 7 экспериментов по исследованию механических характеристик

полученных образцов на подложках ВК-8 в газовой плазме состава AlMgB_{14} .

Общие параметры экспериментов представлены в табл. 1.

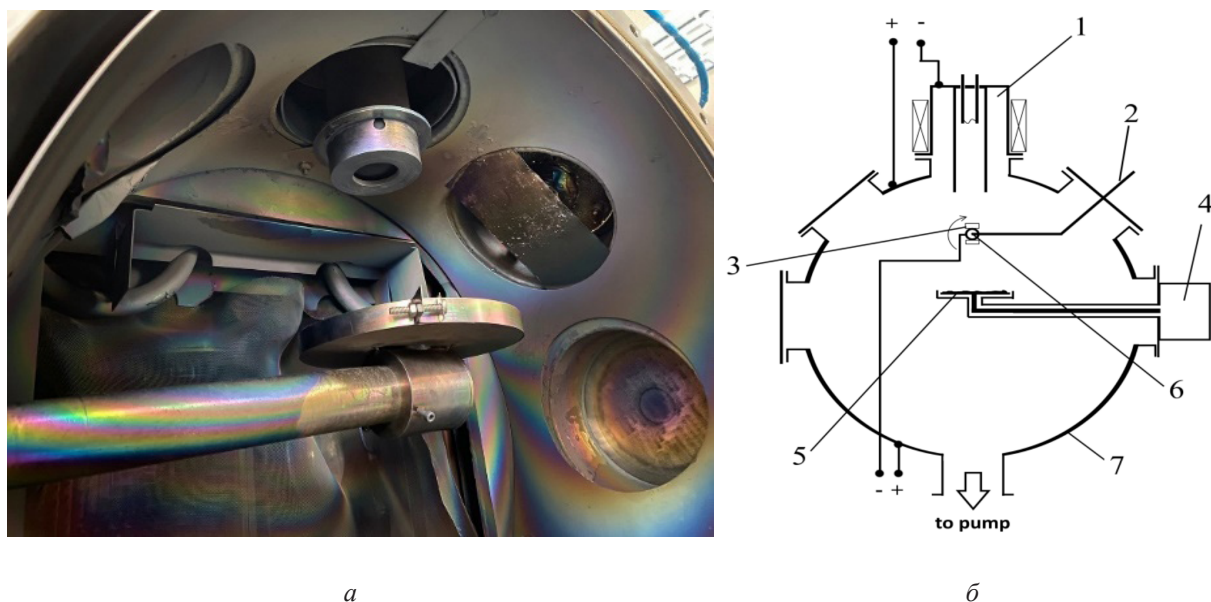


Рис. 2. Вид на плазмогенератор «ПИНК» и ВЧ-токоввод мишени (а);
Схема эксперимента (б):
1 – плазменный генератор; 2 – термопара; 3 – подложка для напыления;
4 – ВЧ-генератор; 5 – мишень; 6 – держатель для подложки; 7 – вакуумная камера

Fig. 2. View of the plasma generator “PINK” and RF-current lead of the target (a);
Scheme of the experiment (b):

1 – plasma generator; 2 – thermocouple; 3 – substrate for sputtering;
4 – RF generator; 5 – target; 6 – substrate holder; 7 – vacuum chamber

Таблица 1. Общие параметры экспериментов

Table 1. General parameters of experiments

Параметр	Значение
Давление Ar, Па	0,3
Ток разряда, А	40
Напряжение смещения, В	35, 50, 100, 150, 200
Ток магнитной катушки, А	1
ВЧ-мощность, Вт	800
Время процесса, мин	180

Для исследования полученных образцов использовались электронный микроскоп, твердомер и наноиндентер [9–13].

