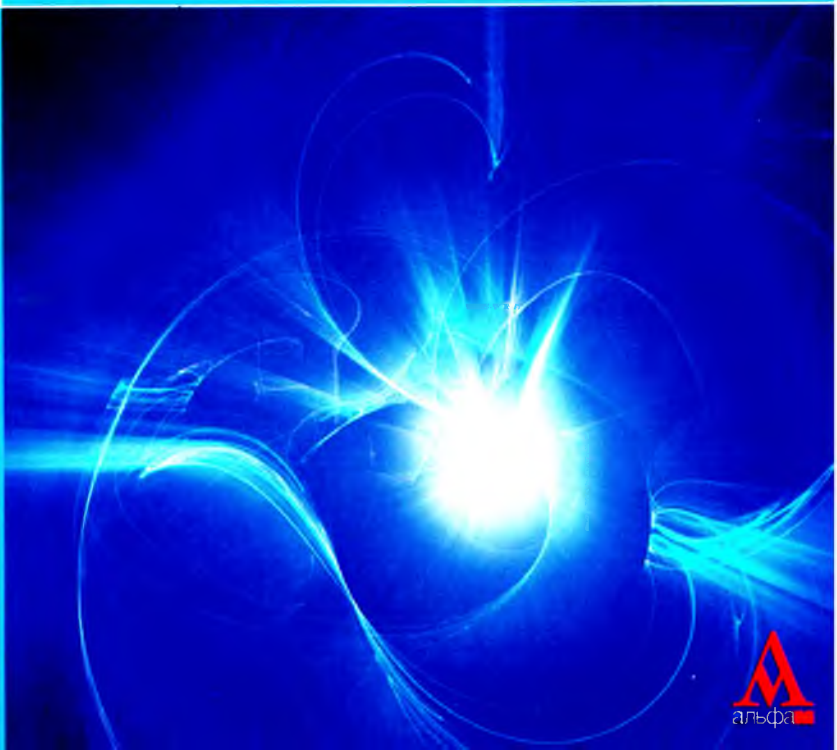
621.793(075)
В14

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Вакуумная ионно-плазменная обработка

Учебное пособие



альфа

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Вакуумная ионно-плазменная обработка

Рекомендовано Учебным объединением высших учебных заведений РФ по образованию в области материаловедения, технологии материалов и покрытий в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки магистров 150100 «Материаловедение и технологии материалов»

МОСКВА ◦ АЛЬФА-М ◦ ИНФРА-М ◦ 2014

УДК 669:620.19(075.8)
ББК 34.663
В14

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор *А.М. Мамонов*,
член-корреспондент РАН *О.С. Сироткин*

Ильин, А.А.

В14 Вакуумная ионно-плазменная обработка : учебное пособие / А.А. Ильин, В.В. Плихунов, Л.М. Петров, В.С. Спектор. – М. : Альфа-М : ИНФРА-М, 2014. – 160 с. : ил. – (Современные технологии : **Магистратура**).

ISBN 978-5-98281-366-4 («Альфа-М»)
ISBN 978-5-16-009188-4 («ИНФРА-М»)

Рассматриваются актуальные вопросы формирования потоков газовой и металлической плазмы, равномерность их распределения в рабочем объеме камер вакуумных установок, а также изменения конденсата металлической плазмы при формировании структур и свойств модифицированных поверхностных слоев, однослойных, многослойных, градиентных наноструктурных покрытий при вакуумной ионно-плазменной обработке.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки магистров 150100 «Материаловедение и технологии материалов».

УДК 669:620.19(075.8)
ББК 34.663

ISBN 978-5-98281-366-4 («Альфа-М»)
ISBN 978-5-16-009188-4 («ИНФРА-М»)

© «Альфа-М» : «ИНФРА-М», 2014
© Ильин А.А., Плихунов В.В., Петров Л.М., Спектор В.С., 2014

Предисловие

В курсе «Вакуумная ионно-плазменная обработка» студенты изучают теоретические основы формирования структурных превращений в поверхностных слоях конструкционных металлических материалов, происходящих под воздействием высокоэнергетических потоков газовой и металлической плазмы в процессах модифицирования поверхности и нанесения покрытий, осуществляемых при вакуумной ионно-плазменной (ВИП) обработке. Реализуемые при этом структурные превращения, как правило, не свойственны материалу основы и позволяют обеспечивать новый комплекс физико-химических и эксплуатационных свойств, повышающих как работоспособность поверхностных слоев изделий в экстремальных условиях эксплуатации, так и их ремонтопригодность.

В настоящее время ВИП-обработка широко применяется для повышения работоспособности поверхностных слоев деталей, изготовляемых из конструкционных металлических материалов, для машиностроения, авиационной техники и медицины. Процессы ВИП-обработки, связанные с формированием ВИП-покрытий, отличаются от традиционных аппаратным обеспечением, применяемыми технологиями, выбором химического состава покрытий, механизмом формирования поверхностных микроструктур и фазового состава, уровнем остаточных напряжений.

Перспективные экологически чистые процессы поверхностной ВИП-обработки, используемые при создании сложных структурных композиций в процессах модифицирования поверхностных слоев и нанесения различных видов многофункциональных покрытий, позволяют осуществлять комплексную обработку, включая формирование покрытий с предварительным диффузионным модифицированием поверхности, и опираются на современные достижения в области ВИП-оборудования и ВИП-технологий. Данные виды поверхностной обработки позволяют создавать покрытия различного струк-

турного состава, содержащие градиентные многокомпонентные, многослойные нанометрические структуры и модифицированные поверхностные слои со специальными свойствами без ухудшения структур и механических свойств в объеме изделий. При этом достигается значительный положительный экономический эффект за счет как повышения ресурса работы изделий, так и снижения затрат на мероприятия по повышению несущей способности основного материала, исключая дополнительное легирование и совершенствование технологий производства полуфабрикатов и изделий.

Широкий диапазон структурных превращений, изменяющихся от атомного уровня до микроуровня, при ВИП-обработке требует оценки структурных изменений поверхностного слоя на различных этапах процесса и различных формируемых структурных уровнях, включая наноуровень. Это особенно актуально при осуществлении этапов очистки и активации исходной поверхности, поскольку на этих технологических этапах изменения структурного состояния поверхности происходят на нанометрическом уровне, а оценка исходной структуры поверхностного слоя определяется, как правило, на микроуровне. Процесс формирования структур поверхностных слоев при ВИП-обработке, оценка их качества требуют применять не только широко известные методы оценки структурного состояния поверхности, но и методы наноструктурных поверхностных исследований и определения энергетических свойств на каждом этапе технологического процесса, что позволяет оценивать качественную эффективность различных методов очистки и активации поверхности при ВИП-обработке.

ГЛАВА 1 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОТОКОВ АКТИВНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

1.1. Электродуговые источники плазмы

За последние два десятилетия в вакуумных ионно-плазменных (ВИП) технологиях широкое распространение получил метод электродугового нанесения покрытий, позволяющий достигать высокого уровня эксплуатационных свойств покрытия за счет использования первичной энергии плазменного потока [18, 39, 47]. Российские машиностроительные заводы и исследовательские институты оснащены в основном серийными установками вакуумного электродугового нанесения покрытий типа ННВ-6.6.И1 (и их модификациями), разработанными в начале 1980-х гг. На этих установках применяются вакуумные дуговые источники металлической плазмы (испарители) с интегрально «холодным» испаряемым катодом [23]. Поскольку дуговой разряд с таким катодом горит исключительно в парах материала катода, то этот процесс может протекать при сколь угодно низком давлении остаточных газов в вакуумной камере.

Под термином «холодный катод» подразумевают, что температура рабочей поверхности катода недостаточна для термоэмиссии электронов. Генерация рабочего вещества в этом разряде осуществляется из «горячих» хаотически перемещающихся по рабочей поверхности катода катодных пятен. Катодные пятна состоят из группы нескольких микропятен, в которых плотность тока достигает 10^9–10^{12} А/м^2, а плотность мощности 10^{10}–10^{13} Вт/м^2. При столь высоких плотностях мощности в пятнах протекают процессы взрывной термоавтоэмиссии электронов, испарения и ионизации материала катода.

Основной токоперенос между катодом и анодом дугового разряда осуществляется электронами – около 90 %, а пре-

дельный (полный) ионный ток составляет 0,1 тока дугового разряда.

Генерация материала из катодных пятен производится в виде плазменного потока – ионов и электронов, микрокапельной фракции и незначительного количества пара. В зависимости от материала катода степень ионизации пароплазменного потока может превышать 80 %. Средняя энергия ионов материала катода, генерируемых катодными микропятнами для различных материалов, составляет 15–100 эВ.

Чрезвычайно высокая плотность мощности в катодных пятнах развивает в них высокую температуру [2, 25]. По некоторым оценкам, она достигает 5000–6000 К, поэтому вакуумный дуговой разряд способен генерировать высокоионизированные потоки плазмы различных электропроводных материалов, в том числе самых тугоплавких, включая вольфрам, молибден, графит. Важным достоинством вакуумного дугового разряда является практически полное воспроизведение химического состава испаряемого материала катода в наносимом покрытии, что позволяет наносить из одного катода покрытия сложного многокомпонентного состава. Благодаря высокой ионизации плазменных потоков материала катода можно управлять направлением их движения, плотностью и энергией ионов при помощи электрических и магнитных полей. Это открывает широкие возможности по регулированию условий осаждения покрытий. При напуске в вакуумную камеру плазменного потока его высокие активность и энергия способствуют протеканию с реактивными газами (азот, кислород, углерод и др.) процессов плазмохимических реакций с осаждением покрытий сложных соединений – нитридов, карбидов, карбонитридов, оксидов и др.

Дуговой разряд позволяет производить очистку, активацию и нагрев обрабатываемой поверхности подложки бомбардировкой ионами осаждаемого материала перед нанесением покрытий в условиях высокого вакуума [38]. Предварительная ионная бомбардировка обеспечивает очистку поверхности за счет распыления загрязнений и дефектных приповерхностных слоев. В результате этого происходит «залечивание» приповерхностных дефектов подложки, что обеспечивает взаимную диффузию при последующих процессах нанесения покрытий.

Все это наряду с нагревом подложки при ионной бомбардировке дает возможность получать покрытия с высокой адгезией.

Особенностью и основным недостатком вакуумного дугового разряда является наличие в плазменном потоке микрокапельной фракции материала катода. Характерный диапазон размеров капель для различных материалов составляет 0,1–20 мкм. Число капель и их характерный размер зависят от теплофизических свойств материала катода – теплопроводности, температуры плавления. Известно: чем выше температура плавления материала и его теплопроводность, тем меньше характерный размер микрокапель и их число в генерируемом плазменном потоке.

Выход микрокапельной фракции зависит от теплового режима работы катода и скорости движения катодных пятен по его рабочей поверхности (при прочих равных условиях). Более высокой температуре рабочей поверхности катода соответствуют более обширный тепловой след катодного пятна и более интенсивный выход микрокапельной фракции. Повышение тока дуги также приводит к увеличению капельной фракции. Рост скорости движения катодных пятен способствует уменьшению капельной фракции вследствие сокращения времени воздействия катодного пятна на локальную область поверхности катода и, следовательно, уменьшению площади катодного следа. Наличие микрокапельной фракции в плазменном потоке нарушает однородность наносимых покрытий и ухудшает их служебные характеристики.

При своем движении катодные пятна стремятся в область максимального тангенциального (параллельного поверхности катода) магнитного поля (принцип максимума магнитного поля, сформулированный И.Г. Кесаевым) [24]. При отсутствии внешнего магнитного поля движение катодных пятен по поверхности катода либо хаотичное, либо его направление совпадает с направлением вектора тока разряда, протекающего по телу катода, так как этот ток создает «собственное» магнитное поле, которое, складываясь с магнитным полем тока, протекающего через катодное пятно и прилежащую к нему плазменную область, создает градиент суммарного магнитного поля в направлении токоподвода катода [40, 51]. При наложении внешнего магнитного поля, превосходящего по величине «собственное» поле разряда, катодные пятна перемещаются

преимущественно в область его максимальной тангенциальной составляющей и при этом скорость движения пятен значительно возрастает. Обычно принцип максимума магнитного поля в конструкциях дуговых испарителей используется для стабилизации (удержания) катодных пятен на рабочей поверхности катода. Этот принцип используется в серийных дуговых испарителях ВИП-установок.

При работе электродуговых испарителей формируется плазменный поток, состоящий из ионов, электронов, микро- и макрочастиц, нейтральных атомов. Равномерность и плотность плазменного потока, наличие или отсутствие капельной фракции, начальная энергия ионов – основные параметры, характеризующие эффективность работы испарителя. Формирование плазменного потока, его равномерность и плотность зависят от характера движения катодного пятна [1, 15].

Рассмотрим работу испарителей серийных установок, изготовленных из монолитных и порошковых композиционных материалов.

Рис. 1.1. Общий вид дугового вакуумного испарителя серийной вакуумной установки

Электродуговые испарители ВИП-установок (рис. 1.1), разработанные более 25 лет назад, хорошо зарекомендовали себя в промышленности. Устройство довольно надежно в работе и удобно в эксплуатации. Однако данная конструкция испарителя не отвечает ряду современных требований; она имеет два основных функциональных недостатка – большой выход капельной фракции в рабочий объем камеры и нестабильное

формирование плазменного потока. Капельная фракция приводит к снижению качества наносимых покрытий, а неоднородность во времени характеристик плазменного потока вызывает нестабильность свойств получаемых покрытий [28, 46].

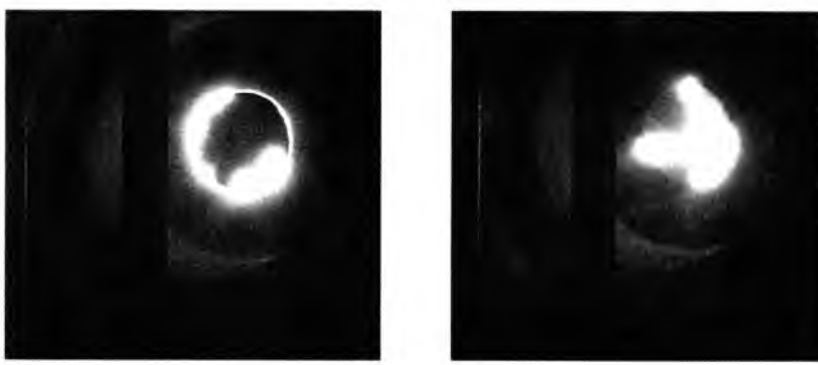
Наличие множества микрокапель в плазменном потоке объясняется двумя причинами – недостаточным охлаждением торцевой рабочей поверхности катода и относительно невысокой скоростью движения катодных пятен по торцевой поверхности катода. Значительная толщина катода (45 мм) не позволяет эффективно охлаждать его торцевую поверхность за счет низкой теплопроводности, из-за чего эта поверхность нагревается до температур более 360 °С. Такое повышение температуры рабочей поверхности приводит к увеличению объемов расплавленной ванны материала катода под катодным пятном (теплового следа катодного пятна), что обусловливает высокий выход капельной фракции материала катода.

Как отмечалось выше, скорость движения катодных пятен зависит от тангенциальной составляющей внешнего магнитного поля. На торцевой рабочей поверхности катода эта составляющая отсутствует, а присутствующая нормальная составляющая практически не повышает скорость движения катодных пятен и их движение на этой поверхности протекает хаотично с низкой скоростью. Вследствие этого увеличивается объем расплавленной ванны (катодного следа) на поверхности катода за счет длительного теплового воздействия в данной области, что вызывает возрастание выхода капельной фракции материала катода.

При хаотическом движении катодных пятен по торцевой рабочей поверхности катода появляется значительная вероятность их сбега на нерабочую боковую коническую поверхность. Как показала практика, суммарное время нахождения катодных пятен на боковой поверхности может составлять от 10 до 20 % времени работы испарителя. Если катодные пятна находятся на боковой поверхности, увеличиваются потери материала катода за счет нанесения материала на корпус плазмоввода, который является анодом, при этом изменяются форма и состав плазменного потока, выходящего в рабочий объем камеры. Такое изменение характеристик плазменного потока определяет нестабильность технологического процесса нанесения покрытий и их качества.

1.2. Закономерности движения катодного пятна в зависимости от материала катода

Исследования характера движения катодного пятна на катодах, изготовленных из различных материалов, показали его зависимость как от марки материала, так и от теплового режима катода. На рис. 1.2, *а*, *б* представлены различные фазы движения катодных пятен по поверхности титанового катода при токе дугового разряда 100 А. Как видно из фотографий, катодные пятна при своем движении существуют преимущественно в периферийной области поверхности катода и значительную часть времени перемещаются по боковой конической поверхности. На торцевой поверхности катода пятна перемещаются хаотично с низкой скоростью (рис. 1.2, *б*). Перемещение катодного пятна по боковой конической поверхности сопровождается светящимся кольцом – ореолом, который образуется как на торцевой, так и на боковой части катода, что указывает на одновременное существование пятен на разных поверхностях. При движении катодного пятна по торцевой и боковой поверхностям катода наблюдается скопление пятен в определенных зонах катода. Это приводит к неравномерности испарения металла и формированию неоднородной плотности плазменного потока в объеме камеры.



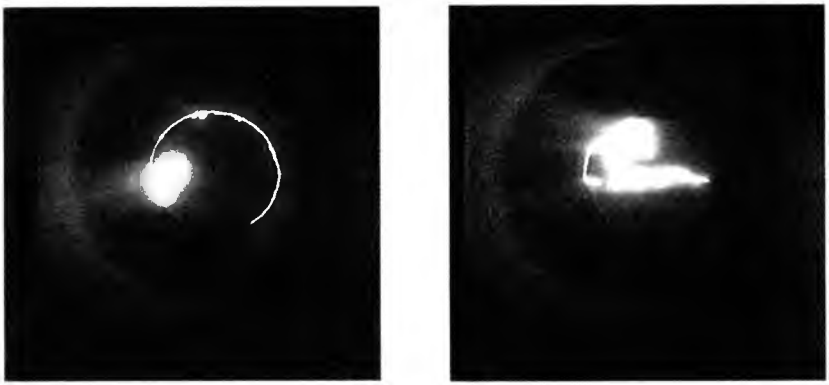
а *б*

Рис. 1.2. Различные фазы движения катодного пятна по поверхности титанового катода (ток дуги 100 А):

а – боковая коническая поверхность; *б* – торцевая поверхность

При использовании циркониевого катода характер формирования катодных пятен меняется (рис. 1.3, *а*, *б*). При токе дуги 100 А стабилизация катодных пятен на торцевой рабочей поверхности циркониевого катода несколько хуже, чем на титановом катоде.

