

СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ

Качество конденсированного покрытия определяется подготовкой поверхности и технологией напыления. Дефекты поверхности приводят к некачественному образованию покрытия [1, 2].

Ниже исследуется структура, формирующаяся при осаждении (конденсации) покрытия, завершающая анализ структурных особенностей нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий.

Процесс конденсации (осаждения) покрытий начинается непосредственно после ионной бомбардировки подложки при снижении потенциала до $-50 \dots -250$ В. При этом на поверхности подложки конденсируются элементы плазмообразующего материала, а в случае подачи легирующего газа – продукты плазмохимических реакций [3].

Конденсация всех веществ, находящихся в атомном или молекулярном состоянии, может происходить только на поверхности, имеющей меньший энергетический уровень (температуру), при этом совокупность системы «плазменная фаза – поверхность твердого тела» должна стремиться к термодинамическому равновесию.

Зондовые исследования потока плазмы металлов указывают на наличие в продуктах эрозии катода ионов, электронов и макрочастиц – капель материала катода.

Ионная доля плазменного потока является величиной постоянной для данного материала катода, в то время как капельная фаза увеличивается с ростом величины тока дуги.

Исследования химического состава покрытия на микроанализаторе «Camebax» показали, что на поверхности наравне с химическими соединениями присутствуют чистые элементы. Это указывает на то, что металл капли не успевает провзаимодействовать с легирующим газом в рабочей камере (рисунок). При формировании TiN в зоне капли практически отсутствует азот и отмечается наличие α -Ti.

Существенное влияние на количество капельной фазы оказывает расположение деталей в рабочем объеме камеры установки относительно оси плазменного потока и расстояния от катода до подложки.

Таким образом, капельную фазу можно регулировать параметрами процесса (оптимальными значениями парциального давления азота и плотностью потока ионов).

Образование капельной фазы, прежде всего, изменяет геометрию поверхности покрытия, увеличивая ее шероховатость. С ростом толщины покрытия интенсивность изменения шероховатости увеличивается, так как общее количество капельной фазы растет.

Размер капель зависит от давления легирующего газа и материала катода. Чем ниже температура плавления материала катода, тем больше количество капельной фазы наблюдается.

Очистка потока плазмы от макрочастиц может быть произведена путем сепарации этого потока в криволинейной электромагнитной системе, применением импульсных плазменных ускорителей, применением катодов большего диаметра.

Исследования микроструктуры в морфологии поверхности покрытия показали, что формирование покрытия происходит преимущественно по механизму пар-кристалл, и сначала в районе подложки на центрах конденсации формируется слой неориентированных мелкозернистых кристаллов, на котором затем начинают расти ориентированные столбчатые кристаллы [4]. Переход от мелкозернистой к крупнозернистой структуре определяется температурой системы и плотностью потока ионов, причем микротвердость мелкозернистой структуры существенно выше, чем крупнозернистой.

