

УДК 621.762+621.793}:621.357

Применение метода магнетронного распыления для нанесения защитных покрытий на микрокомпозиционную проволоку

С.М. Гусаров, П.Л. Жуковский, М.Ю. Корниенко, Н.Н. Краснобаев, А.О. Титов
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
AOTitov@bochvar.ru

Метод магнетронного распыления опробован для нанесения ферромагнитных (Ni) и диамагнитных (Ag) покрытий на проволоку. На основании анализа информационных источников опробованы режимы магнетронного напыления защитных покрытий на коротких образцах проволоки. На основании расчетов изготовлены макеты узлов напыления и перемотки, проведены их испытания, изготовлены длинномерные образцы проволоки с покрытиями. Проведены материаловедческие исследования образцов с покрытиями: морфология, состав, толщина, шероховатость и электрофизические характеристики.

Установлено, что защитные серебряное и никелевое покрытия на проволоке из сплава Cu-Cu/Nb, полученные методом магнетронного распыления как на лабораторных образцах, так и на проволочных изделиях с использованием макетов узлов перемотки и напыления, обладают свойствами, сопоставимыми или превышающими свойства аналогичных покрытий, полученных гальваническим методом.

Ключевые слова: магнетронное распыление, микрокомпозиционные провода, защитные покрытия

Magnetron sputtering as a method of deposition of protective coatings on microcomposition wire

S.M. Gusarov, P.L. Zhukovskij, M.Yu. Kornienko, N.N. Krasnobaev, A.O. Titov
JSC «A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow
AOTitov@bochvar.ru

The magnetron sputtering method has been tested for applying ferromagnetic (Ni) and diamagnetic (Ag) coatings to wire. The modes of magnetron sputtering of protective coatings on short wire samples have been tested based on the analysis of information sources. Models of sputtering and rewinding units have been made based on calculations. They have been tested, and long samples of wire with coatings have been made. Materials science studies of samples with coatings have been carried out including morphology, composition, thickness, roughness and electrophysical characteristics. It has been found that protective silver and nickel coatings on Cu-Cu/Nb alloy wire obtained by magnetron sputtering both on laboratory samples and on wire products using models of rewinding and sputtering units have properties comparable to or superior to those of similar coatings obtained by the galvanic method.

Key words: magnetron sputtering, protective coatings, microcomposite wires

ВВЕДЕНИЕ

Кабельно-проводниковая промышленность на сегодняшний день переживает своё второе развитие. Известно, что на её производство выделяется три четверти всей выпускаемой в мире рафинированной меди [1]. Основным

электротехническим материалом для такой продукции ответственного назначения, имеющим наилучшее сочетание прочностных и электропроводящих свойств, является медь или малолегированные сплавы на её основе. Однако, учитывая широкий спектр условий эксплуатации проводов, особенно на таких важных

направлениях, как сетеполотна для спутниковых антенн космических аппаратов, электромагнитных экранов кабельной техники в авиации и ракетной технике, требуется их высокая коррозионная стойкость. Коррозионная стойкость меди и ее малолегированных сплавов недостаточно высока, поэтому требуется коррозионная защита проводов путем нанесения на их поверхность защитных покрытий.

В зависимости от условий эксплуатации проводов применяют покрытия из олова (Sn), никеля (Ni), железа (Fe), хрома (Cr), серебра (Ag), золота (Au). Наиболее востребовано Ni-покрытие, обеспечивающее надежную коррозионную защиту для основной массы кабельно-проводниковой продукции. Покрытых никелем проводов в мире производится около 10000 тонн ежегодно. Для особо важных применений, в том числе в микроэлектронике, применяют покрытия из Ag, обладающие, кроме высокой коррозионной стойкости, наивысшей электропроводностью (на 6% выше, чем у Cu). Здесь необходимо заметить, что, в отличие от никелевого покрытия, которое является анодным по отношению к медному проводу, серебряное покрытие – катодное, что обуславливает высокие требования по плотности, сплошности и отсутствию макродефектов, предъявляемые к нему. На сегодняшний день основным методом нанесения покрытий на кабельно-проводниковую продукцию является гальванический метод. В ходе гальванического процесса при образовании покрытия в воздух выделяются токсичные пары, опасные для здоровья человека. В процессе гальванического покрытия изделий вода, используемая в производстве, загрязняется различными веществами (тяжелые металлы, кислоты, щелочи) и требует очистки.

Нанесение гальванических покрытий представляет собой производство, вредное для окружающей среды, поэтому предполагает разработку норм организации производственного процесса [2,3]. В нормативах указывается ряд параметров работы, а также требования к отдаленности цехов гальваники от объектов жилого и общественного назначения.

Проблема гальванических покрытий также состоит в их недостаточном качестве. Например, в процессе отжига проводов никелевое покрытие теряет свою первоначальную форму, приобретает значительные формоизменения, связанные с газовыделением из захваченных в процессе роста покрытия примесей из электролита. Эффекты деградации гальванических по-

крытий могут быть связаны с наличием неметаллических примесей в электролитическом покрытии, в частности при высоких температурах – газовых, что приводит к появлению вздутий на поверхности. Особо отмечено перераспределение никеля – от равномерного слоя к островковым участкам большой толщины, отсюда их неравномерная толщина.

В связи с этим высокую целесообразность приобретает разработка альтернативной экологически чистой технологии нанесения покрытий на проволочные изделия для широкого спектра применений. Одним из наиболее интересных методов, способных стать фундаментом такой технологии, является метод магнетронного распыления.

На сегодняшний день метод магнетронного распыления практически не используется при нанесении покрытия на длинномерную проволоку. Это связано как с устоявшимся мнением относительно безальтернативности гальванической технологии, так и с неизбежными затратами, которые возникнут при адаптации магнетронной технологии к проволочному производству. Кроме того, нанесение ферромагнитных покрытий (в частности Ni, широко применяющегося в кабельно – проводниковой продукции) методом магнетронного распыления сопряжено со значительными трудностями. Тем не менее создание альтернативы гальваническому методу в долгосрочной перспективе представляет несомненный интерес ввиду постоянно растущих затрат на охрану окружающей среды на гальваническом производстве. Есть и другие причины для использования магнетронного распыления для проволоки. Качество покрытий, нанесенных методом магнетронного распыления, значительно выше, чем у гальванических. Они более плотные, имеют значительно меньше поверхностных и внутренних дефектов, а также обладают более высокой адгезией к подложке. Они более равномерны по толщине, что позволяет снизить среднюю толщину покрытия без потери его функциональных свойств.