Катодные пятна значительно чаще сбегают на боковую поверхность катода и длительность нахождения на этой поверхности заметно продолжительнее. Скорость хаотического перемещения катодных пятен, как и на титановом катоде, невысокая.



а *б*

Рис. 1.3. Различные фазы движения катодного пятна по поверхности циркониевого катода (ток дуги 100 А):

а – боковая коническая поверхность; *б* – торцевая поверхность

На рис. 1.4, *а*, *б* приведены различные фазы движения катодных пятен по поверхности молибденового катода при токе дугового разряда 150 А. В этом случае стабилизация катодных пятен на торцевой рабочей поверхности катода значительно лучше, чем при работе титанового и циркониевого катодов при токе дуги 100 А.

Сбег катодных пятен на боковую коническую поверхность происходит значительно реже. На рабочей поверхности наблюдается движение преимущественно двух групповых катодных пятен с невысокой скоростью, которая заметно ниже, чем на титановом катоде.

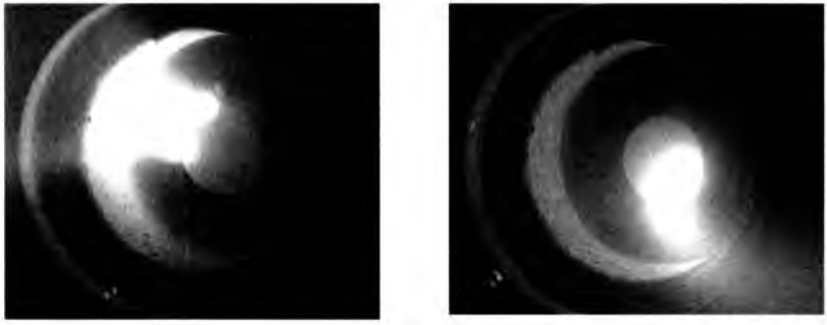
а *б*

Рис. 1.4. Различные фазы движения катодного пятна по поверхности молибденового катода (ток дуги 150 А):

а – боковая коническая поверхность; *б* – торцевая поверхность

Наиболее низкая скорость перемещения катодных пятен отмечалась на хромовом катоде (рис. 1.5, *а*, *б*). При токе дуги 100 А наблюдается одно групповое малоподвижное катодное пятно, которое перемещается преимущественно в периферийной области катода на границе торцевой и боковой поверхностей. Попав на боковую поверхность, катодное пятно может существовать довольно длительное время (рис. 1.5, *а*). За счет удовлетворительной теплопроводности при токе дуги 100 А катод работает в нормальном тепловом режиме (с низкой температурой рабочей поверхности). Однако из-за малоподвижности катодного пятна образуется плотный плазменный поток, формирующий плотное покрытие на поверхности.

На рис. 1.6, *а*, *б* показаны различные фазы движения катодных пятен по поверхности ниобиевого катода при токе дугового разряда 150 А. В данном случае стабилизация катодных пятен на торцевой рабочей поверхности катода значительно лучше, чем при работе титанового и циркониевого катодов и токе дуги 100 А. Сбег катодных пятен на боковую коническую поверхность происходит значительно реже. На рабочей поверхности наблюдается движение преимущественно двух групповых катодных пятен с невысокой скоростью, которая заметно ниже, чем на титановом катоде.

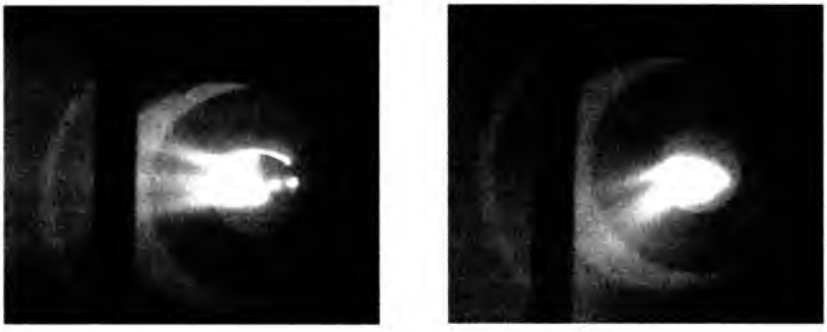


а *б*

Рис. 1.5. Различные фазы движения катодного пятна по поверхности хромового катода (ток дуги 100 А):

а – боковая коническая поверхность; *б* – торцевая поверхность

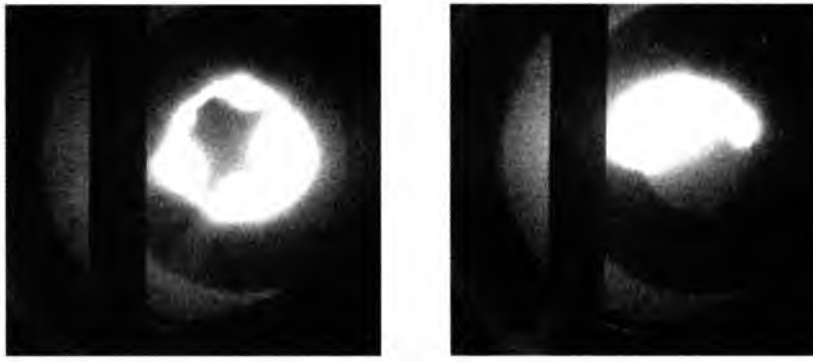
На рис. 1.7, *а*, *б* показаны различные фазы движения катодных пятен по поверхности алюминиевого катода при токе дугового разряда 100 А. В этом случае стабилизация катодных пятен на торцевой рабочей поверхности алюминиевого катода несколько хуже, чем на титановом катоде. Катодные пятна значительно чаще сбегают на боковую поверхность катода, и длительность нахождения на этой поверхности заметно продолжительнее. Скорость хаотического перемещения катодных пятен, как и на титановом катоде, невысокая.



а *б*

Рис. 1.6. Различные фазы движения катодного пятна по поверхности ниобиевого катода (ток дуги 150 А):

а – боковая коническая поверхность; *б* – торцевая поверхность



а *б*

Рис. 1.7. Различные фазы движения катодного пятна по поверхности алюминиевого катода (ток дуги 100 А):

а – боковая, коническая поверхность; *б* – торцевая поверхность

Таким образом, исследования характера движения катодных пятен в зависимости от марки материала катода показали, что на торцевой поверхности катода осуществляется хаотичное движение, при этом, как правило, наблюдается групповое формирование катодных пятен. При сбеге катодного пятна на боковую поверхность катода отмечается значительная неравномерность плазменного потока в рабочем объеме камеры.

Чтобы сформировать равномерный плазменный поток в объеме камеры, необходимо увеличить скорость движения катодного пятна, упорядочить его движение по торцевой поверхности от периферии к центру катода и исключить его сбег на боковую поверхность. Из-за такого перемещения катодного пятна происходит более равномерный нагрев торцевой поверхности катода и полностью исключается перегрев его локальных областей. При упорядоченной и высокой скорости движения катодное пятно значительно быстрее смещается из нагретой области поверхности в более «холодную», что исключает локальный перегрев. Проблема перегрева торцевой поверхности стоит особенно остро для катодов из многокомпонентных материалов, так как каждый составляющий элемент катода имеет свои вольт-амперные характеристики и формирует поверхность, содержащую сложнолегированные оксидные слои, что создает дополнительную преграду для теплопереноса.

Многокомпонентные катоды для современных электродуговых испарителей представляют значительный научный и практический интерес, так как раскрываются большие технологические возможности по созданию различных композиций катодов и использованию для этих целей композиций из нанопорошков. Однако изготовление таких катодов связано с проблемами компактирования и спекания. Поскольку на поверхности каждой отдельной макрочастицы порошка образуется оксид данного материала, в процессе спекания оксид может испаряться или создавать микропоры. Эти факторы создают трудности при использовании данного композита в качестве катода из-за ухудшения процесса теплопереноса от торцевой поверхности катода.

В связи с этим при использовании двухкомпонентных и многокомпонентных спеченных порошковых катодов проблема перегрева торцевой поверхности катода еще острее. У таких катодов теплопроводность значительно ниже, чем у катодов из однокомпонентных и многокомпонентных монолитных материалов. Реализуемый комплекс эксплуатационных свойств, в том числе коррозионная стойкость у многокомпонентных спеченных порошковых металлов намного выше, чем у монолитных металлов, за счет содержания аморфных элементов, влияющих на образование первичных зародышей кристаллизации. Поэтому для современных технологий нанесения функциональных покрытий желательно применение катодов из таких материалов, как TiAl, TiAlSi, и других многокомпонентных композиций. Катоды из данных композиций представлены на рис. 1.8, *а*, *б*.

Как видно из рисунков, боковая и торцевая поверхности имеют разветвленный рельеф и явно выраженные макродефекты, обусловленные технологией изготовления этих катодов. При первичном опробовании данных катодов в составе установки были проведены наблюдения по локальному перегреву поверхности и движению зоны локального перегрева по поверхности в процессе воздействия дугового разряда. Локальный перегрев указывает на наличие микропор в теле катода и макродефектов (трещин) по зоне пайки катода к охлаждаемой основе. Исследования движения катодного пятна композиционных катодов из TiAlSi, TiAl показали, что существует зависи-

мость перемещения катодного пятна от времени его работы (теплового режима).

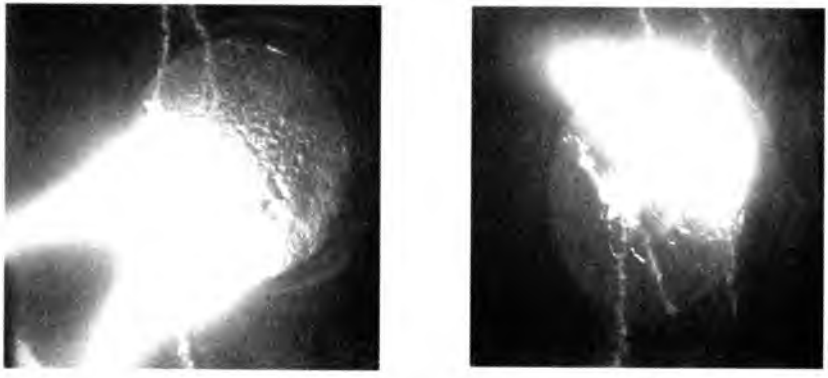
а *б*

Рис. 1.8. Композиционные порошковые катоды:
а – $Ti_{0,6}Al_{0,4}$ (в атомных долях); *б* – $Ti_{0,6}Al_{0,3}Si_{0,1}$ (в атомных долях)

На рис. 1.9, *а*, *б* показан характер движения катодного пятна в зависимости от времени работы катода и приведены фазы нагрева TiAlSi-катода при токе дуги 100 А. На первых секундах работы (рис. 1.9, *а*) катодные пятна размещаются на торцевой поверхности в зоне дефекта, где наблюдается концентрационный рельеф. По мере работы катода его поверхность в области катодных пятен разогревается до температуры более 500 °С и происходит спонтанное перемещение их в холодную область поверхности катода (рис. 1.9, *б*).

После наработки катода (τ = 60 с) наблюдаются две перегретые области, а катодные пятна располагаются в зоне с более низкой температурой. С увеличением длительности работы перегретые области расширяются и в итоге занимают практически всю торцевую поверхность катода. Таким образом, при токе дугового разряда 100 А поверхность TiAlSi-катода разогревается до значительной температуры (выше 550 °С). Время нагрева катода до равновесной температуры составляет 60–90 с. При этом резко возрастает выход капельной фракции в плазменный поток и снижается качество формируемых покрытий.

Движение катодных пятен происходит преимущественно на периферии торцевой поверхности катода, при этом наблюдается частый сбег пятен на боковую коническую поверхность. Скорость хаотического перемещения катодных пятен по торцевой поверхности невысокая.



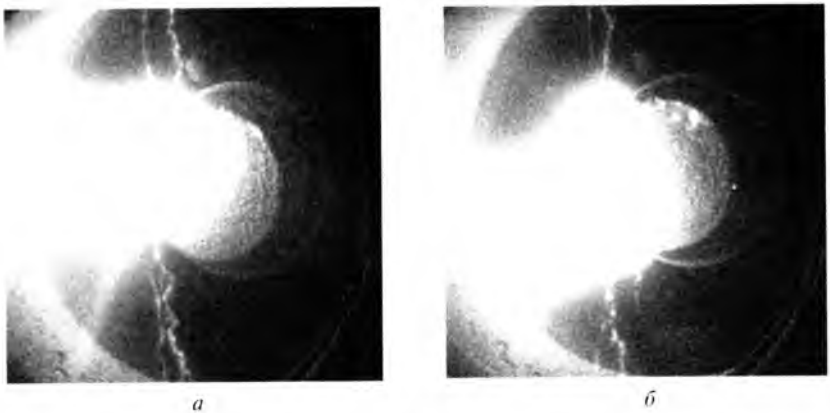
а *б*

Рис. 1.9. Фазы нагрева TiAlSi-катода (ток дуги 100 А): *а* – 10 с; *б* – 30 с

Аналогичный характер теплового режима наблюдается и при работе TiAl-катода. На рис. 1.10 показаны фазы нагрева TiAl-катода при рабочем токе дугового разряда 100 А. На торцевой поверхности катода наблюдаются два групповых или периодически возникает одно групповое катодное пятно. Скорость перемещения одного пятна невысока, при возникновении двух пятен их скорость движения заметно замедляется. Катодные пятна существуют преимущественно на периферии торцевой поверхности катода, при этом достаточно часто наблюдается сбег пятен на боковую коническую поверхность. При указанном токе дугового разряда интегральная температура поверхностей TiAl-катода и TiAlSi-катода достигает 500 °С и более, однако есть локальные зоны с температурой, значительно превышающей данный диапазон.

Такие катоды в рассматриваемом серийном электродуговом испарителе применять нецелесообразно из-за низкой теплопроводности этих материалов и невысокой скорости движения катодных пятен. Для использования композиционных порош-

ковых катодов необходимы новые конструкции электродуговых испарителей с управляемым перемещением катодного пятна, что исключает перегрев поверхности катода, хаотичную и низкую скорость движения катодных пятен.



а *б*

Рис. 1.10. Фазы нагрева TiAl-катода (ток дуги 100 А). TiAl-катод нагревается до температуры более 500 °С. Время достижения равновесной температуры 10 с (*а*) и 20 с (*б*)

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Опишите принцип действия электродуговых испарителей. Раскройте их особенности.
2. Из чего формируется плазменный поток?
3. В чем заключаются особенности перемещения катодного пятна по поверхности испарителя?
4. Как влияет материал испарителя на характер перемещения катодного пятна?
5. Раскройте особенности перемещения катодного пятна по поверхности композиционных порошковых катодов.

ГЛАВА 2 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ В РАБОЧЕМ ОБЪЕМЕ ВАКУУМНЫХ УСТАНОВОК

2.1. Формирование металлической плазмы электродуговыми серийными испарителями в рабочем объеме вакуумной установки

Как показали предварительные исследования, равномерность распределения газовой и металлической плазмы зависит от правильности компоновки установок испарителями и дополнительными отдельно встраиваемыми модулями. Современные установки могут быть дополнительно оснащены такими модулями, как источники газовой плазмы низковольтные, высоковольтные, модули несамостоятельного газового разряда и др.

Низковольтный модуль низкотемпературной очистки и активации поверхности обеспечивает ионное травление и является существенной составляющей технологического процесса получения качественных ионно-вакуумных покрытий. К сожалению, в составе серийных установок данный модуль отсутствует, в связи с чем этап очистки и активации поверхности очень сложен и зачастую может приводить к образованию дефектных покрытий в том случае, когда в качестве источника плазмы для осуществления очистки используется поток металлической плазмы.

В настоящее время очистка, активация производятся ионами плазмы тлеющего разряда и ионами напыляемого материала (металла), ускоренными до энергии выше 1000 эВ (выше порога конденсации). В серийных установках процессы очистки, активации и конденсации покрытий металлической плазмой на поверхности изделий производятся, как правило, по типо-

вой технологии. Методике очистки и активации присущ ряд недостатков:

- ◊ она трудоемка;
- ◊ характеризуется невысокой степенью очистки, что является причиной газовыделения в вакууме и образования микродуг при нанесении покрытий методом конденсации с ионной бомбардировкой;
- ◊ неэкономична.

Равномерность плазменных потоков должна быть обеспечена на всех этапах их существования — от их формирования, распределения в рабочем объеме камеры и в зоне осаждения.

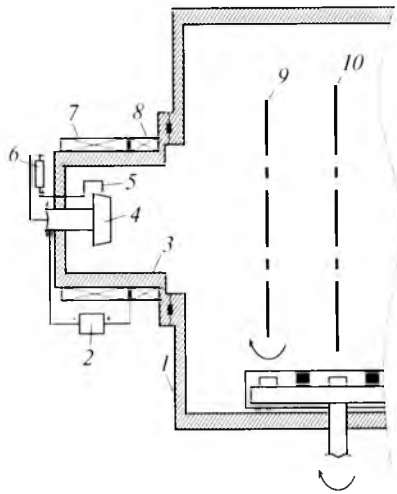


Рис. 2.1. Устройство катодного узла: *1* – корпус камеры; *2* – источник питания катода; *3* – корпус плазмоввода; *4* – катод; *5* – поджиг; *6* – источник питания системы поджига; *7* – стабилизирующая катушка; *8* – фокусирующая катушка; *9* – ось размещения детали; *10* – ось загрузочного стола

На рис. 2.1 схематично представлено устройство катодного узла электродугового испарителя вакуумной установки. В состав испарителя входят: плазмоввод, предназначенный для движения плазменного потока, испаритель, система охлаждения, система подачи электропитания на испаритель, система поджига и система управления плазменным потоком, включающая стабилизирующую и фокусирующую электромагнитные системы. Формирование плазменного потока начинается с включения системы поджига. При наличии напряжения в промежутке катод—поджигающее устройство образуется электродуговой разряд между поверхностью испарителя (катода) и

поджигающим электродом. При воздействии разряда на поверхность катода происходит разогрев поверхности в зоне разряда до 2000–2500 °С и образуется первичная плазма металла катода (рис. 2.2, *а*), состоящая из ионов металла и электронов.