Были проведены пробные процессы осаждения покрытия AlMgV_{14} (БАМ). Подложки – образцы (сплав ВК8 и сталь Р6М5) предварительно очищались в ультразвуковой ванне, были закреплены на подложкодержателе и помещены в камеру. Вторым этапом очистки была очистка в газовом разряде плазмогенератора в течении 15 минут при токе разряда 30 А, смещение, подаваемое на образцы, составляло – 990 В при скважности 50%. После очистки образцы разворачивались к мишени, закрепленной на ВЧ-токовводе состава AlMgV_{14} . Включением ВЧ генератора и согласующего устройства производили подачу 300 Вт мощности для прогрева мишени и ее разгазовывания. При установлении давления мощность подымалась до 800 Вт, так чтобы напряжение горения разряда составляло порядка 1 кВ. Регулиров-

ка процесса осуществлялась с помощью изменения отраженной ВЧ мощности и тока накала эмиттера плазмогенератора. Зависимость коэффициента трения для напряжения смещения 100 В представлена на рис. 3.

Средний коэффициент трения 0,7. Коэффициент трения старта 0,17. Скорость объемного износа $V = 7,4 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$.

Видно, что полка возрастания силы трения при данном режиме нанесения покрытия оказывается более плавной, что соответствует более лучшей адгезии покрытия к образцу, но коэффициент трения все еще остается достаточно велик для данного типа покрытий. Это может обуславливаться составом модификации порошка БАМ, качеством откачки камеры, чистотой поверхности образца, режимом нанесения покрытия.

Далее были проведены эксперименты по определению коэффициента трения системы индентор – покрытие, представленные на рис. 4.

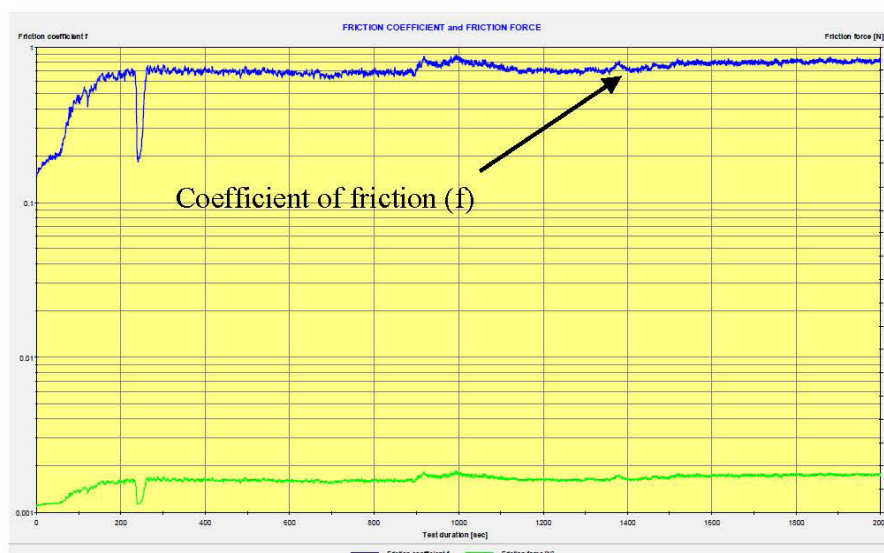


Рис. 3. Временная зависимость коэффициента и силы трения ($U_{см} = 100 \text{ В}$)

Fig. 3. Time dependence of coefficient and friction force ($U_b = 100 \text{ V}$)

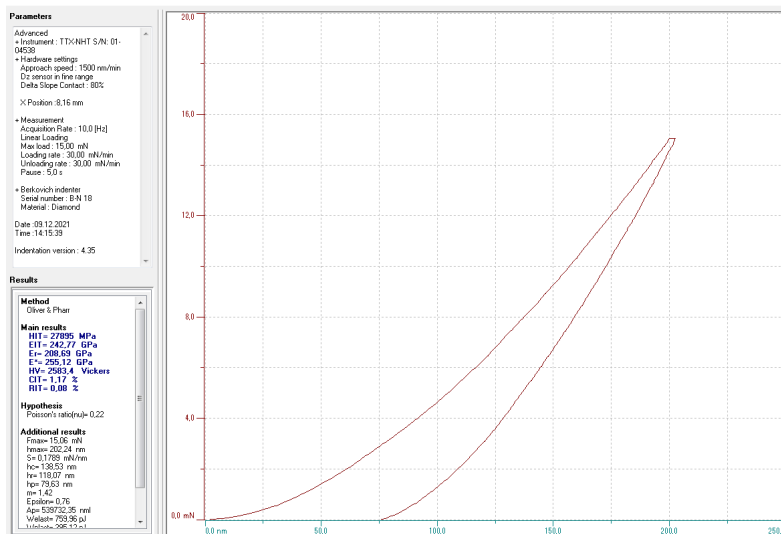


Рис. 4. Кривая нагрузки-разгрузки ($U_{см} = 100$ В)

Fig. 4. Load-unload curve ($U_b = 100$ V)

Нанотвердость покрытия, полученного при $U_{см} = 100$ В, составила 33,7 ГПа. Максимальная глубина проникновения индентора составила 202 нм.