На качество получаемого покрытия влияет много технологических факторов: разность потенциалов и расстояние между катодом и подложкой, уровень парциального давления инертного газа, уровень вакуума в камере напыления, возможность введения реакционно способного газа, геометрия и свойства магнита, температурные параметры проведения процесса, достижение баланса между

воздействием на материал катода ионов и вторичных электронов [4].

Данный метод позволяет получать как ферромагнитные, анодные покрытия из Ni, так и диамагнитные, катодные покрытия из Ag, при формировании которых особую важность приобретают такие достоинства метода, как более высокая, чем при использовании гальванического метода, адгезия покрытий, меньшая разнотолщинность и отсутствие поверхностных макродефектов.

Одной из первых задач, требующих решения при нанесении покрытий на проволочные изделия методом магнетронного распыления, является проблема распыления ферромагнитных материалов, в частности никеля. Дело в том, что использование обычной ферромагнитной мишени в магнетронном распылителе традиционной конструкции приводит к тому, что магнитный поток замыкается внутри мишени и магнетронный разряд не возникает. Этот процесс сопряжен с шунтированием магнитного поля мишенью [5]. Снижение величины магнитной индукции над её поверхностью приводит к уменьшению интенсивности ионизации рабочего газа и, как следствие, падению тока разряда. В этом случае максимально возможная мощность разряда снижается и уменьшается скорость осаждения плёнок ферромагнитных материалов [5,6]. Помимо этого, при распылении ферромагнитной мишени её шунтирующее действие на магнитное поле магнетрона ослабевает от цикла к циклу [7,8]. На сегодняшний день для распыления ферромагнитных материалов методом ионно-плазменного магнетронного распыления, а также для достижения повторяемости свойств полученных покрытий используются следующие подходы:

- первый подход заключается в применении мишени столь малой толщины, чтобы магнитный поток, создаваемый в магнитной системе магнетрона, приводил материал мишени в состояние магнитного насыщения, часть магнитного потока выходила бы на поверхность мишени, создавая возможность возникновения магнетронного разряда [9]. Эта возможность может быть использована в магнетронах традиционной конструкции, однако срок службы такой мишени серьезно ограничен, так как подобная мишень быстро распыляется насквозь;
- второй способ заключается в нагреве ферромагнитной мишени выше температуры Кюри с помощью специального нагревателя, нивелируя таким образом её ферромагнитные свойства [10-11]. Для реализации этой возможности

необходим специальный магнетрон, а также внешние источники тепла, например резистивные нагреватели. Такой подход достаточно сильно усложняет систему нагрева, так как необходимо обеспечить её целостность при последующем распылении мишени, что затруднительно в условиях вакуума;

- третий способ заключается в использовании в конструкции магнетрона жидкофазной мишени [9-10]. Такой подход, используемый в классических магнетронных системах, не предполагает охлаждения мишени. Этот метод, помимо возможности распыления ферромагнитных материалов, позволяет достигать наиболее высокой скорости осаждения покрытия в сравнении с другими разновидностями магнетронного распыления. Однако распыление мишени из жидкой фазы неминуемо приводит к значительному ухудшению качества формируемых покрытий. Так, покрытия, нанесенные из жидкофазной мишени, обладают большим количеством как поверхностных (капельная фаза, различные вкрапления, кратеры), так и внутренних (поры) дефектов.

Описанные выше подходы имеют ряд недостатков, что представляет разработку новых систем напыления плёнок ферромагнитных материалов как нетривиальную задачу.

Настоящее исследование призвано ответить на ряд вопросов. Прежде всего, это вопрос о принципиальной возможности использования метода магнетронного распыления покрытий на проволочные изделия как альтернативы гальванической технологии. Здесь необходимо внести ясность, что, несмотря на то что мы едва ли можем говорить о полной замене гальванической технологии магнетронной ввиду её ограничений, к которым, прежде всего, относится производительность метода, она не способна конкурировать на равных с производительностью гальванического метода. Тем не менее можно говорить о замене технологии на отдельных, особо важных участках применения, где предъявляются высокие требования к равномерности распределения покрытия по толщине, сплошности и отсутствию поверхностных макродефектов покрытия. Стоит отдельно выделить серебряное покрытие, которое является катодным по отношению к медному проводу и поэтому должно обладать высокой сплошностью и адгезией для надежного обеспечения коррозионной защиты. Кроме того, его качество при промышленном получении гальваническим методом недостаточно для большинства при-

менений из-за большого количества поверхностных дефектов, вздутий и отслоений покрытия. Следует также отметить, что серебро имеет одну из самых высоких скоростей осаждения в технологии магнетронного распыления, что делает технологию его осаждения конкурентоспособной и с точки зрения производительности.

Вторым, не менее важным вопросом является постановка основных задач, которые необходимо решить для транспонирования технологии магнетронного распыления с коротких лабораторных образцов (длиной до 1 метра) на длинномерные (до 1000 м) с сохранением основных преимуществ метода магнетронного распыления, а также обеспечения высокой производительности процесса.

Материалы и методы исследования

В качестве исходной проволоки для проведения экспериментов использовалась микрокомпозиционная проволока из сплава Cu/Cu-

18%Nb диаметром 0,3 и 0,5 мм. Для оценки механических свойств и исследования структуры и состава методом сканирующей электронной микроскопии и МРСА от исходной проволоки были отобраны образцы для механических испытаний длиной 100 мм.

Измерения механических характеристик проводили в соответствии с ГОСТ 10446-80 ПРОВОЛОКА МЕТОД ИСПЫТАНИЯ НА РАСТЯЖЕНИЕ на универсальной испытательной машине Instron 1196. Результаты измерений приведены на рис. 1.