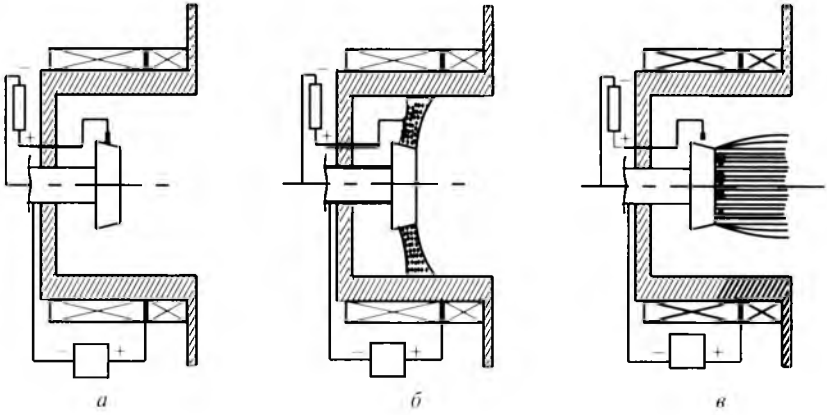


Рис. 2.2. Этапы формирования плазменного потока:
а – зарождение; *б* – перемещение по боковой поверхности катода; *в* – перемещение по торцевой поверхности катода

Наличие первичной плазмы способствует формированию катодного пятна, которое перемещается по боковой поверхности катода с большой скоростью (рис. 2.2, *б*). При развитии катодного пятна и увеличении тока дугового разряда до рабочего наблюдается перемещение катодных пятен с боковой поверхность на торцевую (рис. 2.2, *в*). Горение разряда на торцевой поверхности будет происходить только в том случае, когда плотность плазмы в разряде достаточна для поддержания его горения. Сформировавшийся устойчивый плазменный поток по плазмоводу анода перемещается в рабочий объем вакуумной камеры. Направлением его перемещения являются силовые электромагнитные линии, создаваемые стабилизирующей и фокусирующей катушками. По мере выхода плазменного потока в рабочий объем камеры происходит его незначительное расширение. Если корпус вакуумной камеры находится под потенциалом плазмоввода (анода), расширение плазменного потока относительно его оси составляет 150 мм (рис. 2.3, *а*).

При отделении корпуса плазмоввода от корпуса вакуумной камеры диэлектрической прокладкой зона расширения плазменного потока относительно его оси увеличивается до 250 мм (рис. 2.3, *б*).

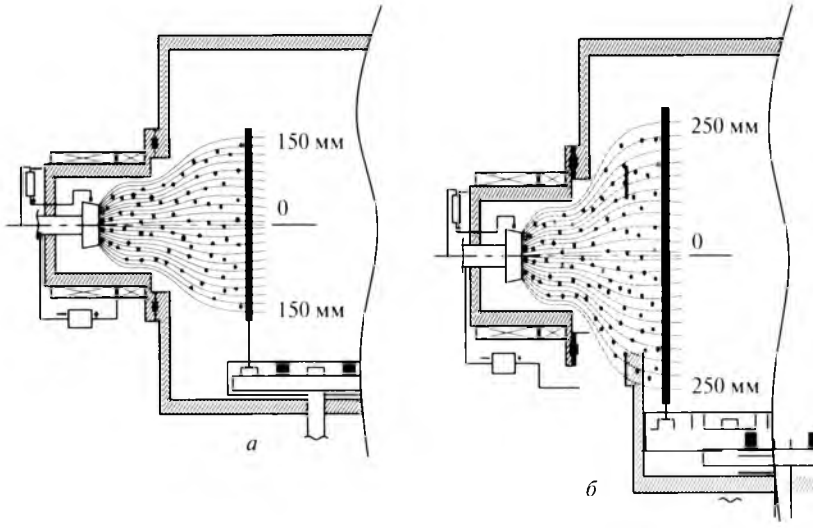


Рис. 2.3. Распределение сформированного плазменного потока в рабочем объеме вакуумной камеры, когда корпус плазмоввода:
а – является анодом; *б* – находится под плавающим потенциалом

Как отмечалось выше, при переходе катодного пятна с боковой поверхности на торцевую его движение замедляется, в результате чего происходит локальный перегрев поверхности катода в зонах нахождения электродугового разряда. Это приводит к образованию жидкой фазы и возникновению капельной составляющей продуктов эрозии катода, которая является нежелательным компонентом плазменного потока, поскольку обусловливает образование дефектов в сформированных покрытиях, заставляя принимать дополнительные меры по их устранению.

Наиболее простым путем устранения капельной составляющей из плазменного потока является его сепарация за счет размещения металлического диска по центру оси потока. В этом случае ионная составляющая потока огибает данное препятст-

вие и задерживает капельную составляющую (рис. 2.4, *а*), при этом уменьшается плотность плазменного потока в зоне формирования покрытия.

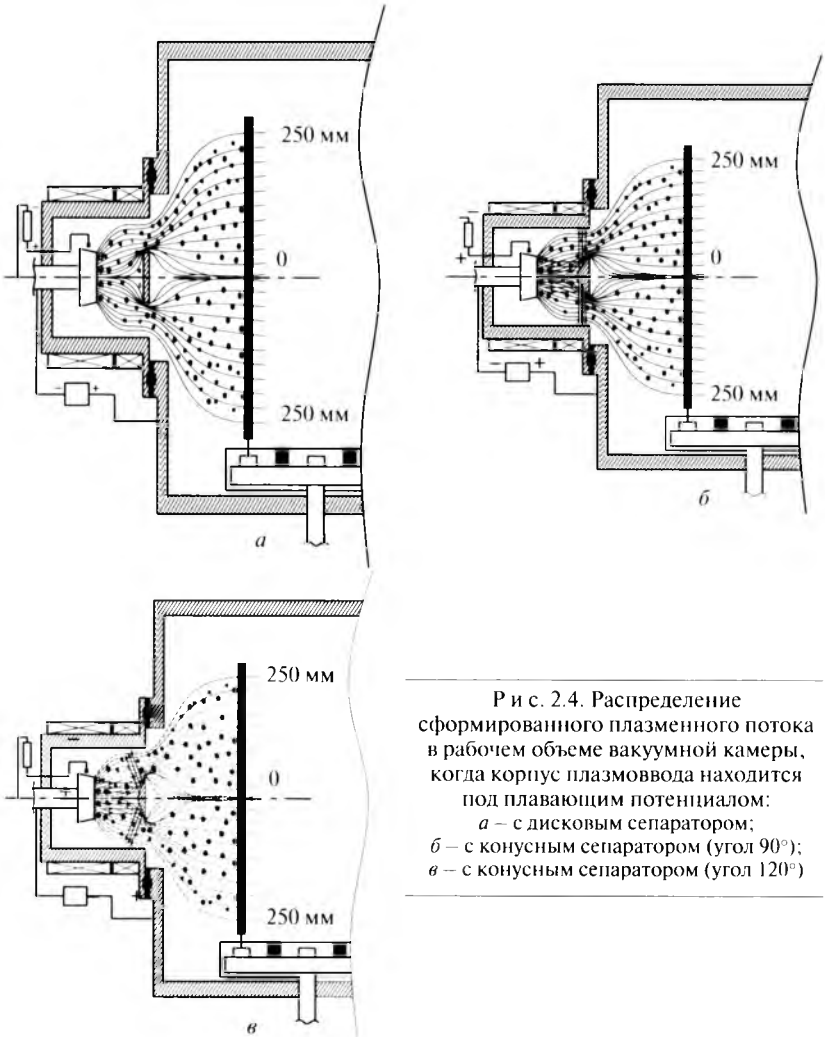


Рис. 2.4. Распределение сформированного плазменного потока в рабочем объеме вакуумной камеры, когда корпус плазмоввода находится под плавающим потенциалом:
а – с дисковым сепаратором;
б – с конусным сепаратором (угол 90°);
в – с конусным сепаратором (угол 120°)

При использовании сепаратора в виде конуса с углом 90° и размещении его по оси потока капельная составляющая

уменьшается значительно сильнее, так как происходит отражение части потока от конуса сепаратора, в результате чего плотность потока в зоне формирования покрытия еще больше уменьшается (рис. 2.4, *б*). Изменение угла конуса от 90° до 120° может привести к резкому уменьшению плотности потока, который полностью перекроет выход ионной составляющей плазменного потока из плазмоввода в камеру (рис. 2.4, *в*).

Применение сепаратора любой формы и вида приводит к уменьшению капельной составляющей, однако при этом существенно уменьшается плотность плазменного потока и соответственно производительность вакуумных установок. Это является нежелательным результатом, так как при использовании технологических ионно-вакуумных процессов нанесения покрытий для повышения качества покрытия приходится значительно увеличивать затраты на его формирование.

Снижение доли капельной составляющей в плазменном потоке может быть достигнуто за счет системы дополнительных магнитных полей, позволяющих хаотическое перемещение катодного пятна по торцевой поверхности катода заменить на управляемое – от центра катода к периферийной зоне и обратно по спиральным траекториям. Цикл возвратно-поступательного перемещения катодного пятна должен повторяться с частотой 0,5–10 Гц.

2.2. Формируемые структуры и свойства

Исследования теплового режима и характера движения катодных пятен дают полное основание утверждать, что в активном металлическом плазменном потоке присутствуют капельная фракция, нейтральные атомы, ионная составляющая и электроны. Зондовые исследования потока металлической плазмы указывают на наличие в продуктах эрозии катода ионов, электронов и макрочастиц – капель материала катода.

Ионная доля плазменного потока постоянна для данного материала катода, однако, как и капельная фракция, увеличивается с ростом тока дуги и температуры нагрева катода.

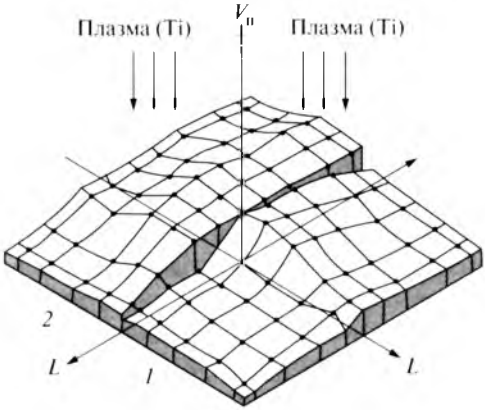


Рис. 2.5. Топограмма воздействия плазмы Ti при ионной бомбардировке (τ = 300 с; T = 300 °С; база 120 мм) стали 30ХГСА:
1 – шлифованная поверхность; *2* – полированная поверхность

Неравномерное и хаотическое движение катодного пятна по торцевой поверхности приводит к формированию плазменного потока неодинаковой плотности, о величине которой и интенсивности ее энергетического воздействия на подложку можно судить по изменению приведенного поверхностного потенциала. Так, топограмма изменения приведенного поверхностного потенциала показывает, что максимальная плотность плазменного потока наблюдается по центру катода при обработке поверхности плазмой титана (рис. 2.5). Аналогичная картина изменения поверхностного потенциала отмечается при обработке поверхности плазмой алюминия и циркония (рис. 2.6).

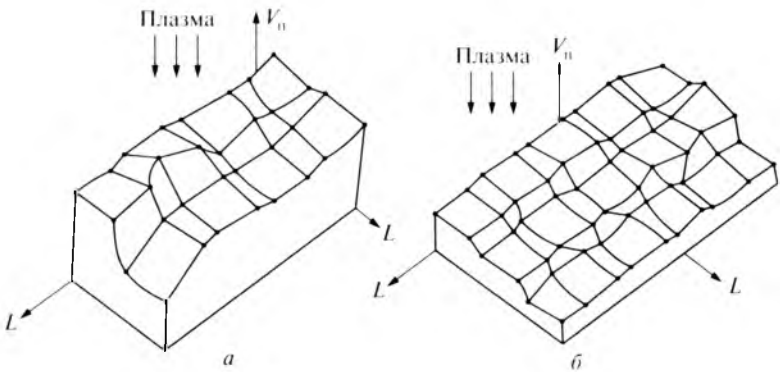


Рис. 2.6. Топограмма изменения поверхностного потенциала стали 30ХГСА после воздействия ионной плазмой (U = 500 В; τ = 300 с; T = 300 °С):
а – плазма Al; *б* – плазма Zr

При увеличении расстояния от обрабатываемых деталей до торцевой плоскости катода характер воздействия плазмы на поверхность меняется. При обработке поверхности плазмой титана кривая поверхностного потенциала имеет ярко выраженные минимумы и максимумы (рис. 2.7, *а*), а при обработке плазмой алюминия характер кривой поверхностного потенциала более плавный (рис. 2.7, *б*).

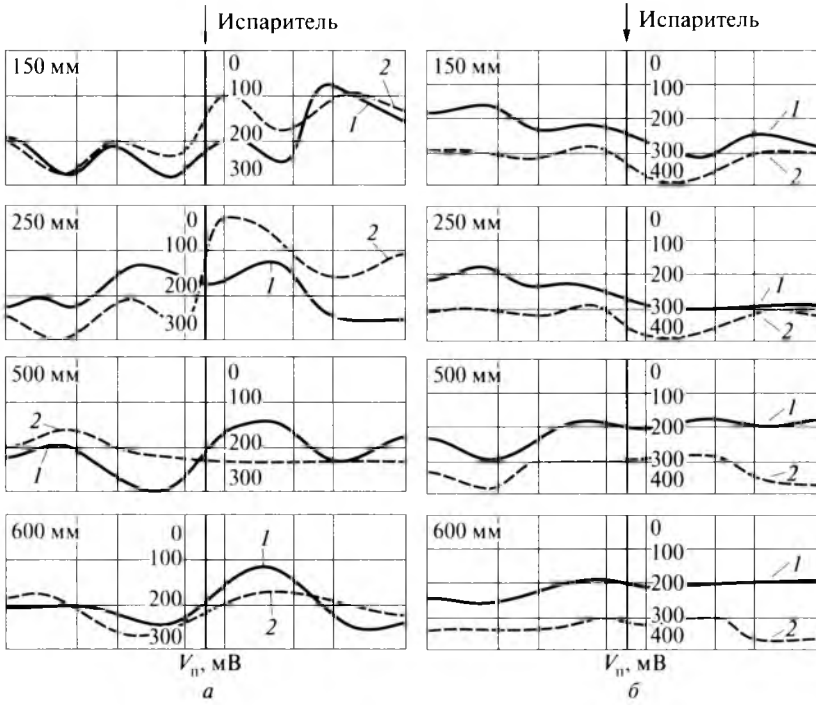


Рис. 2.7. Изменение поверхностного потенциала стали 30ХГСА при ионной бомбардировке (для различных расстояний от испарителя); $\tau = 5'$; $U_д = -500$ В; *1* – смещение от оси катода вверх на 100 мм; *2* – смещение вниз на 100 мм: *а* – плазма Ti; *б* – плазма Al

Однако необходимо учитывать, что активная плазма неоднородна по плотности, вследствие чего ее воздействие на поверхность неодинаково. Энергетическое воздействие плазмы более интенсивное по оси катода испарителя, чем по его периферийной зоне. Поэтому с помощью магнитных катушек дуго-

вого испарителя необходимо сформировать такой плазменный поток, чтобы его воздействие на поверхность было равномерным и разность плотностей плазменного потока в центре и на периферии не превышала 1,5 % (рис. 2.7, *а*, *б*).

Дефекты покрытия могут формироваться на стадии конденсации металлической плазмы на обрабатываемой поверхности и на этапе ионной бомбардировки. Если при ионной бомбардировке поверхность полностью обработана, то последующее покрытие будет качественным по всей поверхности. Если после ионной бомбардировки какой-то процент поверхности остался не обработанным плазмой, то на этой площади будет некачественное покрытие с дефектами. Исходная равномерность плазменного потока достигается при равномерном перемещении катодного пятна по торцу испарителя, формировании равномерного потока на выходе из корпуса испарителя в камеру и соответствующей схеме размещения испарителей.

Распределение плазменного потока в рабочем объеме камеры зависит от многих факторов и прежде всего: от конструкции источника плазмы, его размещения, наличия магнитных и электрических полей. Благодаря конструкционной особенности серийных электродуговых испарителей скорость движения катодного пятна по боковой поверхности катода значительно выше, чем по торцевой, поэтому капельная фракция формируется при перемещении катодного пятна по торцевой поверхности катода.

При подключении положительного потенциала на корпусе испарителя плазменный поток фокусируется до радиуса около 150 мм в зоне размещения деталей (см. рис. 2.3). Если положительный потенциал переключен с корпуса испарителя на корпус камеры, наблюдается заметное уменьшение фокусировки плазменного потока и увеличение его радиуса. Можно утверждать, что перевод корпуса испарителя под плавающий потенциал приводит к уменьшению фокусировки плазменного потока и увеличению радиуса зоны нанесения покрытий с высокой равномерностью как по толщине, так и по свойствам.

Равномерность свойств покрытий на обрабатываемых деталях реализуется при постоянной формируемой толщине покрытия, одинаковых значениях поверхностного потенциала, неизменных фазовом составе и микротвердости (рис. 2.8).