Техническим регламентом было заявлено испытание распылительной системы в пяти режимах нанесения покрытия, что будет происходить со свойствами покрытия при увеличении потенциала смещения, можно только предположить. При дальнейшем увеличении потенциала смещения в большей степени допускается ухудшение механических свойств покрытия; в связи с увеличением энергии

летающих атомов распыляемой мишени на поверхность образца, адгезия к поверхности образца увеличится, а рост покрытия сильно ухудшится из-за сильной бомбардировки ионами инертного газа, что повлечет за собой увеличение времени нанесения покрытия, удорожание процесса нанесения покрытия, ухудшение морфологии поверхности [15–18].

Далее порошок синтезированного $AlMgB_{14}$ был заменен на порошок $AlMgB_{14} + (30\%)TiB_2$ и $AlMgB_{14} + (70\%)TiB_2$, и сняты характеристики скорости износа системы, представленные на рис. 5, 6.

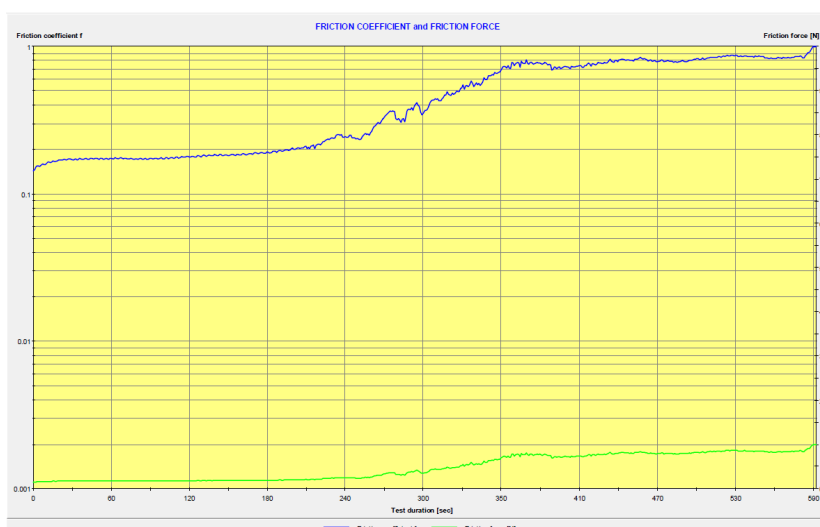


Рис. 5. Временная зависимость коэффициента и силы трения $AlMgB_{14} + (30\%)TiB_2$ ($U_{см} = 100$ В)

Fig.5. Time dependence of coefficient and friction force of $AlMgB_{14} + (30\%)TiB_2$ ($U_b = 100$ V)