Механические характеристики проволоки соответствуют 415-420 МПа для проволоки диаметром 0,5 мм и 660-665 МПа для проволоки диаметром 0,3 мм. Данные по прочностным свойствам в дальнейшем использовали для расчета и подбора усилий натяжения при перематке проволоки в процессе напыления на нее защитных покрытий.

Таблица результатов 1

	Напряжение при растяжении при Пределе текучести (Условный 0,2%) [kgf/mm ²]	Напряжение при растяжении при Максимум Нагрузка [МПа]	Примечание
15	30	416	Cu 0,5 мм
17	29	418	Cu 0,5 мм
19	56	662	Cu 0,3 мм
21	53	665	Cu 0,3 мм

График 1

Образцы с 15 по 21

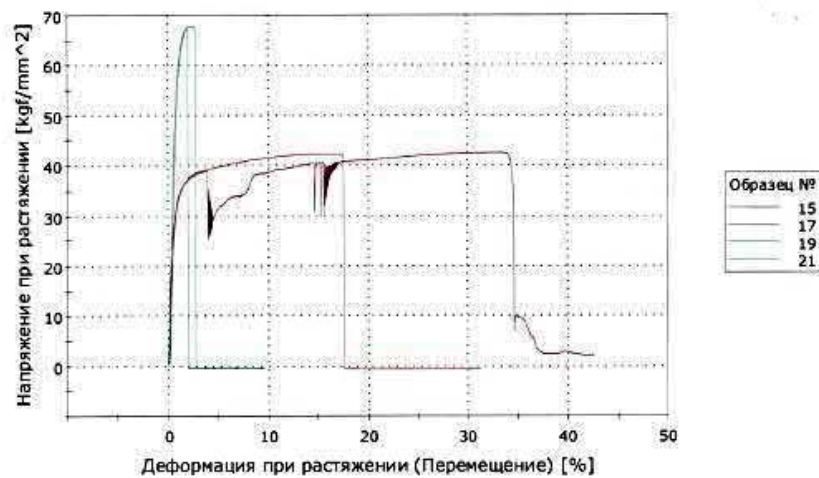
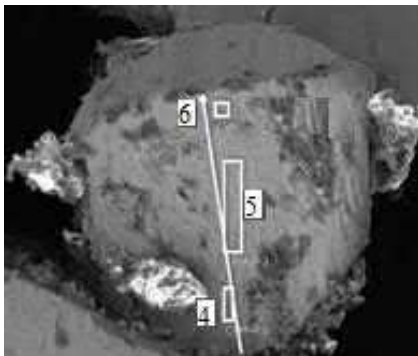


Рис. 1. Механические характеристики проволоки из сплава Cu-Nb

Исследование структуры и состава проволоки Cu-Nb

Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Sigma с энерго-

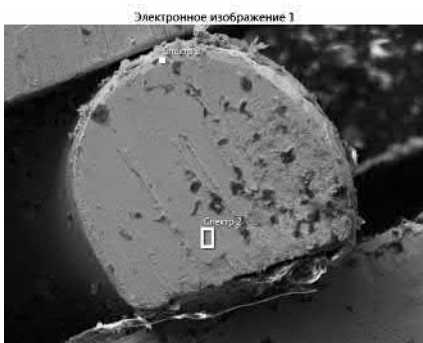
дисперсионным детектором. Структура проволоки Cu-Nb (диаметр 0,3 мм) в поперечном сечении и состав проволоки в различных точках (центр и край), мас.%, приведены на рис. 2.



Название спектра	Спектр 4 (центр)	Спектр 5 (край)	Спектр 6 (край)
Cu	79.72	80.16	95.26
Nb	20.28	19.84	4.45
Сумма	100.00	100.00	100.00

Рис. 2. Структура проволоки Cu-Nb диаметром 0,3 мм в поперечном сечении (а), состав проволоки (б)

Структура проволоки Cu-Nb (диаметр 0,5 мм) в поперечном сечении и состав проволоки в различных точках (центр и край), мас%, приведены на рис. 3.



Название спектра	Спектр 2 (центр)	Спектр 3 (край)
Cu	82.61	100.00
Nb	17.39	
Сумма	100.00	100.00

Рис. 3. Структура проволоки Cu-Nb диаметром 0,5 мм в поперечном сечении (слева), состав проволоки (справа)

Средний состав материала проволоки обоих диаметров соответствует Cu-(15-20) мас. % Nb.

Нанесение покрытий

Для отработки режимов нанесения покрытий Ag и Ni и напыления покрытий на короткие лабораторные образцы использовали вакуумную установку ВУ-ВСМ-600/4 с планетарным механизмом вращения подложки (рис. 4).

Всего было получено 12 лабораторных образцов (длиной до 1м) проволоки с покрытиями. При нанесении ферромагнитного никелевого покрытия использовалась специальная конструкция составной мишени.

После проведения экспериментов по напылению на лабораторной установке были разработаны уточненные режимы магнетронного напыления защитных покрытий с учетом таких факторов, как скорость перемещения проволоки, скорость напыления покрытия на серебро

и никель, толщина покрытий и параметры их напыления (приложенная удельная мощность, то есть ток и напряжение разряда в процессе напыления, коэффициент распыления данного материала [4], давление аргона, предварительный вакуум, время обработки).

Для нанесения покрытий на длинномерные образцы (более 1 м) был разработан и изготовлен макет перемоточного устройства, представленный на рис. 5. Данный макет был вмонтирован в установку MSH-Техно и затем успешно испытан. С использованием макета перемоточного устройства была изготовлена партия образцов проволоки с защитными покрытиями. Средняя длина образцов составила 6 м.