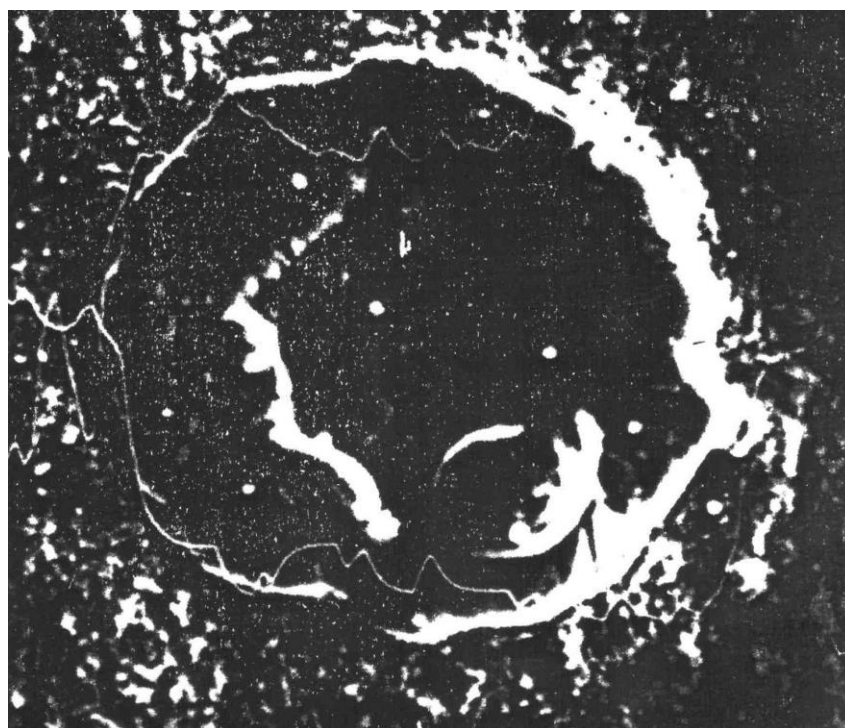


Рисунок – Структура капельной фазы α -Ti, полученная в процессе формирования покрытия TiN

Электронно-микроскопические исследования ионно-вакуумных покрытий чистых металлов Cr, Al, Ti, Mo показали, что дефектные кристаллы в виде пирамид и конусов присущи всем металлам. На поверхности покрытия присутствуют как зарождающиеся образования, так и достигшие максимальной величины, что указывает на непрерывность этого процесса. Скорость роста этих аномальных образований в 2-3 раза

больше скорости роста покрытия, так как за время роста покрытия высота образований достигает 2 – 3 толщин покрытия. В ряде случаев, наряду с дефектными кристаллами, на поверхности были обнаружены кратеры диаметром от 2 до 4 толщин покрытия. Проведенные исследования показали, что причиной образования кратера может являться разрушенный кристалл. Всесторонние исследования данного явления показали, что дефектное образование является кристаллом элемента, образующего покрытие. При создании покрытия на основе нитридных, карбидных соединений, дефектные образования представляют собой кристаллы этих соединений. Так как скорость роста такого кристалла выше, чем поликристалла, то и образующиеся дефектные образования имеют большие размеры.

Одним из источников образования таких кристаллов могут служить винтовые дислокации. Имея повышенный уровень энергии, винтовая дислокация является первичным фактором зарождения покрытия [5]. Образующийся кристалл, вырастая до максимальных значений, начинает разрушаться за счет повышенной тепло- и электропроводимости. Нагреваясь до высоких температур, кристалл способствует испарению объема покрытия вокруг себя. Нарушение связи кристалла с покрытием приводит к нарушению равновесия напряженного состояния по границе покрытие-кристалл, в результате чего происходит надлом последнего в корневой части и выброс его на поверхность. Максимальное расстояние выброса кристалла составляло до 10 мкм, что указывает на большие напряжения, существующие на границе покрытие-кристалл. Если разрушение монокристалла происходит в начальной стадии процесса нанесения покрытия, то дно образовавшегося кратера успевает зарастать плотной пленкой, и дефекты не наблюдаются. При разрушении монокристалла в заключительной стадии нанесения покрытия образуется дефект.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить природу аномальных явлений в процессе роста покрытия. Для устранения этого дефекта необходимо нарушить кинетический процесс роста кристалла. Один из исследованных в данной работе путей исправления структуры покрытия заключался в нанесении многослойных покрытий. Проведенные структурные исследования показали, что при нанесении многослойных покрытий структура покрытия меняется. Увеличение толщины покрытия с 4,6 до 6,2 мкм приводит к усилению его текстурованности и появлению новых кристаллографических ориентаций. Таким образом, для создания первого бестекстурного слоя его толщина не должна превышать 0,8 мкм. В этом случае образующиеся кристаллографические ориентации не дают возможности образования кристалла. Нанесение функциональных слоев (нитридных, карбидных) приводит к сильной текстуре покрытий, причем с увеличением толщины покрытия растет интенсивность его текстуры. С увеличением текстурованности покрытия

растут напряжения, и увеличивается дефектность за счет роста кристаллов. Максимальная толщина функционального слоя должна быть не более 1,5...2 мкм.