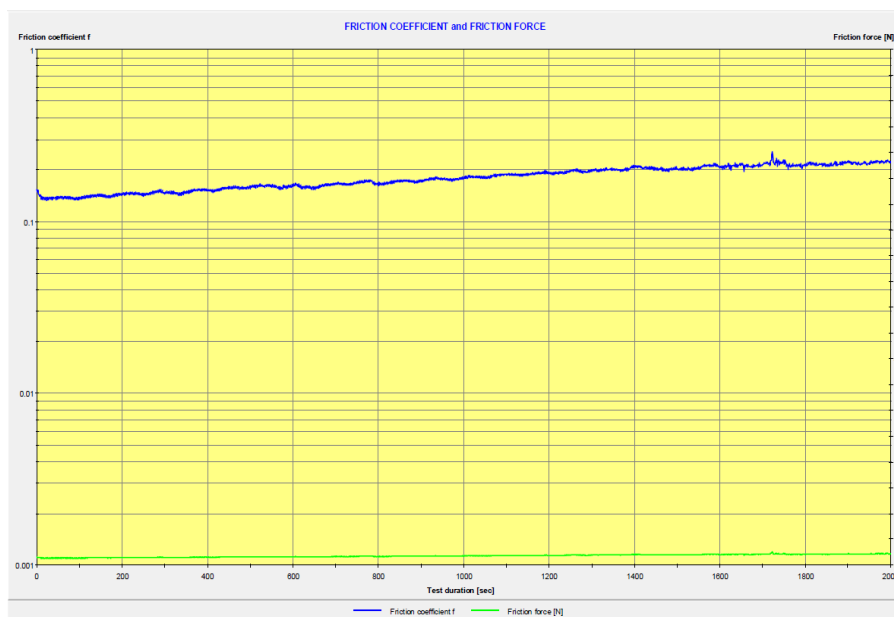


Рис. 6. Временная зависимость коэффициента и силы трения $\text{AlMgB}_{14} + (70\%)\text{TiB}_2$ ($U_{\text{см}} = 100 \text{ В}$)

Fig. 6. Time dependence of coefficient and friction force of $\text{AlMgB}_{14} + (70\%)\text{TiB}_2$ ($U_b = 100 \text{ V}$)

Для рис. 5 коэффициент трения пленки 0,146. Средний коэффициент трения 0,48. Скорость объемного износа $V = 2,6 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$.

Для рис. 6 коэффициент трения пленки 0,148. Средний коэффициент трения 0,28. Скорость объемного износа $V = 3,7 \times 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$.

Данное покрытие выделяется из общей массы своей износостойкостью. В отличие от предыдущих покрытий, данное покрытие испытывалось на трение в течение 100 метров. По скорости износа такое покрытие можно смело относить к износостойким покрытиям. При этом коэффициент трения пленки находится на достаточно низком уровне, что позволяет рассматривать данное покрытие как износостойкое.

По результатам исследования трибологических характеристик выявлено, что покрытия на основе AlMgB_{14} обладают наи-

меньшим коэффициентом трения, до 0,12 при нанесении с напряжением смещения 100 В. При этом для данного режима также характерна низкая скорость износа $\sim 7,4 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ [19].

На основе разработанных технологических подходов методом ионно-плазменного высокочастотного напыления с напряжением смещения 100 В и продолжительностью напыления 3 ч были нанесены покрытия на основе AlMgB_{14} и $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$ на подложки из твердого сплава марки ВК8, стали марки 12Х18Н10Т [20], алюминиевого сплава марки 1550 и титанового сплава марки ВТ1-0 [21, 22].

Методом оптической и растровой электронной микроскопии была исследована структура получаемых покрытий в зависимости от напряжения смещения, прикладываемого на подложку. Снимки поверхности представлены на рис. 7, а и б.