а

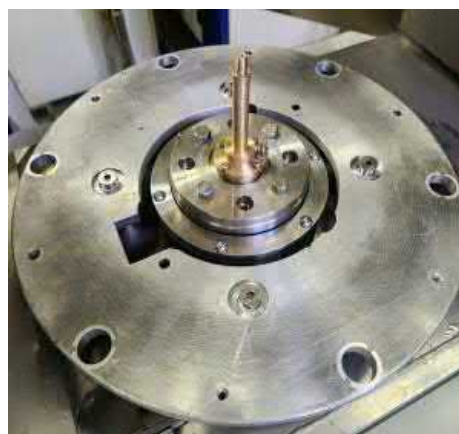


б

Рис. 4. а) Общий вид установки ВУ-ВСМ-600/4 для ионно-плазменного магнетронного распыления (ИГМРС).
б) Вакуумная камера установки ВСМ-600/4 с оснасткой и магнетронными модулями



а



б



в



г

Рис. 5. Внешний вид макета узла перемотки для установки магнетронного напыления защитных покрытий:
а) Макет узла перемотки в сборе в вакуумной камере (без кожуха) б) Нижний узел с приводом вращения;
в) Приемная (снизу) и подающая (сверху) катушки с проволокой; г) Защитный кожух

Как для коротких лабораторных образцов (до 1 м), так и для длинномерных образцов, полученных с использованием макета перемоточного устройства, проводился целый комплекс материаловедческих исследований, включавший анализ структуры, состава, толщины, адгезии, шероховатости нанесенных покрытий, а

также электропроводности до и после термической обработки. Исследование этих показателей, в совокупности, позволяет судить о качестве сформированных покрытий и об эффективности метода их нанесения.

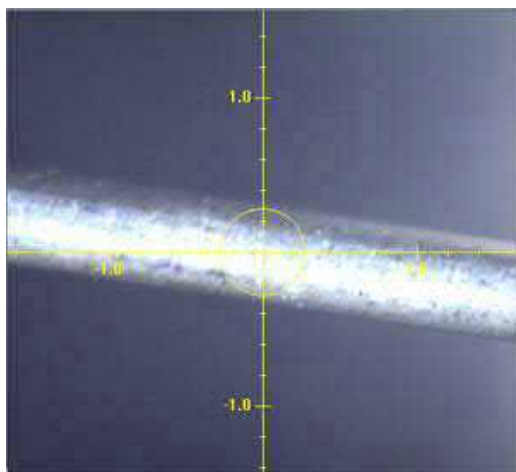
Содержание основного элемента в покрытии

Исследование структуры, а также содержание основного элемента (Ag или Ni) в покрытии определялось методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом (МРСА). Исследования проводили на сканирующем автоэмиссионном микроскопе Zeiss Sigma с энергодисперсионным детектором.

Толщина покрытия

Измерение толщины полученных защитных покрытий на проволоочных образцах проводилось

неразрушающим методом – на рентгенофлуоресцентном спектрометре-толщиномере типа МАХХ16 - при помощи микрометра и на шлифах - при помощи электронного микроскопа. При этом измерение толщины покрытия рентгенофлуоресцентным методом осуществлялось в десяти различных точках, расположенных на центральном участке проволоки длиной 100 мм (рис. 6). Это позволило определить равномерность распределения толщины покрытия по всей длине проволоки.



Покрытие Ag



Покрытие Ni

Рис. 6. Определение толщины рентгенофлуоресцентным методом посредством наведения сканирующего индентора на проволоку с покрытиями Ag и Ni

Адгезия покрытия

Адгезия покрытия с проволокой определялась методом навивки проволоки на стальной стержень диаметром 1.5 мм.

Шероховатость поверхности проволоки

Шероховатость исходной проволоки и проволоки с нанесенными покрытиями определялась с использованием профилометра-профилографа, модель 621А.

Удельное и относительное остаточное сопротивление

При подборе режимов магнетронного напыления покрытий необходимо было учитывать возможный нагрев проволок в зоне напыления.

Поэтому требовалось оценить, не происходит ли ухудшение электрофизических характеристик образцов с покрытием после нагрева из-за возможной диффузии материала покрытия в проволоку при нахождении ее в вакуумной камере, а также при эксплуатации изделий при различных температурах. Для этого образцы с покрытиями отжигались в высоковакуумной печи при условиях, близких к условиям в камере при напылении: температура 400 °С длительность отжига — примерное время нахождения проволоки в зоне напыления - 40 минут для покрытия Ni и 10 минут для Ag. Измерение электропроводности и удельного сопротивления проводили стандартным четырехконтактным методом при помощи нановольтметра HP 32-20 для образцов с покрытиями на проволоке в исходном холодное деформированном состоянии и для отожженных образцов с покрытиями.

Результаты и обсуждение

Как было отмечено выше, одной из проблем является распыление ферромагнитного материала, в частности Ni. В настоящем исследовании данная задача была решена путем разработки специальной мишени, позволяющей получать покрытия из ферромагнитного материала, не нагревая мишень выше температуры Кюри, не переводя её в жидкофазное состояние, а также без существенного уменьшения толщины мишени.

Вторая проблема возникает при магнетронном нанесении покрытия на проволоку большой длины (не менее 1000 м) и связана с необходимостью обеспечения стабильного и непрерывного процесса формирования покрытия на движущейся проволоке в длительном режиме работы (не менее 8 часов за цикл нанесения). При этом необходимо обеспечить однородность наносимого покрытия по всей длине. Данная задача была решена путем разработки системы перемотки проволоки, обеспечивающей её перемещение в необходимом диапазоне скоростей. Для этого изготовлен макет перемоточного устройства, смонтированный внутри вакуумной установки в зоне распыления. Испытания макета показали возможность равномерного перемещения проволоки в необходимом диапазоне скоростей.

РЕЗУЛЬТАТЫ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Адгезия покрытия

Адгезионная сила сцепления покрытия с подложкой (проволокой) не может быть измерена прямыми методами (на отрыв, царапанием и т.д.) из-за специфики объекта измерения – тонкой проволоки круглого сечения. Для таких измерений используют в соответствии с ГОСТ 12766.1-90 или ГОСТ Р 50575-93 метод навивки проволоки плотными витками (6-8 витков) вокруг цилиндрической оправки диаметром около 4d испытываемой проволоки. Покрытие должно иметь прочное сцепление с проволокой и не должно растрескиваться или отслаиваться до такой степени, чтобы чешуйки покрытия можно было удалить с поверхности проволоки пальцами.