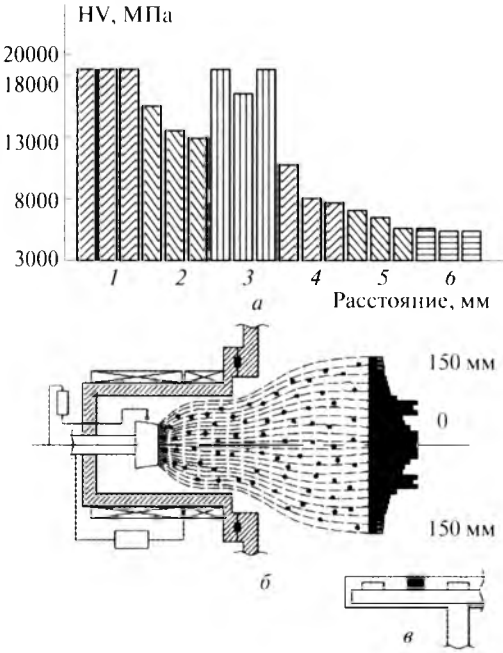


Рис. 2.8. Изменение микротвердости покрытия TiN в зависимости от расположения центра образца диаметром 30 мм относительно оси катода (база перемещения 150 мм):
1 – образец расположен по центру; *2* – на расстоянии 30 мм; *3* – 60 мм; *4* – 90 мм; *5* – 120 мм; *6* – 150 мм

Схемы компоновки серийных установок электродуговыми испарителями недостаточно эффективны при формировании плазменного потока в объеме камеры. Размещение осей испарителей в одной плоскости приводит к уменьшению доли участия каждого испарителя в процессе формирования покрытий, так как образующиеся плазменные потоки высокой энергии, взаимодействуя при столкновении, создают возмущения и снижают эффективность обработки.

2.3. Формирование газовой плазмы в рабочем объеме вакуумных установок

В технологических процессах формирования покрытий газовая плазма применяется в основном на этапах очистки и активации обрабатываемой поверхности, а также для осуществления плазмохимических реакций и получения

нитридных, карбидных и оксидных соединений [9, 10, 28, 32]. Основными параметрами источника газовой плазмы, используемой для очистки и активации поверхности, являются плотность потока плазмы и кинетическая энергия ионов. Зависимость коэффициента распыления поверхности обрабатываемых материалов от энергии падающих на нее частиц для очистки ионным распылением можно считать оптимальной в диапазоне энергии плазменного потока 100–1000 эВ. Кроме того, скорость очистки зависит от вида подвергаемого обработке материала, плотности ионного тока, угла падения ионов на обрабатываемую поверхность и расстояния между плазменным источником и подложкой.

Известны многочисленные конструкции плазменных ускорителей, предназначенных для работы на газообразных рабочих телах. Для технологических целей наиболее пригодны ускорители с азимутальным дрейфом электронов, где разгон плазмы осуществляется электромагнитной силой, обусловленной взаимодействием холловского тока с внешним магнитным полем.

Ускорители с азимутальным дрейфом обладают рядом важных достоинств – высокой плотностью ионного тока, возможностью регулировать параметры плазмы в широких пределах и использовать любой газ для формирования плазменного потока и управления формируемыми ионными потоками с помощью магнитного поля. Типичный ускоритель с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения (УЗДП) состоит из ускорительного канала, магнитной системы, формирующей радиальное магнитное поле, анода – газораспределителя и катода – компенсатора. В настоящее время выпускают различные модификации УЗДП, которые позволяют получать потоки ионов до тысяч ампер с энергией от десятков до десятков тысяч электронвольт. Источник на базе УЗДП для целей очистки обладает важным преимуществом – высокой плотностью тока при расходимости пучка 30–60°, что позволяет получать значительные обрабатываемые площади при небольших размерах источника и высокой производительности [21, 29, 48].

Благодаря поперечному магнитному полю в этих ускорителях резко уменьшается подвижность электронной компонен-

ты плазмы вдоль ускорительного канала. Это обусловлено тем, что электронный ларморовский радиус R_e много меньше длины канала L, а ионный R_i много больше: $R_e << L << R_i$. В идеале движение ионов можно считать практически прямолинейным и пренебречь действием на них магнитного поля. В то же время электроны сильно замагничены и дрейфуют в скрещенных E- и H-полях со скоростью вдоль эквипотенциальных поверхностей по азимуту, а ионы ускоряются в направлении вектора напряженности электрического поля E.

В УЗДП ионы ускоряются электростатическим полем, как в электростатических ионных ускорителях, но на протяжении всего канала положительный объемный заряд ионов компенсирован электронами, дрейфующими по азимуту. Объемный заряд пучка ионов, вышедших из ускорителя, компенсируется электронами катода-компенсатора. Кроме того, катод-компенсатор восполняет потери электронов в канале ускорителя. На основе блока очистки разработан встраиваемый модуль очистки и активации поверхности.

Время очистки поверхности находится в пределах от 5 до 20 мин (за время очистки подложка нагревается до 50–70 °С) и зависит от материала подложки и степени загрязнения ее поверхности, а также от расстояния между поверхностью и срезом ускорительного канала: чем дальше от ускорителя находится подложка, тем дольше ее надо обрабатывать; в то же время чем больше расстояние между ускорителем и подложкой, тем больше площадь одновременно обрабатываемой поверхности. При угле расходимости плазменного потока 50–60° отношение диаметра эффективно обрабатываемой поверхности подложки и расстояния между срезом ускорительного канала и поверхностью подложки находится в пределах от 93 до 115 мм. Приближенно можно считать, что диаметр эффективно обрабатываемой поверхности равен расстоянию от среза ускорительного канала до поверхности подложки, а время очистки поверхности пропорционально квадрату отношения фактического расстояния от поверхности подложки до среза ускорительного канала к эталонному, равному 250–270 мм. Режимы работы для каждого ускорителя подбираются индивидуально при настройке.

Газовый ускоритель «Плагус», разработанный на основе УЗДП, обеспечивает создание квазинейтральной аргонной или аргоно-азотной плазмы с энергией ионов 200–300 эВ (рис. 2.9). Он создан в виде переносного модуля с источником питания и может встраиваться практически в любую вакуумную установку, значительно расширяя ее технологические возможности.

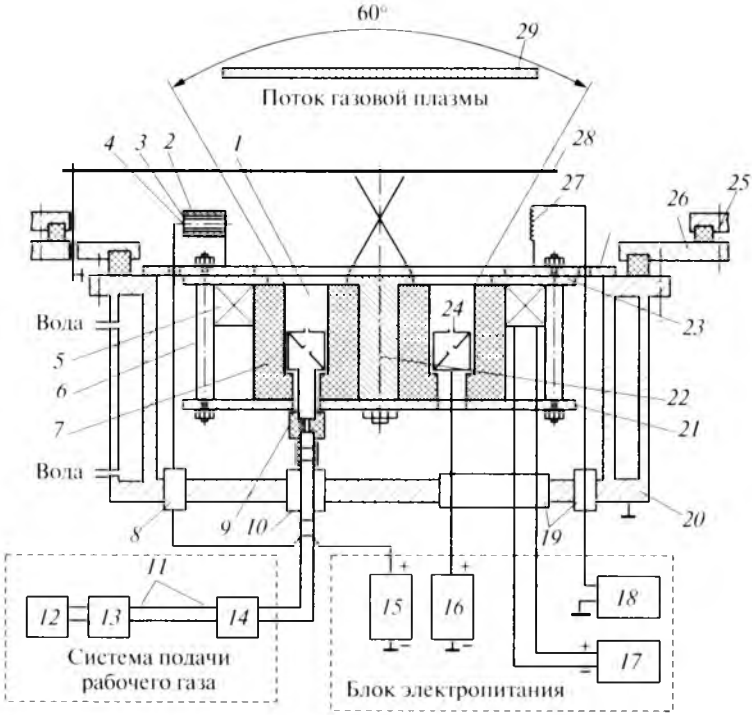


Рис. 2.9. Принципиальная схема встраиваемого модуля очистки и активации поверхности:

1 – ускорительный канал; *2* – трубчатый электрод; *3* – фторопластовая втулка; *4* – центральный электрод; *5* – катушка подмагничивания; *6* – шпилька; *7* – трубка; *8* – высоковольтный ввод; *9* – электротепловая развязка; *10* – герметичный ввод подкачки газа; *11* – соединительный шланг; *12* – баллон; *13* – редуктор; *14* – натекатель; *15–18* – электроисточники соответственно анодного напряжения, системы поджига, системы подмагничивания и нагрева эмиттера; *19* – герметичные токоразъемы; *20* – водоохлаждаемый корпус; *21–23* – соответственно нижняя, центральная и верхняя части магнитопровода; *24* – анод-коллектор; *25* – корпус установки «Булат»; *26* – переходный фланец; *27* – эмиттер; *28* – заслонка; *29* – подложка

1577220

Встраиваемый модуль предназначен для вакуумной ионной очистки и активации поверхности подложки в потоке ускоренной низкотемпературной газовой плазмы перед нанесением на подложку покрытий различного функционального назначения. Модуль встраивается в установки типа «Булат» (ИЭТ-8-И2, ННВ-6.6-И1, «Булат-3», «Пуск»).

Ускоренный ионный поток аргонной газовой плазмы, формируемый модулем очистки и активации, обладает первичной энергией до 200 эВ, однако, как показали исследования, этой энергии в ряде случаев не хватает. Для деталей со значительной шероховатостью поверхности, изготовленных из высоколегированных материалов, необходимы более высокие значения энергии ионного потока. Энергию ионного потока можно увеличить путем подачи отрицательного потенциала на подложку. С ростом отрицательного потенциала подложки увеличивается энергия ионного потока, т.е. происходит доускорение ионов.

С ростом отрицательного потенциала увеличивается энергия потока ионов и повышается эффективность очистки и активации поверхности. Увеличение потенциала подложки с –100 до –500 В существенно изменило свойства обрабатываемой поверхности. Так, у стали 30ХГСА после ионного травления приведенный поверхностный потенциал составил 86 мВ. Изменение отрицательного потенциала подложки от –100 до –300 В не привело к повышению эффективности очистки, и предел $V_п$ составил 86–84 мВ; только при увеличении отрицательного потенциала на подложке в диапазоне от –400 до –500 В эффективность очистки увеличилась, а потенциал $V_п$ возрос до 354–252 мВ.

У стали 12Х18Н10Т, как у стали Р6М5 и сплава ВТ6, приведенный поверхностный потенциал сильнее зависит от отрицательного потенциала подложки. Здесь отмечается наибольшая эффективность очистки при отрицательном потенциале 300–500 В. Необходимо отметить, что такая зависимость эффективности очистки от отрицательного потенциала подложки наблюдалась у материалов без предварительного нагрева поверхности.

2.4. Образование поверхностных структур при воздействии плазменного потока на поверхность конструкционного материала

Сформированный плазменный поток, встречая на своем пути обрабатываемую поверхность, конденсируется, образуя на ней покрытие. Структура этого покрытия полностью зависит от состава плазменного потока и энергии компонентов, входящих в его состав. Плазменный поток, формируемый различными способами (управляемым и хаотическим разрядами), образует разную по качеству поверхностную структуру. Структура, полученная плазменным потоком с хаотическим перемещением катодного пятна, состоит из компонентов капельной фракции материала катода и аномальных монокристаллических образований. На рис. 2.10, *а*, полученном с использованием туннельного микроскопа, представлен фрагмент структуры поверхности, на которой отчетливо видны дефекты формируемого покрытия. На рис. 2.10, *б* дан фрагмент той же структуры с аномальным монокристаллическим образованием в виде монокристалла кристаллической решетки титана с базисной гексагональной структурой. Полученное при таком формировании покрытие

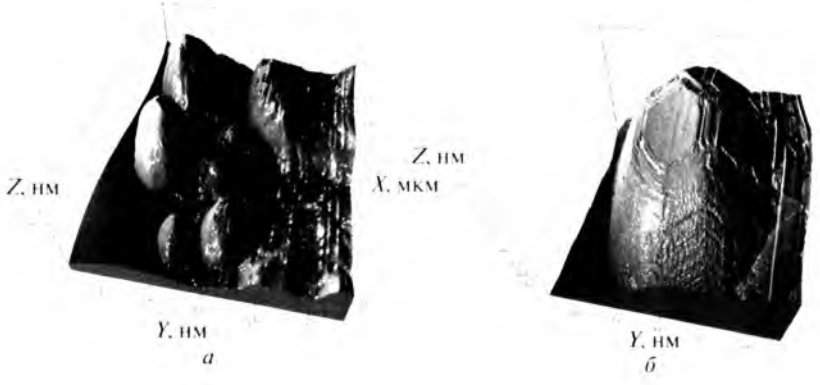


Рис. 2.10. Поверхность покрытия из сплава ВТ1-0, сформированная из плазменного потока с хаотическим перемещением катодного пятна (зона испарителя):
а – структура; *б* – фрагмент структуры с монокристаллом покрытия

и пограничный слой (по границе металл–покрытие) имеют разное структурное строение – арочное (рис. 2.11, *а*) и кластерное (рис. 2.11, *б*). Арочное покрытие формируется в случае разветвленной поверхности, когда кластеры не образуют сплошное покрытие, а соединяются в виде арки в верхней части выросших кластеров. Кластерные покрытия формируются в случае свободного роста кластеров вдоль покрываемой плоскости.

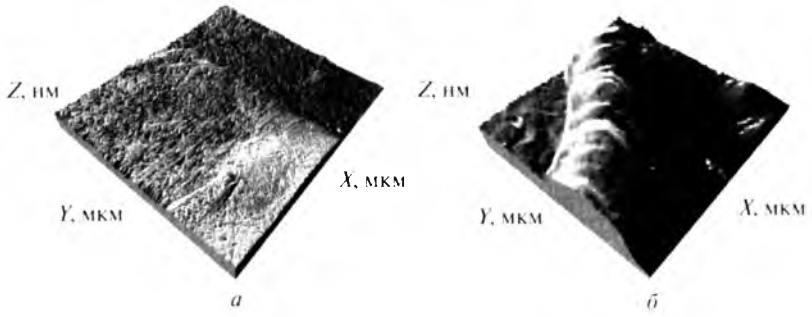


Рис. 2.11. Поверхность покрытия из сплава ВТ1-0 по границе металл–покрытие (со стороны металла), сформированная из плазменного потока с хаотическим перемещением катодного пятна (зона испарителя):

а – арочная структура; *б* – фрагмент фрактальной структуры

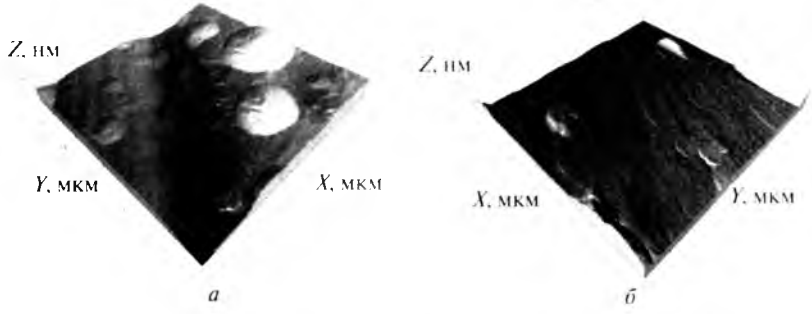


Рис. 2.12. Структура покрытия из сплава ВТ1-0, сформированная из плазменного потока (Ti, без вращения, 60 с, 30ХГСА):

а – с хаотическим перемещением катодного пятна; *б* – с управляемым перемещением катодного пятна

На рис. 2.12, *а* показана структура, сформированная хаотическим перемещением катодного пятна на поверхности, пер-

пендикулярной плазменному потоку, где отчетливо видны капельные фракции различных размеров. Покрытия, сформированные управляемым перемещением катодного пятна (рис. 2.12, *б*), характеризуются отсутствием капельной фракции при аналогичных режимах обработки.

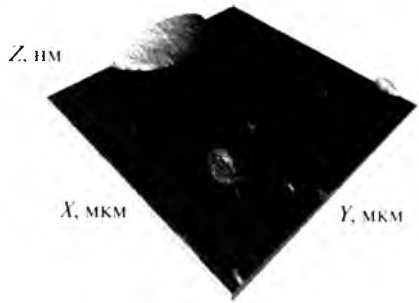


Рис. 2.13. Структура покрытия из сплава ВТ1-0, сформированная из плазменного потока с управляемым перемещением катодного пятна (Ti, без вращения, 60 с, слюда)

При напылении данного покрытия на подложку из неметалла (слюда) характер покрытия – отсутствие капельной фракции – сохраняется; другими словами, данная структура покрытия не зависит от материала подложки (рис. 2.13).

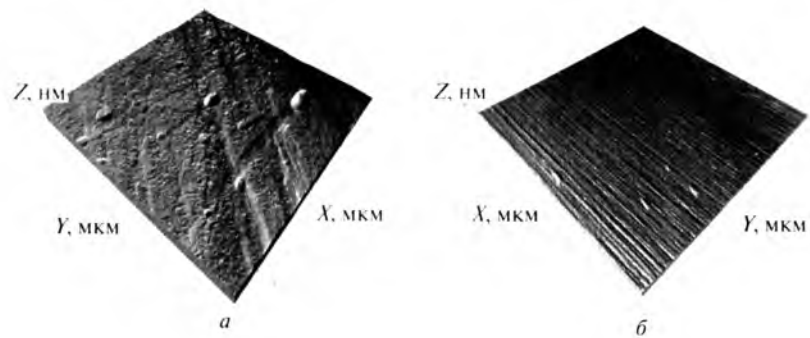


Рис. 2.14. Структура покрытия из сплава ВТ1-0, сформированная из плазменного потока с управляемым перемещением катодного пятна (Ti, с вращением, 150 с): *а* – подложка 30ХГСА; *б* – подложка – слюда

Увеличение времени нанесения покрытия до 150 с не приводит к существенным структурным изменениям как при нанесении его на металл (рис. 2.14, *а*), так и на слюду (рис. 2.14, *б*).

При напылении этой же композиции из плазменного потока с хаотическим перемещением катодного пятна структура покрытия меняется — в ней появляется капельная фракция (рис. 2.15).

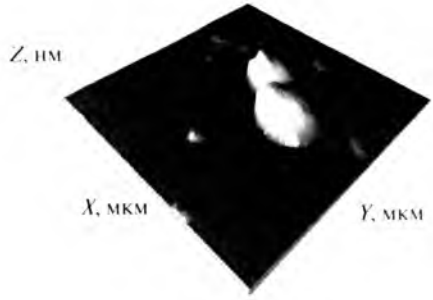


Рис. 2.15. Структура покрытия из сплава ВТ1-0, сформированная из плазменного потока с хаотическим перемещением катодного пятна (Ti, с вращением, 150 с, слюда)

При дальнейшем увеличении времени воздействия плазменного потока до 300 с характер структуры покрытия, сформированного плазменным потоком с управляемым перемещением катодного пятна, фактически не меняется (рис. 2.16, *а*). Структура покрытия имеет мелкодисперсное строение с незначительным числом округлых конгломератов, в случае неуправляемого — хаотического — перемещения катодного пятна структура полностью состоит из конгломератов (рис. 2.16, *б*).