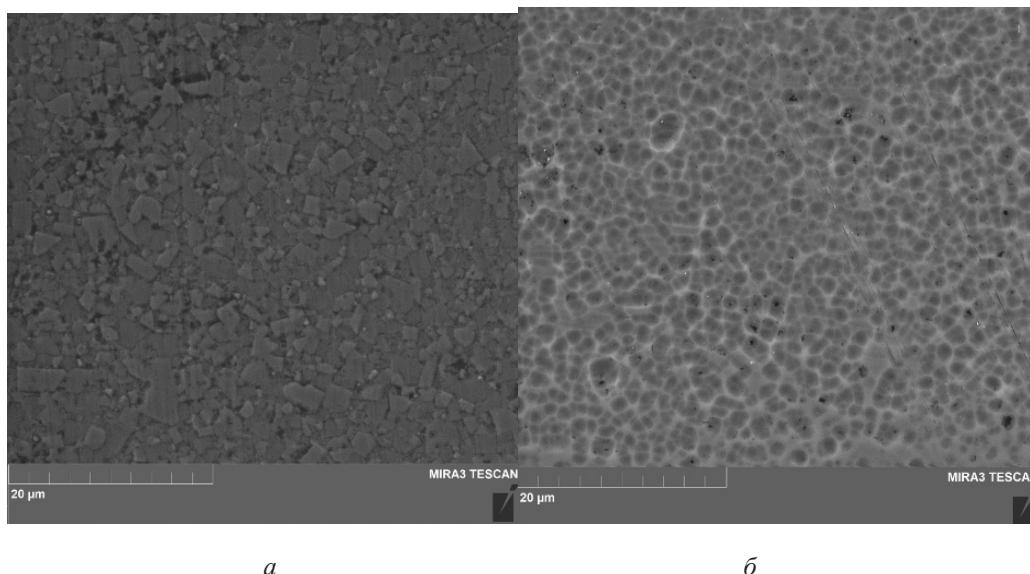


Рис. 7. РЭМ-изображения:
a – поверхности покрытий $AlMgB_{14}$ ($U_{см} = 35$ В); *б* – поверхности покрытий $AlMgB_{14}$ ($U_{см} = 100$ В)

Fig. 7. SEM images:
a – surface of $AlMgB_{14}$ coatings ($U_b = 35$ V); *б* – surface of $AlMgB_{14}$ coatings ($U_b = 100$ V)

Из рисунков видно, что микроструктура поверхности покрытий, полученных при 35 В, представлена участками пластинчатой формы. С повышением напряжения смещения до 100–150 В данные участки приобретают форму округлых кластеров размером 1–5 мкм.

Заключение

Для достижения достаточно низкого коэффициента трения, низкой скорости объемного износа покрытия, в синтезированный порошок $AlMgB_{14}$ был внедрен состав диборида титана TiB_2 в процентном соотношении системы. При выбранном режиме распыления было произведено получение покрытия состава $AlMgB_{14} + (30\%)TiB_2$ и $AlMgB_{14} + (70\%)TiB_2$. Сняты характеристики коэффициента трения и объемной скорости износа, которые показали, что внедрение в состав распыляемой мишени диборида титана в разы улучшает эти параметры.

Использование порошковых мишеней состава $AlMgB_{14} + (70\%)TiB_2$ в разы улучшает механические свойства получаемого покрытия.

Благодарности / Acknowledgments

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No. 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/>.

The work was carried out with financial support of the Russian Scientific Foundation, grant No. 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azhazha I. I. Shugurov V. V. System of plasma-assisted HF coating of powder dielectric materials // Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE–2022), Tomsk, 2022. DOI: 10.56761/EFRE2022.C1-O-025401.
2. Shugurov V. V., Ivanov Yu. F., Petrikova E. A., Azhazha I. I. Playing metal borides in a system with a hot anode // Vacuum Engineering and Technology – 2022. Proceedings of the 29th All-Russian Scientific and Technical Conference with international participation. (Saint-Petersburg), 2022. Saint-Petersburg: Saint-Petersburg State Electrotechnical University "LETI" named for V. I. Ulyanov (Lenin), 2022. P. 294–298.
3. Nakajo H., Nishimoto A. Boronizing of CoCrFeMnNi high-entropy alloys using spark plasma sintering // Journal of Manufacturing and Materials Processing. 2022. V. 6, Iss. 2. Article number 29. DOI: 10.3390/jmmp6020029.