При навивке всех проволочных образцов с покрытиями из Ag и Ni отслоений не наблюдалось (рис. 7). Для сравнения, аналогичные покрытия, полученные гальваническими методами, показали худшие адгезионные показатели, проявив первые признаки отслоения уже после 3-4 витков накручивания.

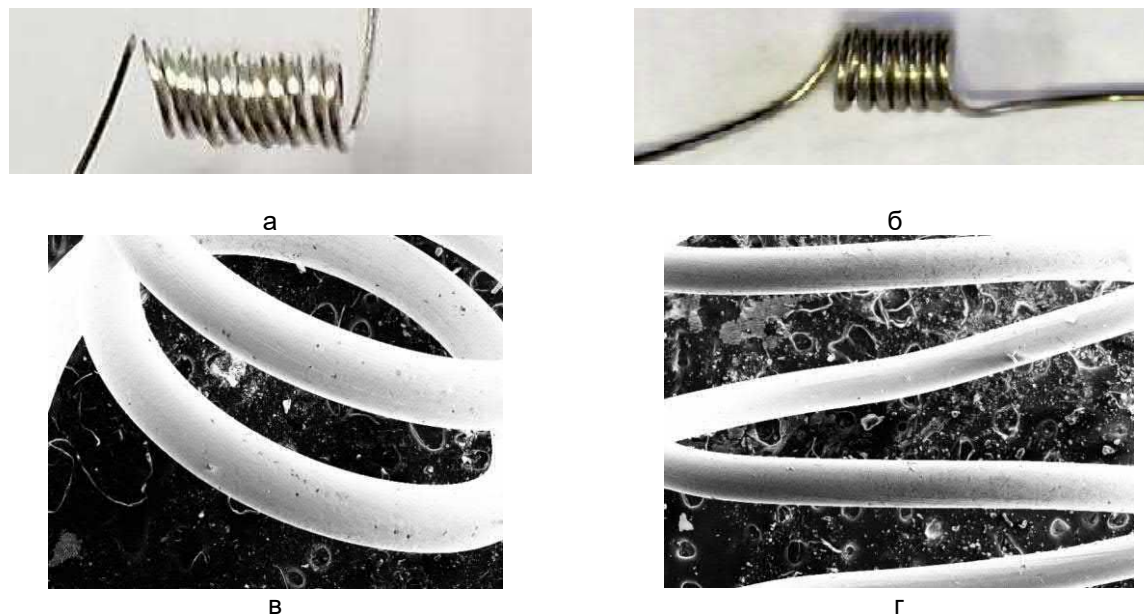
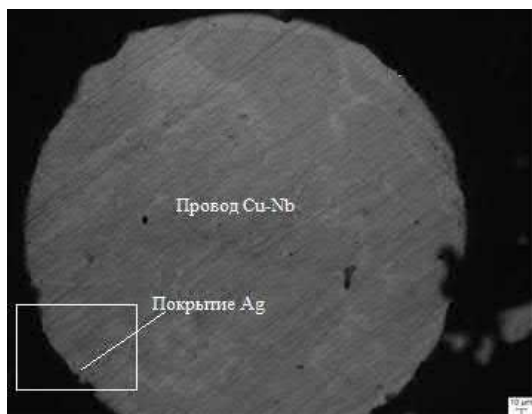


Рис. 7. Изображение образцов проволоки с защитным покрытием после навивки на стержень для проверки адгезионных характеристик : а – общий вид навитой проволоки с покрытием Ag, б – общий вид навитой проволоки с покрытием Ni, в – электронно-микроскопическое изображение витков проволоки с покрытием Ag (x150), г – электронно-микроскопическое изображение витков проволоки с покрытием Ni(x100)

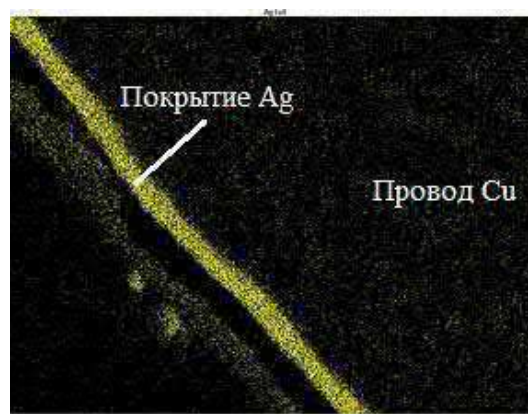
**Содержание основного элемента
в покрытии**

На рис. 8 приведены типичные изображения поперечного шлифа проволоки с покрытием и содержание элементов в покрытии Ag. Изображения морфологии боковой поверхности проволоки с серебряным (а) и никелевым (б) покрытиями представлены на рис. 9. Исследования морфологии поверхности проволоки с серебря-

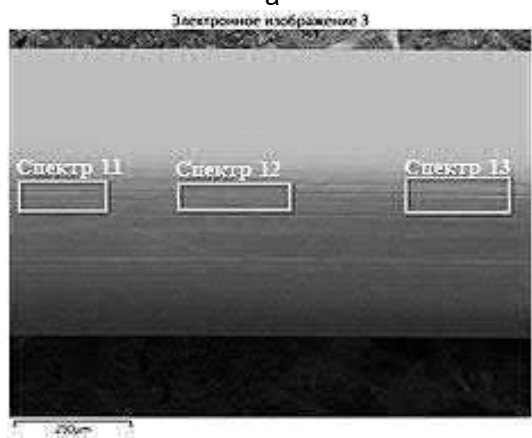
ным покрытием показали отсутствие поверхностных макродефектов, таких как поры, несплошности и трещины, которые возникают при использовании гальванической технологии. Результаты определения содержания основного элемента в покрытии подтвердили, что перенос распыляемого материала на проволоку происходит без загрязнений оксидными включениями, состав получаемого покрытия соответствует исходному составу распыляемой мишени.