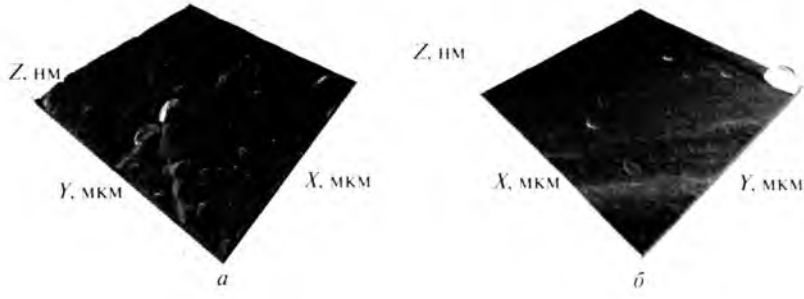


Рис. 2.16. Структура покрытия из сплава ВТ1-0, сформированная из плазменного потока с перемещением катодного пятна (Ti, с вращением, 300 с, 30XГСА): *а* — управляемым; *б* — хаотическим

При осуществлении плазмохимической реакции на обрабатываемой поверхности характер поверхностной структуры формируемого покрытия меняется в зависимости от условий создания плазменного потока. Если перемещение катодного пятна управляемое, покрытие нитрида титана имеет плотную структуру без явно выраженных дефектов (рис. 2.17, *а*). В случае формирования покрытия плазменным потоком при хаотическом перемещении катодного пятна рельеф покрытия меняется – видны крупные структурные составляющие (рис. 2.17, *б*).

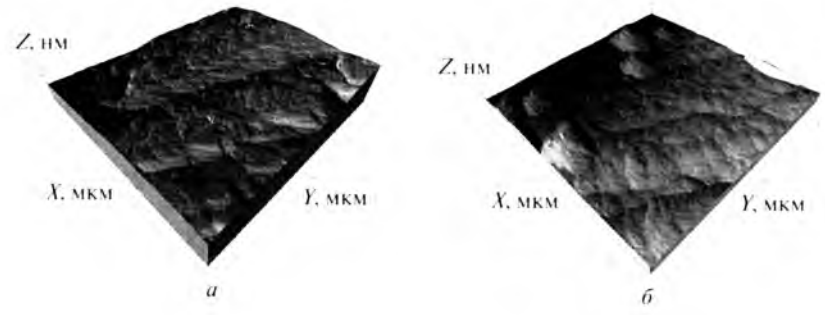


Рис. 2.17. Структура покрытия TiN, сформированная из плазменного потока с перемещением катодного пятна на стали 30ХГСА:
а – управляемым; *б* – хаотическим

Таким образом, применение системы управления перемещением катодного пятна приводит к минимизации капельной фракции и увеличению выхода ионного потока металла, в связи с чем можно ожидать увеличения выхода металлической составляющей из плазменного потока и повышения скорости формирования покрытия. Кроме того, исследования выхода по массе металлической составляющей плазменного потока показали, что применение системы управления катодным пятном приводит к увеличению выхода металла в покрытие. Так, при одних и тех же технологических параметрах масса металла, пошедшего на формирование покрытия, в 1,5–2 раза выше, чем при хаотическом перемещении катодного пятна. Предположительно это связано с уменьшением потерь металлической составляющей потока в системе управляемого катода (рис. 2.18).

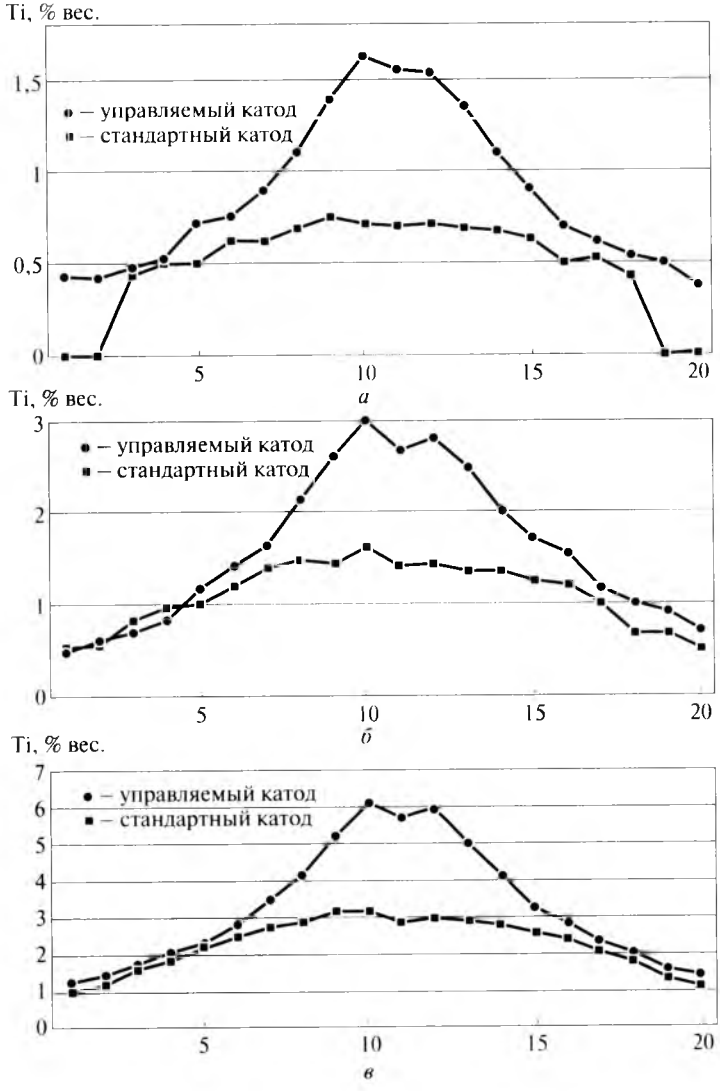


Рис. 2.18. Влияние системы формирования плазменного потока на выход металлической составляющей при изменении времени процесса напыления:

а – 150 с; *б* – 300 с; *в* – 600 с

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как формируется и из чего состоит металлическая плазма?
2. Перечислите способы управления перемещением потока металлической плазмы.
3. Какова цель сепарации потока металлической плазмы?
4. Раскройте влияние потока металлической плазмы в объеме камеры на свойства осаждаемых покрытий.
5. В чем заключается назначение потока газовой плазмы?
6. Опишите устройство газового ускорителя.
7. Перечислите особенности покрытий из потока металлической плазмы и их дефекты.

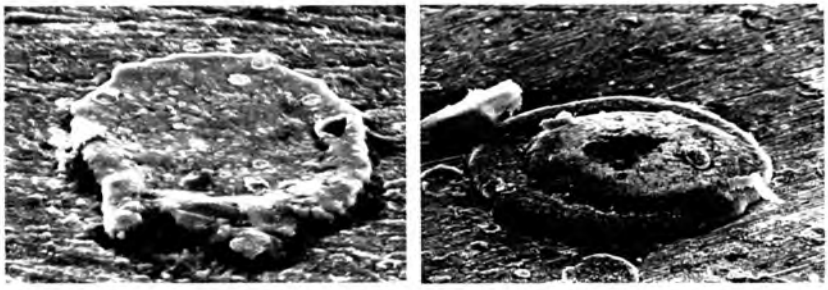
ГЛАВА 3 КАПЕЛЬНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА И ЕЕ УСТРАНЕНИЕ

3.1. Капельная составляющая плазменного потока

Взаимодействуя с поверхностью, плазменный поток формирует покрытие. При этом ионная составляющая участвует в создании кластеров покрытия, а капельная составляющая оседает на поверхность в виде макрочастиц. На рис. 3.1 показаны различные виды макрочастиц капельной фракции, формируемые плазмой алюминия. Форма капельной фракции зависит от многих энергетических параметров, в том числе от температуры разогрева макрочастиц: чем она выше, тем больше форма макрочастицы похожа на каплю. При формировании покрытий из химических соединений капельная фракция частично может участвовать в процессе плазмохимической реакции. Так, металлографические исследования поверхности покрытия из нитрида титана свидетельствуют о наличии капельной фракции с измененным химическим составом (рис. 3.2), причем с использованием микроанализатора «Camebax» обнаружено, что на поверхности наравне с химическими соединениями присутствуют чистые элементы. Это указывает на то, что металл капли не успевает полностью провзаимодействовать с легирующим газом в рабочей камере. При формировании TiN в зоне капли практически отсутствует азот и присутствует фаза α-Ti.

Существенное влияние на количество капельной фракции оказывают расположение деталей в рабочем объеме камеры установки относительно оси плазменного потока и расстояние от катода до подложки, поэтому капельную фракцию можно регулировать, изменяя параметры процесса (опти-

мальные значения парциального давления азота и плотность потока ионов).



а *б*

Рис. 3.1. Внешний вид капельной фазы, формирующейся при обработке поверхности стали 30ХГСА плазмой Al:

а – увеличение × 2500; *б* – увеличение × 1000

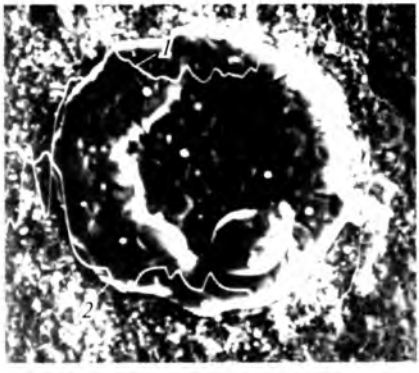


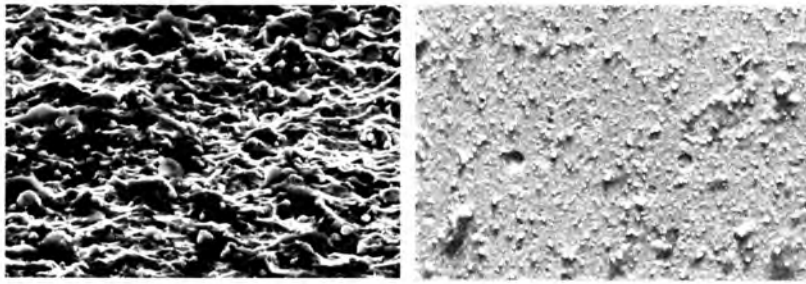
Рис. 3.2. Внешний вид капельной фазы покрытия TiN:
1 – изменение концентрации Ti;
2 – изменение концентрации N

Образование капельной фракции изменяет прежде всего геометрию поверхности покрытия, увеличивая ее шероховатость. С ростом толщины покрытия интенсивность изменения шероховатости увеличивается, так как общее количество капельной фракции растет (рис. 3.3).

Размер капель зависит от давления легирующего газа и теплофизических свойств материала катода. Чем ниже температура плавления материала катода, тем больше капельной фракции образуется.

Очистка потока плазмы от макрочастиц возможна путем сепарации этого потока в криволинейной электромагнитной

плазмооптической системе, с помощью импульсных плазменных ускорителей и катодов большего диаметра.



а *б*

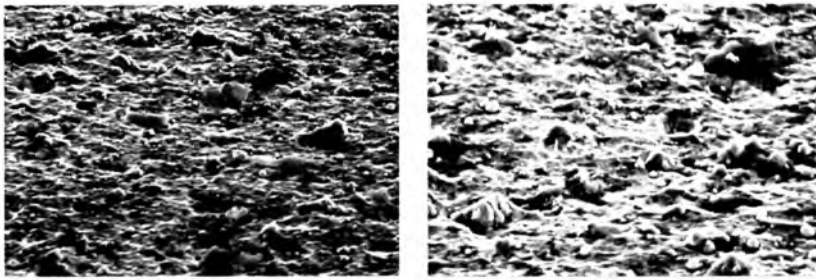
Рис. 3.3. Структура поверхности, формируемая при нанесении покрытия толщиной свыше 10 мкм:

а – под углом 60°; *б* – под прямым углом

Формирование покрытия происходит преимущественно по механизму пар–кристалл: сначала в районе подложки на центрах конденсации формируется слой неориентированных мелкозернистых кристаллов, на котором затем начинают расти ориентированные столбчатые кристаллы. Переход от мелкозернистой структуры к крупнозернистой определяется температурой системы и плотностью потока ионов, причем микротвердость мелкозернистой структуры существенно выше, чем крупнозернистой.

3.2. Аномальные кристаллические дефектные образования

Как показали электронно-микроскопические исследования ионно-вакуумных покрытий чистых металлов Cr, Al, Ti, Mo, дефектные кристаллы в виде пирамид и конусов присущи всем металлам (рис. 3.4). На поверхности покрытия присутствуют как зарождающиеся образования, так и достигшие максимума, что указывает на непрерывность процесса. Скорость роста этих аномальных образований в 2–3 раза больше скорости роста покрытия, так как за время его роста высота образований достигает 2–3 толщин покрытия.

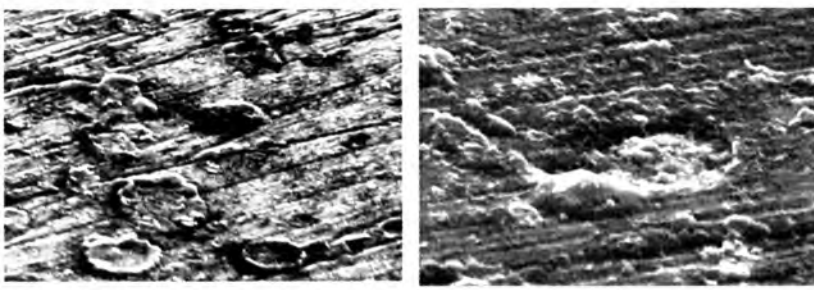


а *б*

Рис. 3.4. Структура поверхности титанового покрытия с монокристаллическими образованиями на образцах из стали 30ХГСА:

а – увеличение × 200; *б* – увеличение × 3000

Применение сложных катодов, состоящих из нескольких элементов, может уменьшать число возникающих аномальных образований. Так, при использовании катода TiAlSi на поверхности не было зафиксировано аномальных образований (рис. 3.5). Формируемое этим катодом покрытие имеет нерельефное образование капельной фракции без явных искажений поверхностной структуры.



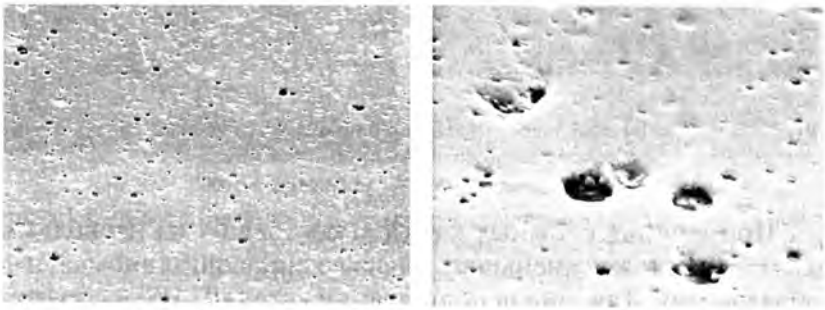
а *б*

Рис. 3.5. Структура поверхности покрытия на стали 30ХГСА, формируемого плазменным потоком TiAlSi:

а – капельная фракция, увеличение × 2500; *б* – увеличение × 5000

В ряде случаев наряду с дефектными кристаллами на поверхности присутствовали кратеры диаметром от 2 до 4 толщин покрытия. Причиной образования кратера может быть разрушенный кристалл. Аналогичная картина наблюдается при воздействии поверхностной пластической деформации (ППД) на

поверхностную структуру сформированного покрытия. После дополнительной обработки покрытия TiN образовались кратеры, так как в процессе ППД произошло удаление кристаллов из структуры поверхности (рис. 3.5). При внешнем воздействии ППД на капельную фракцию она размазывается по поверхности, оставляя после себя кратер (рис. 3.6).



а *б*

Рис. 3.6. Структура поверхности покрытия TiN после дополнительного воздействия ППД:

а – увеличение × 500; *б* – увеличение × 2500

Дефектное образование является кристаллом элемента, образующего покрытие. При создании покрытия на основе нитридных, карбидных соединений дефектные образования представляют собой кристаллы этих соединений. Поскольку скорость роста такого кристалла выше, чем поликристалла, то и образующиеся дефектные образования имеют бóльшие размеры (рис. 3.7).

Рис. 3.7. Структура поверхности покрытия TiN после дополнительного воздействия ППД на капельную фракцию

Одним из источников образования таких кристаллов могут служить винтовые дислокации. Имея повышенный уровень энергии, винтовая дислокация является первичным фактором зарождения покрытия. Образующийся кристалл вырастает до максимальных размеров и начинает разрушаться за счет повышенных теплопроводности и электропроводимости. При нагреве кристалла до высоких температур объем покрытия вокруг него испаряется. Нарушение связи кристалла с покрытием приводит к нарушению равновесия напряженного состояния по границе покрытие–кристалл, в результате чего происходит надлом кристалла в корневой части и его выброс на поверхность. Максимальное расстояние выброса кристалла составило до 10 мкм, что указывает на большие напряжения по границе покрытие–кристалл. Если монокристалл разрушается в начальной стадии процесса нанесения покрытия, то дно образовавшегося кратера успевает зарасти плотной пленкой и дефекты не наблюдаются. При разрушении монокристалла в заключительной стадии нанесения покрытия образуется дефект.

Для устранения этого дефекта необходимо нарушить кинетический процесс роста кристалла. Один из путей исправления структуры покрытия заключается в нанесении многослойных покрытий, что меняет структуру покрытия. Так, увеличение толщины покрытия с 4,6 до 6,2 мкм приводит к усилению его текстурированности и появлению новых кристаллографических ориентаций. Поэтому толщина первого бестекстурного слоя не должна превышать 0,8 мкм. В этом случае формирующиеся кристаллографические ориентации не позволяют образоваться кристаллу. Нанесение функциональных слоев (нитридных, карбидных) приводит к сильной текстуре покрытий, причем с увеличением толщины покрытия растет интенсивность его текстуры. При большей текстурированности покрытия увеличиваются напряжения и дефектность за счет роста кристаллов. Максимальная толщина функционального слоя должна быть не более 1,5–2 мкм.