Прекращение роста кристаллов наблюдается при нарушении процесса формирования покрытия путем введения в процесс нового элемента или его исключения. Так, введение в структуру функционального покрытия промежуточного более упругого слоя приводит к образованию новых кристаллографических ориентировок и полному прекращению зарождения кристаллов. Возобновление процесса нанесения функционального слоя растормаживает процесс образования дефектного кристалла, и чем больше толщина этого слоя, тем интенсивнее его текстура и больше количество центров образования таких кристаллов. Увеличение давления реакционного газа азота способствует появлению в покрытии функциональных кластеров с другими кристаллографическими ориентациями. Наличие дефектов в покрытии ухудшает весь комплекс свойств, в том числе и износостойкость. Наличие капельной фазы в покрытии и дефектных кристаллов приводит к существенному уменьшению износостойкости. Так под воздействием внешних сил мягкая капельная фаза сильно деформируется и фактически размазывается по поверхности трения, снижая ее работоспособность. При этом выступающие вершины дефектных кристаллов разрушаются и также попадают в рабочую зону. Для повышения работоспособности таких покрытий необходимо проводить предварительное алмазное выглаживание этих поверхностей с целью удаления выступающих дефектных образований.

Одним из последних, но весьма существенных дефектов покрытий является микродуговой разряд на обрабатываемой поверхности, который может образовываться при подаче высокого опорного напряжения, как при ионной бомбардировке, так и при конденсации.

Таким образом, формирование качественных покрытий на первой стадии сводится к подготовке поверхности на нанометрическом уровне с целью избежания образования винтовых дислокаций. Следующим этапом формирования покрытия является активация поверхности. Однако в данном случае необходимо помнить, что активация поверхности должна приводить к залечиванию поверхностных дефектов, а не к увеличению их количества, так как создание дополнительных дефектов увеличивает неравномерность распределения потенциала по поверхности, что в свою очередь приводит к избирательному росту зародышей покрытия и образованию большего количества дефектных кристаллов [6 – 7].

Процесс осаждения покрытия необходимо вести в несколько этапов, нарушая кинетику роста столбчатых кристаллов покрытия. При выполнении этих условий формирование покрытия происходит в определенной последовательности, которая включает дефектные образования в структуре покрытий [5, 8].

Выводы

Исследован процесс и структура, формирующаяся при конденсации вакуумных ионно-плазменных покрытий.

Комплексный анализ этого процесса позволил установить природу аномальных явлений в период наращивания покрытия, приводящих к возникновению и росту дефектов, а также выявить условия, при выполнении которых исключаются дефектные образования в структуре покрытия.

Список использованных источников

1. Подколзин, В.Г. Экологически чистые вакуумные технологии – современный уровень развития промышленности, отвечающий задачам охраны окружающей среды и интенсивному развитию техники [Текст] / В.Г. Подколзин, И.В. Милосердов, Л.М. Петров // Вопросы авиационной техники. – Вып. 2 (27). – М., 1993. – С. 3 – 10.

2. Петров, Л.М. Некоторые аспекты поверхностных энергетических процессов, протекающих на катоде электродугового разряда вакуумных установок [Текст] / Л.М. Петров, А.Ю. Лантух // Научные труды МАТИ-60 лет. – Вып. 3 (75). – М.: Латмэс, 2000. – С. 61 – 65.

3. Палатник, Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок [Текст] / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. A.J. Perry, L. Chollet. – М.: Наука, 1972. – 320 с.

4. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов [Текст] / У. Пирсон. – М: Мир, 1977. – Ч. 2. – 471 с.

5. Perry, A.J. States of residual stress both in films and in their substrates [Текст] / A.J. Perry, L. Chollet. // Vac. Sci. Technol. – 1986. – A4(6). – P. 2801.

6. Бецофен, С.Я. Технологические основы формирования функциональных покрытий различного назначения методами вакуумной ионно-плазменной обработки [Текст] / С.Я. Бецофен, Л.М. Петров, А.А. Ильин // Тезисы докладов межотраслевой научной конференции «Покрытия, упрочнение, очистка. Экологически безопасные технологии и оборудование». Москва, 1995. – С. 5.

7. Dolle, H. Evaluation of (residual) stresses in textured cubic metals [Текст] / H. Dolle, J.B. Cohen. // Metallurgical Trans, A, 1980. – V. 11A. – P. 831.

8. Петров, Л.М. Формирование композиционных износостойких покрытий: состав, технология, состояние подложки, структура [Текст] / Л.М. Петров, С.Я. Бецофен, В.В. Дервук // Научные труды МАТИ. – Вып. 1 (73). – М.: Латмэс, 1998. – С. 67 – 71.

Поступила в редакцию 10.06.2016.

*Рецензент: д-р техн. наук, проф. А.В. Гайдачук,
Национальный аэрокосмический университет
им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», г. Харьков.*