4. Cengiz S., Thuvander M. The effect of Hf addition on the boronizing and siliciding behavior of CoCrFe-Ni high entropy alloys // *Materials*. 2022. V. 15, Iss. 6. Article number 2282. DOI: 10.3390/ma15062282.
5. Hou J., Fan J., Yang H.-J., Wang Zh., Qiao J.-W. Deformation behavior and plastic instability of boronized Al_{0.25}CoCrFeNi high-entropy alloys // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2020. V. 27, Iss. 10. P. 1363–1370. DOI: 10.1007/s12613-020-1967-6.
6. Seol J. B., Bae J. W., Li Zh., Han J. C., Kim J. G., Raabe D., Kim H. S. Boron doped ultrastrong and ductile high-entropy alloys // *Acta Materialia*. 2018. V. 151. P. 366–376. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.04.004.
7. Gromov V. E., Ivanov Yu. F., Osintsev K. A., Shlyarova Yu. A., Panchenko L. A. High-entropy alloys: structure and properties. Moscow: RuScience, 2022. 204 p.
8. Devyatkov V. N., Ivanov Yu. F., Krysinina O. V., Koval N. N., Petrikova E. A., Shugurov V. V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering // *Vacuum*. 2017. V. 143. P. 464–472. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.04.016.
9. Nikitin P. Yu., mMatveev A. E., Zhukov I. A. Energy-effective AlMgB₁₄ production by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) using the chemical furnace as a source of heat energy // *Ceramics International*. 2021. V. 47, Iss. 15. P. 21698–21704. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.183.
10. Nikitin P., Zhukov I., Tkachev D., Abzaev Y., Marchenko E., Vorozhtsov A. Experimental and theoretical study of ultra-Hard AlMgB₁₄-TiB₂ composites: structure, hardness and self-lubricity // *Materials*. 2022. V. 15, Iss. 23. Article number 8450. DOI: 10.3390/ma15238450.
11. Witusiewicz V. T., Bondar A. A., Hecht U., Zollinger J., Artyukh L. V., Velikanova T. Ya. The Al-B-Nb-Ti system V. Thermodynamic description of the ternary system Al-B-Ti // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 474, Iss. 1–2. P. 86–104. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.128.
12. Raghavan V. Al-B-Mg (aluminum-boron-magnesium) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2010. V. 31, Iss. 3. P. 272–273. DOI: 10.1007/s11669-010-9675-y.
13. Higashi I., Kobayashi M., Okada S., Hamano K., Lundstrom T. Boron-rich crystals in Al-M-B (M=Li, Be, Mg) systems grown from high-temperature aluminium solutions // *Journal of Crystal Growth*. 1993. V. 128, Iss. 1–4. Part 2. P. 1113–1119. DOI: 10.1016/S0022-0248(07)80108-4.
14. Чабан Н. Ф., Кузьма Ю. Б. Тройные системы Cr-Al-B и Mn-Al-B // *Известия Академии наук СССР. Серия Неорганические материалы*. 1973. Т. 9. С. 1908–1911.
15. Кузьма Ю. Б., Крипякевич П. И., Чабан Н. Ф. Кристаллическая структура Cr₃AlB₄ // *Материалы Академии наук Украины. Серия А*. 1972. № 12. С. 1118–1121.
16. Becher H. J., Krogmann K., Peisker E. Über das ternäre Borid Mn₂AlB₄ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1966. V. 344, Iss. 3–4. P. 140–147. DOI: 10.1002/zaac.19663440304.
17. Erdogan A. Boriding temperature effect on micro-abrasion wear resistance of borided tool steel // *Journal of Tribology*. 2019. V. 141, Iss. 12. Article number 121702. DOI: 10.1115/1.4044859.
18. Gok M. S., Küçük Y., Erdogan A., Oge M., Kanca E., Gunen A. Dry sliding wear behavior of borided hot-work tool steel at elevated temperatures // *Surface Coatings Technology*. 2017. V. 328. P. 54–62. DOI: j.surfcoat.2017.08.008.
19. Subramanian C., Suri A. K. Development of boron based neutron absorber materials // *Metals and Materials Processing*. 2004. V. 16, Iss. 1. P. 39–52.
20. Fu X., Ji Z., Lin W., Yu Y., Wu T. The Advancement of neutron shielding materials for the storage of spent nuclear fuel // *Science and Technology of Nuclear Installations*. 2021. V. 2021. Article number 5541047. DOI: 10.1155/2021/5541047.
21. Иванов А. А., Смирнов А. Н., Таскаев С. Ю., Баянов Б. Ф., Бельченко Ю. И., Давыденко В. И., Дунаевский А., Емелев И. С., Касатов Д. А., Макаров А. Н., Микенс М., Куксанов Н. К., Попов С. С., Санин А. Л., Сорокин И. Н., Сычёва Т. В., Щудло И. М., Воробьев Д. С., Черепков В. Г., Фадеев С. Н. Ускорительный источник нейтронов для бор-нейтронозахватной терапии // *Успехи физических наук*. 2022. Т. 192, № 8. С. 893–912. DOI: 10.3367/UFNr.2021.02.038940.
22. Liu D., Zhao J., Li Y., Zhu W., Lin L. Effects of boron content on microstructure and wear properties of Fe-CoCrNiB_x high-entropy alloy coating by laser cladding // *Applied Sciences*. 2020. V. 10, Iss. 1. Article number 49. DOI: 10.3390/app10010049.