Прекращение роста кристаллов наблюдается, если процесс формирования покрытия нарушен за счет введения в процесс нового элемента или его исключения из процесса. Так, при введении промежуточного более упругого слоя в структуру

функционального покрытия образуются новые кристаллографические ориентировки и полностью прекращается зарождение кристаллов. Возобновление процесса нанесения функционального слоя растормаживает процесс образования дефектного кристалла, и большей толщине этого слоя соответствует его более интенсивная текстура и больше центров образования таких кристаллов. При увеличении давления реакционного газа азота в покрытии появляются функциональные кластеры с другими кристаллографическими ориентациями. Наличие дефектов в покрытии ухудшает весь комплекс свойств, в том числе износостойкость. Наличие капельной фракции в покрытии и дефектных кристаллов приводит к существенному уменьшению износостойкости. Так, под воздействием внешних сил мягкая капельная фракция сильно деформируется и фактически размазывается по поверхности трения, снижая ее работоспособность, а выступающие вершины дефектных кристаллов разрушаются и также попадают в рабочую зону. Для повышения работоспособности таких покрытий необходимо проводить предварительное алмазное выглаживание поверхностей, чтобы удалить выступающие дефектные образования.

Весьма существенным дефектом покрытий являются следы микродугового разряда на обрабатываемой поверхности, которые могут образоваться при подаче высокого опорного напряжения как при ионной бомбардировке, так и при конденсации покрытий.

Формирование качественных покрытий осуществляется в несколько этапов. На первом этапе проводится подготовка поверхности на нанометрическом уровне с целью предотвращения образования винтовых дислокаций. На втором этапе происходит активация поверхности, причем она должна приводить к залечиванию поверхностных дефектов, а не к увеличению их числа, так как создание дополнительных дефектов усиливает неравномерность распределения потенциала по поверхности, что в свою очередь обусловливает избирательный рост зародышей покрытия и образование большего числа дефектных кристаллов.

Если формирование покрытия происходит в определенной последовательности, дефектные образования в структуре покрытий исключаются. Если улучшить работу катода-испарите-

ля за счет перевода хаотического движения катодных пятен по торцевой поверхности в управляемое, можно исключить образование дефектов, которые могут формироваться в процессе его работы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова природа дефектов осаждаемых покрытий? Аномальных кристаллических образований?
2. Раскройте механизм зарождения, роста и разрушения аномальных кристаллических образований.
3. Как режимы осаждения влияют на дефектность формируемых покрытий?
4. Опишите способ устранения дефектов в осаждаемых покрытиях.

ГЛАВА 4 ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОТОКОВ ГАЗОВОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

4.1. Оценка свойств поверхностного слоя при воздействии плазменных потоков

Степень изменения исходных поверхностных структур конструкционных металлических материалов при технологическом воздействии потоков газовой и металлической плазмы в процессах ВИП-обработки определяется требованиями конструкторской документации к состоянию поверхностного слоя при изготовлении конкретных деталей с целью получения заданных эксплуатационных свойств. Исходя из этих требований формируется технологический процесс, в котором определяются виды технологических воздействий, осуществляемых плазменными потоками, их плотности и энергетические параметры. Под воздействием газовой и металлической плазмы происходят структурные изменения поверхностного слоя, которые определяют конечный комплекс создаваемых эксплуатационных свойств. На различных этапах технологического процесса характер и эффект воздействия плазменных потоков на поверхность меняются, поэтому проводят поэтапные исследования формируемых структурных превращений с использованием методов оценки эффективности воздействия плазменных потоков на поверхность.

Технологический этап предварительной и окончательной подготовки поверхности является одним из основных этапов, определяющих создаваемые служебные свойства, реализуемые при последующих операциях нанесения покрытий. В настоящее время не существует универсального метода очистки и активации поверхности, обеспечивающего эффективное уда-

ление технологических загрязнений всех видов и барьерных оксидных слоев для многообразия конструкционных металлических материалов, применяемых в машиностроении, авиастроении и медицине.

Сложный процесс взаимодействия потоков газовой и металлической плазмы с обрабатываемой поверхностью (подложкой) при формировании модифицированных слоев и нанесении покрытий пока еще недостаточно изучен. Как показал анализ, снижение качества покрытий, модифицированных слоев и ухудшение их работоспособности, как правило, связаны с нарушением выполнения технологических этапов при их формировании и с отсутствием способа объективной оценки эффективности технологических воздействий потоков плазмы на данных этапах. Причинами нестабильности качества проводимых процессов являются отсутствие теоретических обоснований структурных изменений в поверхностных слоях, формируемых при осуществлении технологических этапов нанесения ионно-вакуумных покрытий, модифицирования, а также слабая изученность процессов возникновения различных дефектов в поверхностных слоях.

Причинами образования дефектных покрытий и модифицированных слоев могут быть:

- несоблюдение вакуумной гигиены;
- несоблюдение всех требований к предварительной подготовке и обезжириванию поверхности;
- неправильный выбор и несоблюдение режимов очистки;
- отсутствие контроля эффективности процессов предварительной очистки и активации поверхности, а также процессов осаждения и диффузии модифицирующих элементов и элементов покрытия.

Наиболее эффективным способом качественной оценки исходного состояния поверхностей, а также состояния после технологических воздействий потоков плазмы в процессах очистки, активации и осаждения является энергетический метод, основанный на измерении приведенного поверхностного потенциала.

Как правило, любой вид поверхностной обработки конструкционных металлических материалов приводит к изменению поверхностной структуры, формирующей поверхностный по-

тенциал. Каждому структурному состоянию соответствует определенный поверхностный потенциал. Так, обработка резанием и упрочняющая поверхностная обработка приводят к изменению структуры поверхности (например, при лезвийной обработке нарушаются кристаллическая структура, ее периодичность, из-за поверхностной пластики образуются кристаллические искажения; при упрочняющей обработке формируется структура, свойственная тому или иному виду поверхностной обработки), что в свою очередь вызывает изменение поверхностного потенциала. Процессы анодирования и нанесения защитного покрытия существенно изменяют поверхностный потенциал исходного материала, придавая ему значения, соответствующие образованной новой структуре, что дает возможность контролировать процессы образования защитных покрытий и, следовательно, оптимизировать их эксплуатационные свойства. Исследуя изменение потенциала покрытий в процессе эксплуатации, можно прогнозировать работоспособность покрытий по его состоянию и контролировать изменение свойств, обусловленных покрытием. Таким же образом можно контролировать процесс травления поверхности. В большинстве случаев этот процесс предназначен для удаления оксидов с поверхности материала, поэтому по восстановлению уровня поверхностного потенциала можно судить о полноте их удаления.

Метод экзоэлектронной эмиссии используется для исследования и контроля энергетического состояния поверхности металлов. Сущность метода заключается в регистрации и анализе параметров нестационарных эмиссионных токов малой величины, которые возникают на поверхности при наличии энергии деформации или в результате контакта с активной средой.

Известно, что значение работы выхода электрона (РВЭ) материала само по себе не дает прямой информации о его химическом составе и структуре. Однако наличие связи РВЭ с другими свойствами материала позволяет косвенно судить об изменении состава и свойств поверхности. Широкое применение измерения РВЭ для контроля свойств материалов стало возможным с распространением методов невакуумного измерения. При этом наиболее универсальным является метод измерений РВЭ на воздухе, включенный в ГОСТ 18353–79 в качестве энергетического метода неразрушающего контроля.

Метод измерения контактной разности потенциалов (КРП) является наиболее приемлемым из существующих методов оценки поверхностного потенциала.

По значению КРП металлы располагаются в ряд Вольта, где каждый предыдущий металл ряда при контакте с одним из последующих заряжается положительно. Значения КРП зависят от температуры, поверхностного уровня энергии, наличия слоя различных веществ на поверхности: адсорбированных газов, изменения уровня Ферми в результате химических и структурных изменений. Этот метод можно применять для изучения природы адсорбции различных веществ на поверхности твердого тела, исследования механизма окисления, коррозионных процессов, определения антифрикционных свойств конструкционных материалов, смазывающих и адгезионных способностей, а также для выявления свойств масел и смазок в процессе их эксплуатации.

Наиболее перспективными для контроля состояния поверхности в лабораторных условиях и производстве являются устройства, использующие статический конденсатор для измерения КРП.

Свойства поверхности можно разделить на две группы:

- основные – состав поверхности, ее атомная и электронная структура, движение поверхностных атомов, природа и распределение поверхностных дефектов, топография поверхности;
- производные, зависящие от первичных свойств и характеризующие процессы, происходящие на поверхности, – электрические, магнитные, оптические, адгезионные и каталитические свойства, износостойкость, коррозионная стойкость, смазываемость и реакционная способность.

Определение взаимосвязи основных и производных свойств – ключ к получению конкретных практических результатов в технологических целях. Эту взаимосвязь можно установить, исследуя изменения поверхностного потенциала.

Как отмечалось, поверхностный потенциал, измеряемый методом КРП, чрезвычайно чувствителен к состоянию поверхности. Введение легирующих элементов изменяет структуру твердого тела, что приводит к изменению потенциала поверхности. Так, растворенные в металле газы изменяют поверхностный потенциал: при растворении кислорода, азота (электроотрицатель-

ные элементы) потенциал увеличивается, а при растворении водорода (электроположительный элемент) – уменьшается.

Структуры реальных металлов весьма разнообразны и, как правило, содержат многочисленные дефекты и несовершенства, определяющие степень подвижности электронов, фазовый состав. Это прежде всего различие кристаллической и электронной структур, а также наличие фазовых напряжений, особенно для сталей. Вследствие этого поверхностный потенциал реальных металлов может существенно меняться в зависимости от структуры и фазового состава. Остаточные напряжения, обусловленные энергетическим воздействием на металл, увеличивают энергию электронов и, следовательно, изменяют поверхностный потенциал.

Большое влияние на потенциал оказывают мономолекулярные слои, адсорбированные поверхностью твердого тела. Так, при адсорбции атомов кислорода на поверхности металла образуется отрицательно заряженный ион кислорода и верхняя обкладка двойного электрического слоя заряжается отрицательно. Вследствие этого электрическое поле тормозит выход электронов из металла и потенциал выхода увеличивается. Если технологическое воздействие приведет к структурному, фазовому, энергетическому изменению поверхности, то произойдет изменение его потенциала. При механической обработке, упрочняющей поверхностной обработке изменятся поверхностная структура, ее энергетическое состояние и соответственно поверхностный потенциал. Любое энергетическое воздействие на поверхность металла изменяет кинетическую энергию электронов и, следовательно, изменяет потенциал выхода электрона. Процесс анодирования и нанесения защитного покрытия совершенно изменяет поверхностный потенциал исходного материала, придавая ему новые значения, отвечающие той структуре, которая свойственна поверхности. Вследствие этого можно контролировать процессы образования защитных покрытий и оптимизировать их по эксплуатационным характеристикам. Исследуя процесс стабильности потенциала покрытия в период эксплуатации, можно прогнозировать работоспособность покрытия по его состоянию и контролировать изменение свойств.

В процессе эксплуатации поверхностные слои металла или защитные покрытия под действием внешних факторов претер-

певают значительные изменения, которые могут выражаться в фазовых, структурных или энергетических изменениях монослоев поверхности, которые приводят к изменению потенциала; по этим изменениям можно судить о нарушении работоспособности поверхности.

Для выработки критериев качества и работоспособности поверхности металлов, защитных и специальных покрытий необходимы набор статистической информации, анализ и построение номограммы надежности работы этих покрытий в условиях эксплуатации. Первая область исследований изменения поверхностного потенциала — это оценка адекватности свойств исходной поверхности и степени удаления с ее поверхности адсорбированных слоев и оксидов.

В производственных условиях под воздействием различных видов поверхностной обработки формируется поверхностный слой, характерный для каждого вида обработки с последующим образованием оксидных и адсорбционных слоев. В общем виде структура технологически чистого поверхностного слоя металлического твердого тела представлена на рис. 4.1.

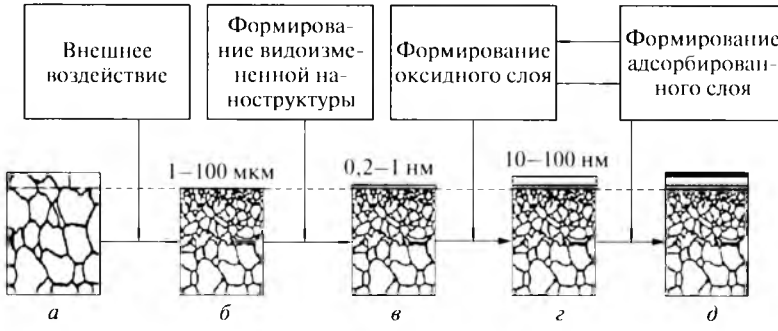


Рис. 4.1. Схема формирования композита: металл–поверхностный слой:
а — первичная исходная структура; *б* — видоизмененная поверхностная структура; *в* — дефектная поверхностная наноструктура; *г* — оксидная структура поверхности; *д* — оксидная структура с адсорбированным слоем

Адсорбированный слой содержит адсорбированные газы (например, хемосорбированный кислород), воду и неорганические и органические вещества (например, пленку технических масел или соединений, образовавшихся из моющих средств). На технически чистых поверхностях металлов этот

слой обычно имеет толщину от 1 до 10 нм. Суммарная масса поверхностных (загрязняющих) веществ колеблется в пределах 0,1–1 г/м^2.

Оксидный слой в зависимости от предыстории образца может быть толщиной от 1 до 100 нм и более.

Внутренний граничный слой имеет нарушения кристаллической решетки и структуры, вызванные предшествующей формообразующей обработкой.

Так как наличие поверхностных слоев может решающим образом влиять на качество потенциала, понятно, что необходима тщательная подготовка поверхности.

Качество покрытия, его сплошность, микропористость в большой степени определяются первой стадией технологического процесса – стадией очистки поверхности [10, 18, 29]. Полнота очистки поверхности в большей степени зависит от правильного выбора способа очистки.

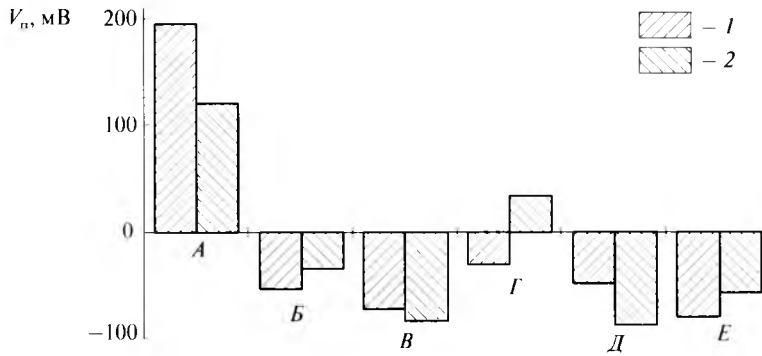


Рис. 4.2. Изменение приведенного поверхностного потенциала $V_п$ образцов из сталей, подвергнутых различным видам технологических загрязнений после вакуумного отжига:

А – вакуумный отжиг; *Б* – обработка СОЖ (специальной охлаждающей жидкостью); *В* – обработка веретенным маслом; *Г* – обработка волокнистым материалом; *Д* – обработка пылью; *Е* – декапировка; *1* – 30ХГСА; *2* – 11Х11Н2В2МФ

Свойства поверхности можно оценить такой энергетической характеристикой, как поверхностный потенциал V, однако, учитывая его чувствительность к внешним факторам (температура, влажность окружающей среды) и конструктивным особенностям измеряемых устройств, целесообразно исполь-

зовать поверхностный потенциал, приведенный к условиям исследований $V_п$. Так, величина приведенного поверхностного $V_п$ существенно изменяется в зависимости от загрязнения поверхности и способа очистки (рис. 4.2, 4.3).

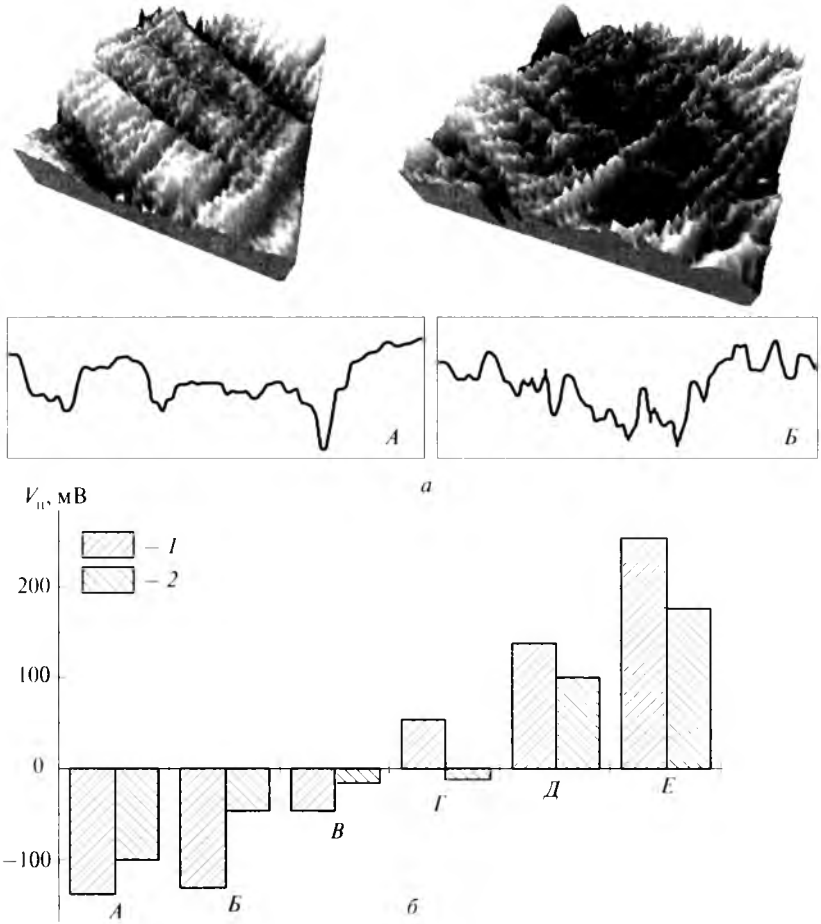


Рис. 4.3. Изменение топограммы поверхности (*а*) и приведенного поверхностного потенциала $V_п$ (*б*) образцов из сталей, подвергнутых различным способам очистки после предварительного загрязнения:

А – загрязнение техническим маслом; *Б* – очистка ацетоном; *В* – очистка спиртом; *Г* – очистка ультразвуком; *Д* – очистка в расплаве солей; *Е* – ионная очистка газом; *1* – 30ХГСА; *2* – 11Х11Н2В2МФ

Нанесение покрытия на неочищенную поверхность сопровождается формированием множества дефектов, вследствие чего получают различные потенциалы поверхности (рис. 4.4).