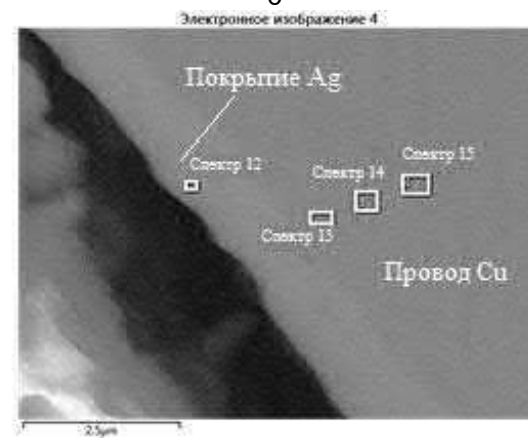
а



б



в



г

Название спектра	Спектр 13	Спектр 11	Спектр 12
Ag	100.00	100.00	100.00
Сумма	100.00	100.00	100.00

Название спектра	Спектр р 12	Спектр р 13	Спектр р 14	Спектр р 15
Cu		72.04	100.00	100.00
Ag	100.00	27.96		
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00

Рис. 8. Микрофотография поперечного шлифа проволоки (Ø 0,5 мм) с покрытием Ag: оптическая микроскопия ×200; б – сканирующая электронная микроскопия (×5000); в – содержание элементов в покрытии, мас.%, измеренное методом МРСА на поверхности проволоки с покрытием (×300), г – содержание элементов в покрытии, мас.%, измеренное методом МРСА в поперечном сечении шлифа (×3000)

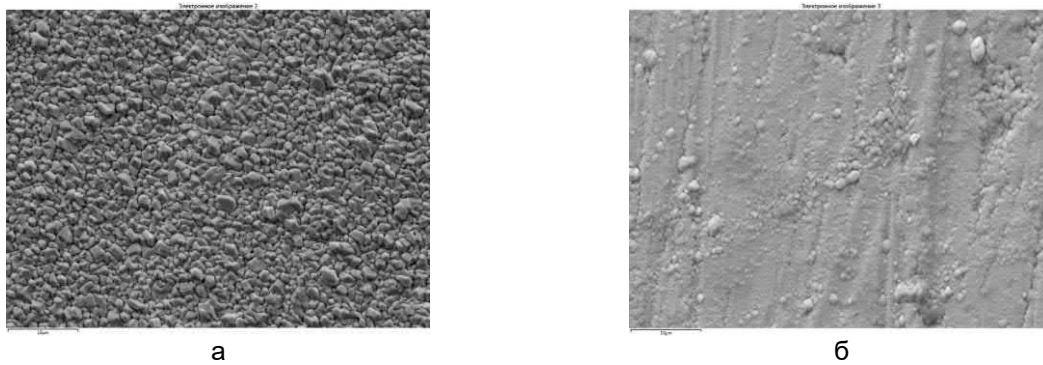
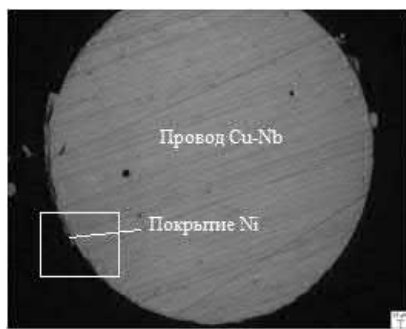


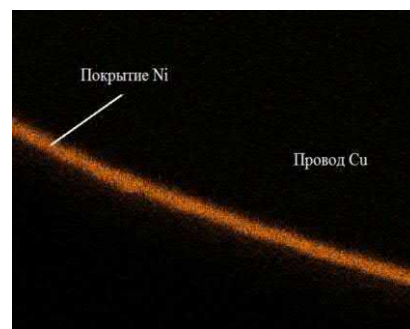
Рис. 9. Изображения боковой поверхности проволоки с покрытиями Ag (а) и Ni (б), сканирующая электронная микроскопия (x5000)

На рис. 10 приведены типичные изображения поперечного шлифа проволоки с покрытием и содержание элементов в покрытии Ni. Исследования морфологии проволоки с никелевым покрытием (рис 9.) показали отсутствие

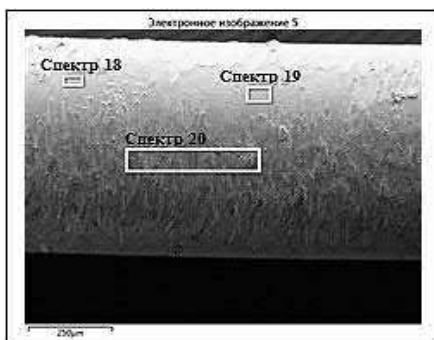
поверхностных макродефектов, а анализ элементного состава – отсутствие оксидных включений и перенос материала в соответствии с исходным составом мишени.



а



б



в



г

Название спектра	Спектр 20	Спектр 18	Спектр 19
Ni	100.00	100.00	100.00
Сумма	100.00	100.00	100.00

Название спектра	Спектр 4	Спектр 2	Спектр 3
Ni	100.00	97.50	100.00
Cu		2.50	
Сумма	100.00	100.00	100.00

Рис. 10. Микрофотография поперечного шлифа проволоки ($\varnothing 0,5$ мм) с покрытием Ni: оптическая микроскопия x200; б – сканирующая электронная микроскопия (x5000); в – содержание элементов в покрытии, мас.%, измеренное методом МРСА на поверхности проволоки с покрытием (x300), г – содержание элементов в покрытии, мас.%, измеренное методом МРСА в поперечном сечении шлифа (x3000)

Толщина покрытия

Среднее значение толщины покрытия Ag на проволоке при времени напыления около 5 минут составило 5,6 мкм (с разбросом значений от 5,43 до 5,74). Среднее значение толщины покрытия Ni на проволоке при времени напыления

30 минут составило 2,3 мкм (с разбросом значений от 5,25 до 5,42). Результаты измерения представлены в таблице 1. Анализ результатов определения толщины серебряного и никелевого покрытий методом рентгенофлуоресцентного анализа показали совпадение с аналогичными результатами, полученными путем исследования шлифов методом электронной микроскопии.