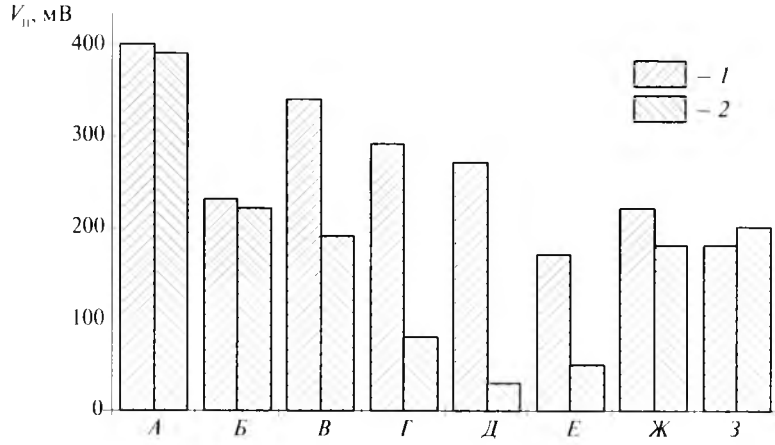


Рис. 4.4. Влияние вида технологических загрязнений на приведенный поверхностный потенциал сталей с покрытием TiN (предварительная обработка перед загрязнением – УЗО):

А – ультразвуковая обработка (УЗО); *Б* – УЗО + АМ1 (гидрожидкость); В – УЗО + + СОЖ; *Г* – УЗО + веретенное масло; *Д* – УЗО + обтирка волокнистым материалом; *Е* – УЗО + обработка пылью; *Ж* – УЗО + декапировка; *З* – УЗО + загрязнение; *1* – 30ХГСА; *2* – 11Х11Н2В2МФ

Таким образом, по изменению приведенного поверхностного потенциала можно судить о степени загрязнения исходной поверхности и эффективности применения выбранного способа очистки поверхности.

Наиболее эффективным способом очистки поверхности является ионное травление ускоренными потоками газовой плазмы. Диапазон энергий потоков газовой плазмы может изменяться в интервале от 100 до 1000 эВ. В зависимости от энергии потоков изменяется их эффективность при осуществлении технологических воздействий на обрабатываемую поверхность. Чтобы в процессе ионного травления формировались наименьшие поверхностные дефекты, необходима оптимизация энергетических характеристик ускоренных потоков газовой плазмы, так как избыток энергии может способствовать растраву поверхности. Ускоренный поток газовой плазмы реа-

лизуется генератором газовой плазмы, в качестве которых применяют различные источники, обеспечивающие равномерное распределение ионного потока в рабочем объеме камеры, например тлеющий разряд, несамостоятельный газовой разряд, низковольтные и высоковольтные источники газовой плазмы. Во время ионной очистки не допускается образование дуговых разрядов на обрабатываемых поверхностях.

4.2. Формирование свойств поверхности под воздействием газовой плазмы

Очистка поверхности металла от оксидных слоев и технологических загрязнений является обратным процессом по отношению к его образованию и требует определенных энергетических затрат.

В случае наличия процессов физической адсорбции и хемосорбции для разрушения этих связей необходима энергия 0,25 и 10 эВ. Для разрушения других энергий связи – ионных, ковалентных и металлических – требуются значительные энергии – свыше 100–200 эВ.

Очистка поверхности с помощью низковольтного источника газовой плазмы «Плагус» осуществляется путем бомбардировки обрабатываемой поверхности потоком газовой плазмы аргона с энергией 200 эВ, при которой ионы аргона разбивают оксидную пленку с адсорбированными загрязнениями, благодаря чему происходит очистка поверхности [6].

Эффективность процесса очистки поверхности зависит от марки материала подложки, степени ее предварительного загрязнения, вида предшествующей обработки и особенно от шероховатости поверхности (рис. 4.5).

Так, у титановых сплавов оксидная пленка очень чувствительна к всевозможным видам загрязнений; в частности, у сплава ВТ6 исходный приведенный поверхностный потенциал $V_п$ может меняться от –150 до –1000 мВ. Такой широкий диапазон изменения $V_п$ затрудняет процесс очистки, так как в местах с высоким исходным значением $V_п$ после ионной бомбардировки аргоном $V_п$ = 200 мВ, а с низким исходным значением

потенциал $V_п$ остался отрицательным и равным −200 мВ (рис. 4.6 и 4.7).

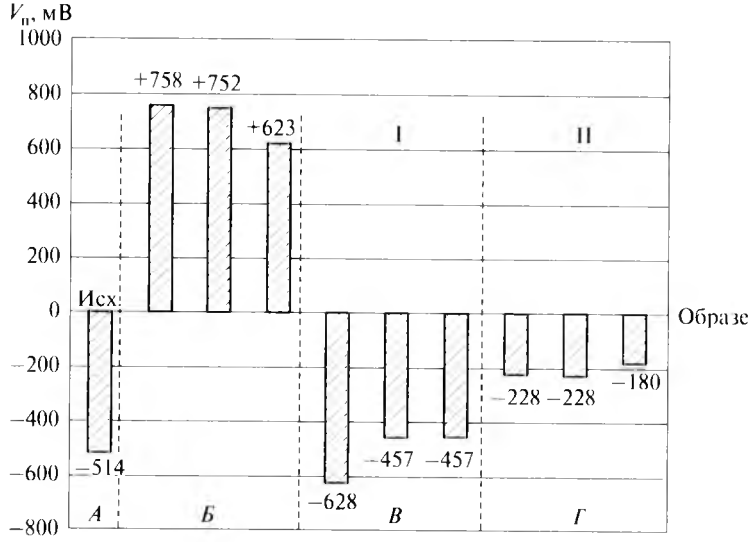


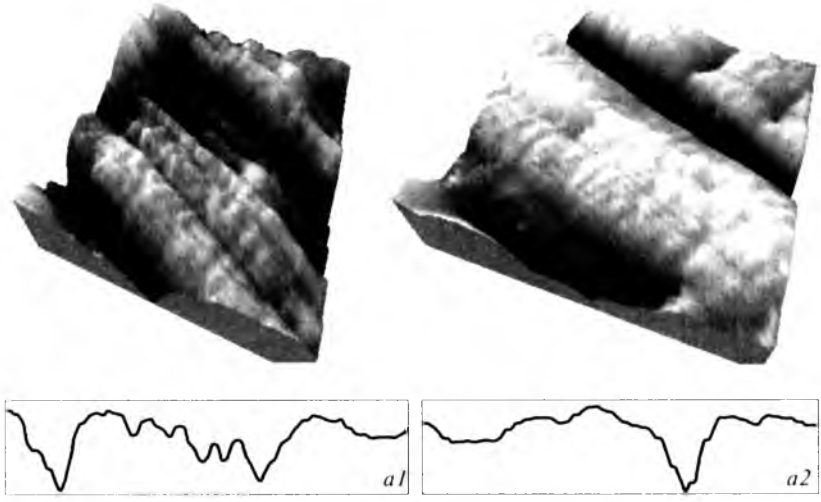
Рис. 4.5. Изменение приведенного поверхностного потенциала сплава ВТ6 после ионного травления плазмой Ar (энергия 200 эВ) при разных состояниях исходной поверхности:

I – исходное значение; *II* – после воздействия ионного травления; *А* – исходное состояние; *Б* – вакуумный отжиг; *В* – пескоструйная обработка; *Г* – окончательное ионное травление

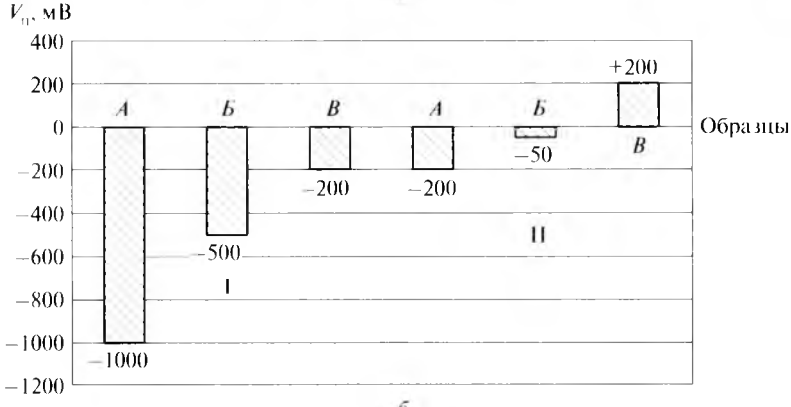
У листовых образцов из титановых сплавов в процессе прокатки на поверхности могут находиться остатки газонасыщенного слоя, так как он формируется не фронтально по объему зерна, а локально (языками) по границам зерен и в отдельных случаях по объему, особенно у высоколегированных и (α+β)-титановых сплавов. У образцов сплавов ВТ6 наблюдается значительный разброс исходных значений поверхностного потенциала $V_п$.

После процесса ионного травления плазмой аргона в течение 20 мин происходит очистка значительной части поверхности (рис. 4.8).

Если кроме оксидной пленки структура поверхности включает твердый раствор кислорода, потенциал $V_п$ изменяется незначительно и для полного удаления газонасыщенного



а



б

Рис. 4.6. Изменение топограммы поверхности (*а*) и поверхностного потенциала (*б*) образцов из сплава ВТ1-0 после ионного травления плазмой Ar с различным исходным состоянием поверхности:

I – исходное значение; *II* – после воздействия ионного травления; *А* – оксид + полировальная паста; *Б* – оксид + адсорбированный слой; *В* – оксид (энергия ионного потока 200 эВ); *а1*, *а2* – травление газовой плазмой аргона с энергией 200 эВ, 8 мин; *а1* – скан 5,3×5,3 мкм; *а2* – скан 5,3×5,3 мкм

слоя и оксидной пленки необходимо увеличить либо время ионной бомбардировки, либо энергию ионного потока до

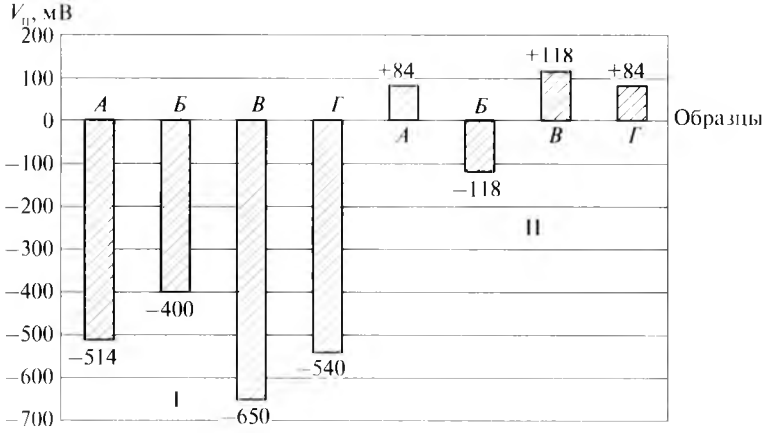


Рис. 4.7. Изменение приведенного поверхностного потенциала образцов из сплава ВТ6 после ионного травления плазмой Ar (энергия 200 эВ) с различным исходным состоянием поверхности:

I – исходное значение; *II* – после воздействия ионного травления; *А* – исходное состояние; *Б* – матирование; *В* – полировка; *Г* – шлифовка

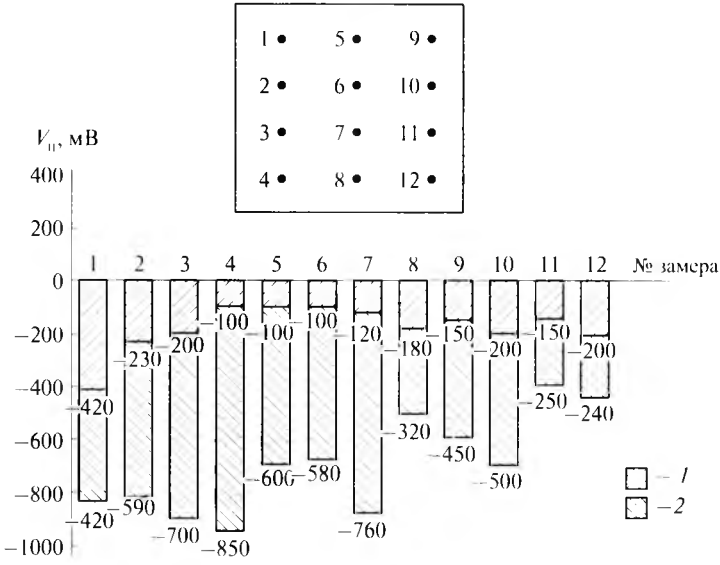


Рис. 4.8. Изменение приведенного поверхностного потенциала сплава ВТ6 после ионного травления газовой плазмой Ar (время 20 мин):

1 – исходное состояние; *2* – ионное травление

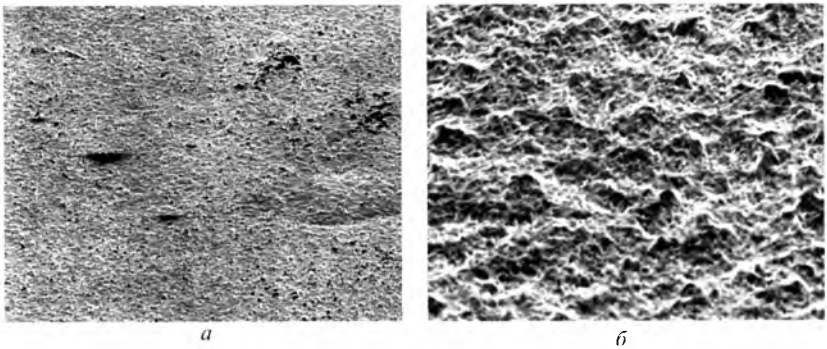


Рис. 4.9. Структура поверхности сплава ВТ6 после ионного травления:
а – с энергией 400–500 эВ, увеличение × 300; *б* – с энергией 500–600 эВ, увеличение × 2500

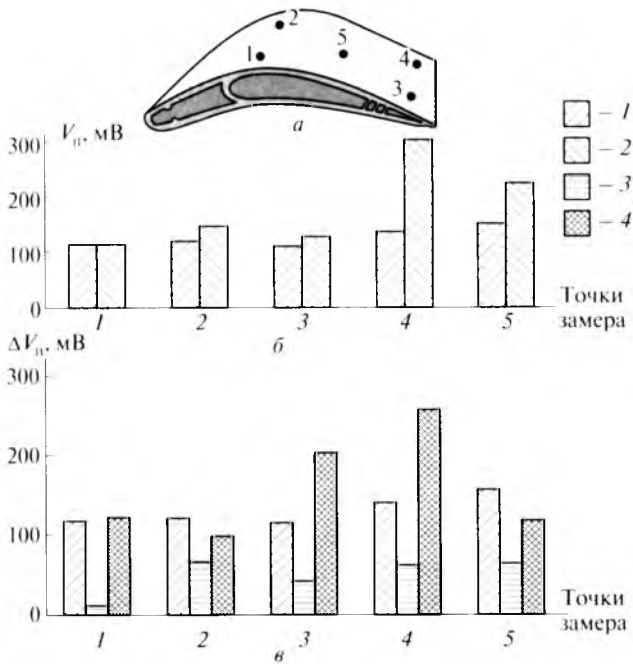


Рис. 4.10. Изменение приведенного поверхностного потенциала $V_п$ лопатки турбины из сплава ЖС26У в точках замера (*а*) в зависимости от состояния поверхности (*б*) и от воздействия на поверхность (*в*):

1 – исходное состояние лопатки после литья; *2* – исходное состояние шлифованной лопатки; *3* – зажирение лопаток после литья; *4* – обезжиривание лопаток после литья

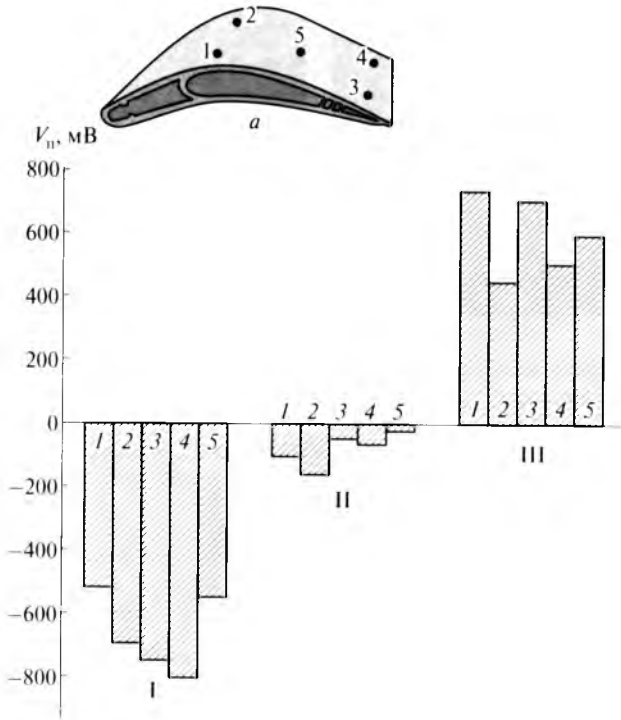


Рис. 4.11. Изменение поверхностного потенциала в точках замера (*а*) после различных видов технологического воздействия (*б*): *I* – очистка шкуркой № 0; *II* – ионная очистка «Плагус»; *III* – ионное травление (T = 350 °С)

500–600 эВ. Однако при этих энергиях происходит ионное травление не только оксида, но и самой поверхности металла, что обусловливает изменение шероховатости поверхности (рис. 4.9). При увеличении × 2500 отчетливо виден растравленный рельеф поверхности. Такая очистка приводит к удалению газонасыщенного слоя, понижению поверхностной твердости и улучшению ее обрабатываемости при последующей лезвийной обработке.