Таблица 1

Результаты измерений толщины покрытия Ag на проволоке Cu-Nb

№ точки на проволоке	Расстояние от конца участка проволоки до точки измерения, мм	Толщина покрытия, мкм	
		Ag	Ni
1	10	5,54	2,31
2	20	5,71	2,33
3	30	5,74	2,36
4	40	5,7	2,38
5	50	5,6	2,39
6	60	5,71	2,42
7	70	5,53	2,27
8	80	5,43	2,28
9	90	5,62	2,32
10	100	5,59	2,25

Полученные результаты определения толщины покрытий позволяют судить о существенно более низкой разнотолщинности покрытий (менее 10%), полученных методом магнетронного распыления относительно покрытий, полученных гальваническими методами.

Шероховатость поверхности проволоки

Типичные изображения профиля поверхности и данные по значениям шероховатости приведены для исходной проволоки (рис. 11, а, б), проволоки с покрытием Ag (рис. 12) и с покрытием Ni (рис. 13) (базовая длина около 5 мм).

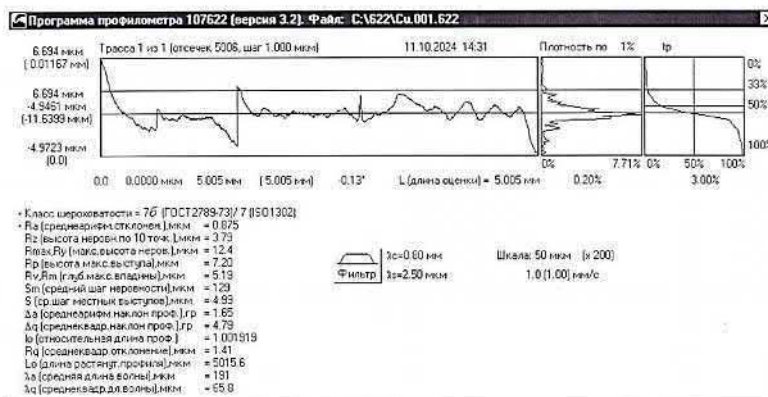


Рис. 11. Профиль поверхности и данные по значениям шероховатости для исходной проволоки диаметром 0,5 мм

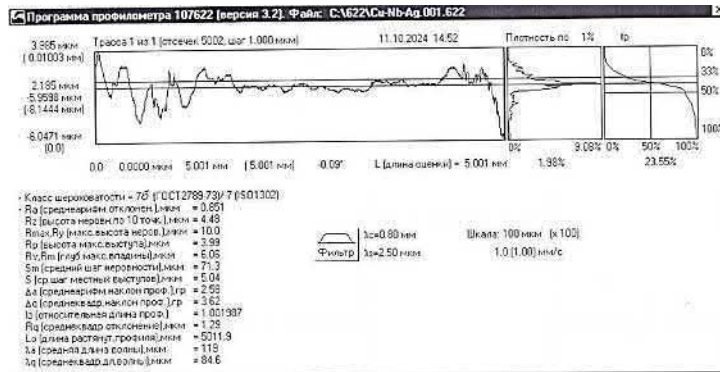


Рис. 12. Профиль поверхности и данные по значениям шероховатости для проволоки с покрытием Ag диаметром 0,5 мм

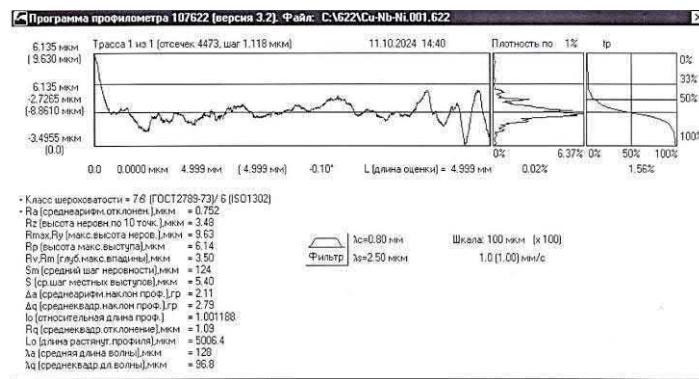


Рис. 13. Профиль поверхности и данные по значениям шероховатости для проволоки с покрытием Ni диаметром 0,5 мм

Шероховатость исходной проволоки \varnothing 0,5 мм составляла $R_a = 0,875$ мкм, для проволоки \varnothing 0,3 мм составляла $R_a = 0,717$ мкм, для проволоки \varnothing 0,5 мм с покрытием Ag шероховатость $R_a = 0,851$ мкм, для проволоки \varnothing 0,3 мм с покрытием Ag шероховатость $R_a = 0,517$ мкм, для проволоки \varnothing 0,5 мм с покрытием Ni шероховатость $R_a = 0,752$ мкм, проволоки \varnothing 0,3 мм с покрытием Ni шероховатость $R_a = 0,379$ мкм.

Таким образом, шероховатость поверхности проволоки после нанесения покрытия остается на том же уровне, качество поверхности не ухудшается.

Результаты испытаний образцов с покрытием до и после отжига с определением удельного сопротивления (погрешность $\pm 1\%$) и относительного остаточного сопротивления (R_{273}/R_{10}) (погрешность не более 1%) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Удельное сопротивление и относительное остаточное сопротивление проволоки из сплава медь ниобий Cu/CuNb с покрытиями Ag и Ni

Образец	Тип покрытия	Состояние	Удельное сопротивление $\rho_{293\text{ К}}$, мкОм×см	Удельное сопротивление $\rho_{10\text{ К}}$, мкОм×см	Относительное остаточное сопротивление $R_{273\text{ К}}/R_{10\text{ К}}$
Cu/CuNb \varnothing 0,5 мм	никель	Без ТО	1,921	0,073	26,2
Cu/CuNb \varnothing 0,5 мм	никель	ТО 400°C_45 мин	1,881	0,075	25,0
Cu/CuNb \varnothing 0,5 мм	серебро	Без ТО	1,885	0,071	26,6
Cu/CuNb \varnothing 0,5 мм	серебро	ТО 400°C_10 мин	1,887	0,071	26,7

Из приведенных результатов видно, что $\rho_{10\text{ K}}$ образцов $\varnothing 0,5$ мм после отжига при температурах 200 и 400 °С возрастает относительно холоднодеформированного состояния на 0,001 и 0,002 мкОм·см соответственно.

Электропроводность образцов в серебряном покрытии имеет одинаковый уровень до и после отжига, а образцы с никелевым покрытием незначительно снижают свою электропроводность после отжига, что зафиксировано по небольшому (4%) снижению параметра R273/R10.

Полученные результаты измерения электропроводности позволяют говорить о более высоком качестве магнетронных покрытий по сравнению с гальваническими, так как для гальванических Ag и Ni покрытий их электропроводящие свойства снижаются при температурном воздействии под влиянием различных органических соединений, присутствующих в электролите в процессе получения покрытий [11,12].

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенный анализ результатов материаловедческого исследования как коротких образцов (до 1 м.), так и длинномерных показал следующее: защитные покрытия из Ag и Ni, полученные методом магнетронного распыления, имеют высокое качество.

Анализ морфологии Ag и Ni покрытий показал отсутствие капельной составляющей, а также следов трещин и макропор и вздутий, являющихся одними из наиболее распространенных типов дефектов при использовании гальванического метода нанесения покрытий [11,13].

Результаты определения толщины Ag и Ni покрытий показали высокую равномерность распределения толщины покрытий по всей длине проволоки (разнотолщинность покрытий составила менее 10%), значительно превосходящую равномерность распределения по толщине покрытий при использовании гальванического метода, где разнотолщинность покрытий в большинстве случаев составляет 15-25 %.

Анализ шероховатости Ag и Ni покрытий показал, что процесс нанесения покрытий методом магнетронного распыления не приводит к снижению этого параметра: шероховатость поверхности проволоки после нанесения покрытия остается на том же уровне, качество поверхности не ухудшается.

Анализ электропроводящих свойств образцов проволоки с Ag и Ni покрытиями показал их высокие электропроводящие свойства ввиду отсутствия в составе покрытий примесей и органических соединений, характерных при использовании гальванического метода [11,13]. Результаты испытаний по исследованию адгезионных свойств Ag и Ni покрытий показали, что полученные покрытия не отслаиваются в результате многократной (6-8 витков) навивки проволоки на стержень, а анализ поверхности навитой проволоки с покрытиями показал отсутствие трещин и сколов. Кроме того, проведенные дальнейшие испытания по прокатке/волочению проволоки с покрытиями подтвердили возможность проведения данных операций для проволоки с Ag и Ni покрытиями с высокой степенью деформации без повреждения покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно установить, что метод магнетронного распыления может быть использован для нанесения серебряного и никелевого покрытия на микрокомпозиционную проволоку Cu-Cu/Nb вместо гальванического метода, так как позволяет получить покрытия более высокого качества, обеспечивая хорошую воспроизводимость. При этом предложенный метод по производительности сопоставим с гальваническим методом.

Напыление ферромагнитных материалов методом магнетронного распыления реализовано путем разработки специальной конструкции составной мишени, позволяющей изменить конфигурацию магнитного поля.

Макет устройства перемотки проволоки с регулируемой скоростью в зоне нанесения покрытия позволил обеспечить нанесение покрытий необходимой толщины с высокими характеристиками на длинномерную микрокомпозиционную проволоку.

Данные результаты будут использованы для формулирования исходных данных на разработку опытной установки магнетронного напыления защитных покрытий на микрокомпозиционную проволоку длиной не менее 1000 метров.

Авторы выражают благодарность Д.А. Крюкову и Поликарповой М.В. за помощь в проведении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основные тенденции на рынке меди / Обзор рынка металлов. – Медь (Cu). – Годовой отчёт ПАО «ГМК «Норильский никель» за 2020 год. - [Электронный ресурс].
2. Климов Е.С., Эврюкова М.Е., Колганова Н.С., Варламова С.И., Борисова В.В. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 11. – С. 68-69;
3. Михайлюк П.П., Малаева. Проблема экологии в организации работ, связанных с нанесением гальванического покрытия на детали при изготовлении радиоэлектронной аппаратуры для морской группы исполнения // Техника средств связи № 1 (149) – 2020, Перспективные исследования, с. 86-94.
4. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок, – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
5. Hameed S., Talagala P., Naik R. A study of disordered magnetic domains observed in epitaxial Ni films // JMMM. 2002. Vol. 242–245. P. 1264.
6. Yi J. B., Zhou Y. Z., Ding Z. J. An investigation of structure, magnetic properties and magnetoresistance of Ni films prepared by sputtering // Ibid. 2004. Vol. 284. P. 303–311.
7. Конов Д.А., канд. дисс., Влияние магнитного фазового перехода на распыление и состав поверхности никеля и его сплавов, М. 2008, 140 с.
8. А.Н. Юрков, Т.Н. Власова и др. Использование планарного магнетрона для напыления ферромагнитных пленок микронной и нанометровой толщины, Прикладная физика, 2010, №3, с.103.
9. В.А. Грудинин, Д.В. Сиделёв, Распыление никеля в парамагнитном состоянии, Высокие технологии в современной науке и технике – 2016, с.68.
10. Pratibha L. G., Mitra R., Weertman J. R. Structural variations in nanocrystalline nickel films // Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74, № 9. P. 1519.
11. Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий. – М.: Высшая школа, 1988. – 285 с.
12. С.С. Кретов. Анализ способов улучшения качества гальванических покрытий. Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки 2013, с.77-82.
13. Груев И. Д., Матвеев Н. И., Сергеева Н. Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь, 1988.

Поступила в редакцию / Received 14.05.2025

Поступила после рецензирования / Revised 30.05.2025

Принята к публикации / Accepted 02.06.2025