Для никелевого жаропрочного сплава ЖС26У потенциал в исходном состоянии (литая лопатка) составил 100–150 мВ, а шлифованной 200–300 мВ (рис. 4.10).

При абразивной обработке (шкуркой № 0) поверхности жаропрочного сплава формируется поверхностная структура с от-

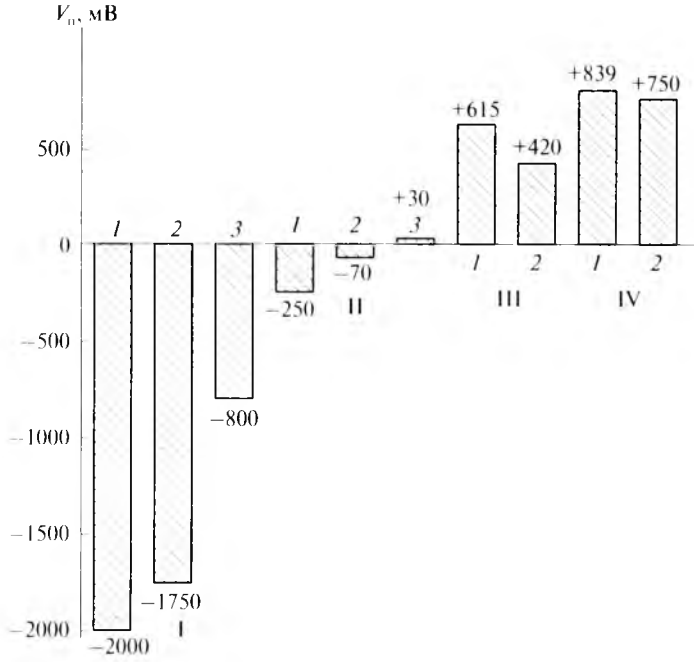


Рис. 4.12. Изменение приведенного поверхностного потенциала $V_п$ сплава ВТ6 после различных видов технологического воздействия:

I – обработка шкуркой (№ 0): *1* – τ = 0; *2* – τ = 10 мин; *3* – τ = 30 мин; *II* – ионное травление (Ar, τ = 5 мин): *1* – *U* = 0; *2* – *U* = 100 В; *3* – *U* = 240 В; *III* – ионная бомбардировка плазмой аргона τ = 5 мин ($p = 2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.; *U* = 550 В; *T* = 600 °С; нагрев 3 мин); *IV* – активирующий нагрев в среде аргона (τ = 10 мин; *T* = 550 °С)

рицательным поверхностным потенциалом −800 мВ. В процессе ионного травления газовой плазмой аргона $V_п$ изменяется до отрицательного значения −50...−80 мВ, а при ионном травлении с активирующим нагревом электронами из плазмы аргона $V_п$ возрастает до +500 мВ, при этом температура поверхности не превышает 350 °С (рис. 4.11). Таким образом, нагрев поверхности в процессе ионного травления увеличивает его эффективность. Аналогичная картина наблюдается для сплава ВТ6 (рис. 4.12).

Если ионное травление поверхности сплава ВТ6 осуществляется потоком газовой плазмы с энергией ионов 200 эВ, то поверхности сплавов ВТ22 и ВТ23 требуют увеличения энергии

потока газовой плазмы до 300–350 эВ. Однако при этом необходимо учитывать объемно-структурное состояние материала, его исходную твердость. Так, если в качестве подложки применяются алюминиевые сплавы, энергии потока газовой плазмы 200 эВ достаточно для полного удаления поверхностной оксидной пленки, несмотря на ее высокую плотность и бездефектность. При наличии Fe в основе сталей формируются оксиды с дефектной кристаллической структурой и для их удаления в процессе ионного травления также требуется поток газовой плазмы аргона с энергией 200 эВ.

4.3. Формирование свойств поверхности под воздействием металлической плазмы

Как показано выше, при активирующем нагреве электронами из плазмы аргона происходят нагрев подложки, ионное травление и удаление оставшихся оксидов, что вызывает существенный рост поверхностного потенциала и поэтому является наиболее эффективным способом очистки и активации поверхности деталей. Однако стандартные технологии ВИП-обработки не предусматривают данного вида технологического воздействия в процессе поверхностной обработки, так как традиционно применяемое оборудование не позволяет их осуществлять. В связи с этим целесообразно оценить влияние на процесс активации поверхности таких стандартных методов окончательной очистки и активации поверхности, как обработка поверхности в тлеющем разряде и удаление с поверхности остатков оксидов с помощью ионной бомбардировки активной плазмой металла.

При обработке в тлеющем разряде плоских образцов из стали 30ХГСА после воздействия потока газовой плазмы приведенный потенциал поверхности $V_п$ существенно меняется (рис. 4.13). Если в исходном состоянии значений потенциал изменялся по длине образца в диапазоне от 280 до 440 мВ, то после воздействия плазмы тлеющего разряда диапазон изменения $V_п$ по длине составил 40–80 мВ, т.е. за счет удаления загрязнений поверхностный потенциал выравнивается по длине образца.

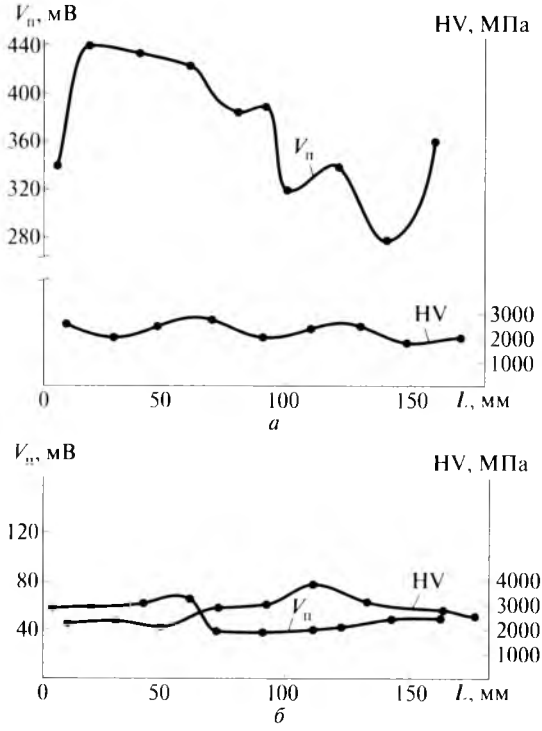


Рис. 4.13. Изменение поверхностного потенциала и микротвердости стали 30ХГСА:
а – исходное состояние;
б – после воздействия тлеющего разряда

При этом микротвердость практически не меняется, что свидетельствует о постоянстве химического состава поверхности при очистке в тлеющем разряде.

Ионная бомбардировка (ионное травление) поверхности проводится с целью удаления адсорбированных слоев. Активная плазма распыляемого катода, обладая высокой энергией (ускоряющее напряжение от –600 до –1000 В), при взаимодействии с обрабатываемой поверхностью нагревает ее до высоких температур. При этом поверхностные слои толщиной 1–60 нм в момент контакта с плазмой нагреваются до температур, превышающих 1000 °С, и верхний атомный слой с адсорбированными элементами испаряется.

Эффективность процесса очистки и активации поверхности подложки стали 12Х18Н10Т путем бомбардировки ионами металлов (циркония, титана, алюминия, меди, а также плазмой сложного состава Fe–Cr–Ni) зависит от многих факторов.

Максимальное энергетическое воздействие, как правило, наблюдается по центру катода, и характер его воздействия зависит от его элементного состава (рис. 4.13). Так, $V_п$ после ионной бомбардировки поверхности подложки ионами алюминия составляет $V_п = -800$ мВ; после обработки поверхности ионами меди $V_п = 500$ мВ; а ионами титана и циркония составляет соответственно -200 мВ и -150 мВ.

Одной из причин возможной неоднородности структуры поверхности при ионной бомбардировке является вторичное загрязнение поверхности образцов после очистки, в результате чего ее поверхностный потенциал меняется. При наличии на поверхности волокон и пыли в процессе ионной бомбардировки возникают микродуговые разряды, изменяющие структуру поверхности, – образуются прижоги в виде различных рисунков – «елочки», «мороза». При последующей конденсации покрытия на такой поверхности образуются дефекты. При этом потенциал $V_п$ меняется в зависимости от числа дефектов и их размеров.

При нагреве поверхности повышается подвижность атомов и молекул адсорбированных слоев и поверхностных атомов. Результатом этого является удаление загрязнений с поверхности, удаление и изменение структуры оксидов, а также частичное внедрение элементов плазмы в кристаллическую решетку поверхности.

В процессе ионной бомбардировки должны быть созданы условия для получения беспористой плотной структуры покрытия с высокими адгезионными свойствами, однородными по всей обрабатываемой поверхности. Степень изменения свойств поверхности в процессе ионной бомбардировки зависит от плотности плазменного потока, равномерности перемещения катодного пятна и устойчивости работы испарителя. Плотность плазменного потока на обрабатываемых поверхностях одинакова в оптимальном режиме работы испарителя, причем энергетическое воздействие плазменного потока на поверхность пропорционально его плотности.

На топограммах изменения поверхностного потенциала обрабатываемой поверхности образцов из стали при воздей-

ствии на нее плазмой элементов Al, Ti, Zr, Cu и плазмой сложного состава Fe–Cr–Ni, представленных на рис. 4.14, *а*, видно, что потенциал неравномерно распределяется по поверхности: есть зоны максимальных и минимальных значений $V_{п}$. Неравномерное воздействие плазмы на обрабатываемую поверхность, т.е. формирование центральной и периферийной зон, возможно за счет использования испарителя большего диаметра и создания «плазменного котла», где металл испаряется со всей поверхности катода, вследствие чего достигается одинаковая плотность плазмы в рабочем пространстве камеры.

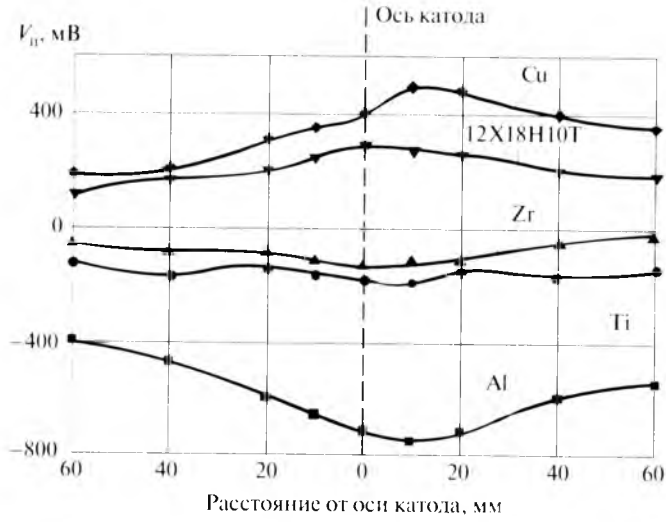


Рис. 4.14. Изменение энергетических свойств поверхности стали 12Х18Н10Т при ионной бомбардировке активной металлической плазмой Al, Ti, Zr, Cu и плазмой сложного состава Fe–Cr–Ni в зависимости от расстояния от центра испарителя

Второй способ стабилизации свойств по поверхности – оптимальное размещение деталей в рабочем объеме камеры, что требует исследования неравномерности распределения плазменных потоков в рабочем объеме конкретной вакуумной установки. Характер влияния активной плазмы на подложку зависит от элемента (рис. 4.14, *а*) и также наблюдается при воздействии плазмы катода сложного состава Fe–Cr–Ni.

Исследования фазового состава показали (рис. 4.14, *б*), что при бомбардировке активной плазмой Ti на поверхности образуются соединения TiO, при воздействии Al – соединение Al_2O_3, а при воздействии Cu – соединение Fe_3O_4.

После воздействия активных плазм Al, Ti, Zr, 12Х18Н10Т, Cu фазовый состав поверхности будет соответственно Al_2O_3, α-Ti+TiO, α-Zr+ZrO, Fe_2O_3, Fe_3O_4.

Различие в эффектах воздействия различных плазм можно объяснить тем, что Ti и Al, будучи чрезвычайно активными по отношению к кислороду, забирают его из вакуума ($3 \cdot 10^{-3}$ Па) и на поверхности происходит плазмохимическая реакция с образованием оксидов. Если у оксида алюминия Al_2O_3 плотная структура, то у монооксида титана TiO дефектная структура, причем ионы Ti за счет большей энергии сильнее искажают исходную поверхность, особенно в переходных местах, где имеются острые кромки.

Плазма Cu, имеющая высокие энергии, передает ее подложке из стали, которая сильно разогревается, вследствие чего происходит окисление подложки, а ионы Cu распыляются.

Толщина оксида Fe_3O_4 в зависимости от энергии плазменного потока Cu меняется от 10 до 100 нм, что может привести к дефектности покрытия.

При ионной бомбардировке воздействие активной плазмы на поверхность деталей сопровождается не только разогревом поверхности и удалением оксидов, но и взаимодействием ионов плазмы с подложкой [5, 32, 37]. При этом в поверхностном слое подложки происходит диффузия атомов элементов плазмы в глубь обрабатываемого материала. В случае применения ионов титана глубина диффузионного слоя составила 30 нм, а применение ионов алюминия привело к образованию диффузионного слоя глубиной 40–50 нм (рис. 4.15).

Таким образом, процесс ионной бомбардировки состоит из нагрева поверхности, ионного травления, изменения фазового состава поверхности и диффузионного модифицирования свойств [21, 35]. Снижение опорного напряжения от 1000 до 700 В приводит к уменьшению потенциала $V_п$ в 2 раза и составляет 200 мВ, а разброс поверхностного потенциала уменьшается с 25 до 10 %.

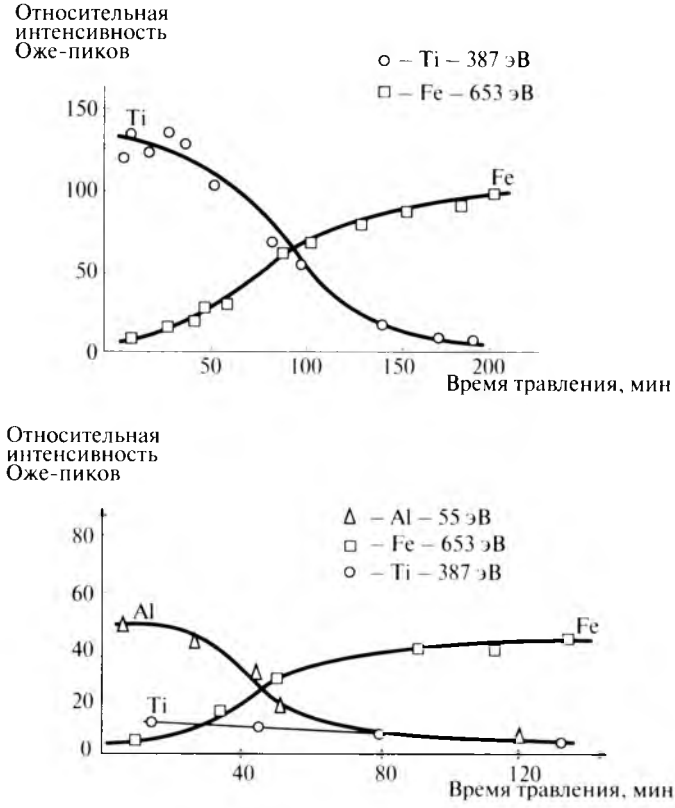


Рис. 4.15. Распределение атомов элементов плазмы в поверхностном слое образцов из стали 12Х18Н10Т при ионной бомбардировке (τ = 5 мин): *а* – воздействие плазмы титана; *б* – воздействие плазмы алюминия

4.4. Формирование свойств оксидных слоев при активирующем нагреве газовой плазмой

Полнота удаления оксидов зависит от энергии воздействия газовой плазмы, а также от температуры процесса очистки, которая характеризует стабильность оксидов. Оптимальная температура процесса удаления оксида может быть ус-

тановлена по результатам исследования изменения приведенного поверхностного потенциала $V_п$ оксидов, образующихся на различных подложках при ее нагреве. Как правило, оксиды представляют собой плотные соединения с высокими диэлектрическими свойствами, что затрудняет формирование бездефектных покрытий с высокой адгезией. Если в процессе ионной очистки удалить существующие на исходной поверхности оксиды, появятся необходимые условия для реализации адгезионной связи металл–покрытие на уровне когезионной.

При нагреве приведенный поверхностный потенциал $V_п$ оксидов различных сплавов существенно изменяется. Например, при нагреве титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 до 100 °С $V_п$ изменяется на –100 мВ, что обусловлено ростом толщины естественной оксидной пленки вследствие диффузии кислорода через оксид на поверхность границы металл–оксид (рис. 4.16). Дальнейшее повышение температуры нагрева приводит к увеличению $V_п$, что обусловливает возрастание дефектности оксидной пленки и изменение механизма ее образования, в котором наблюдается диффузия титана через оксид на поверхность создаваемого композита титан–оксид. Максимальное значение поверхностного потенциала $V_п$ = 100 мВ наблюдается при температуре нагрева до 400 °С, что указывает на максимальную дефектность оксида при этой температуре (для других исследованных сплавов).

Для оценки реального поведения металла в условиях окисления необходимо иметь конкретные данные о скорости процесса и влияния на нее различных внутренних и внешних факторов [11].

В соответствии с ионно-электронной теорией окисления Вагнера в оксидной пленке протекает встречная диффузия ионов металла и кислорода. Так как оксиды имеют не точный стехиометрический состав, а характеризуются некоторым избытком или недостатком ионов, то в структуре оксидов содержатся ионы либо в междоузлиях решетки, либо в незанятых ионами узлах – дырках. Каждому ионному дефекту решетки соответствуют электронные дефекты, так что в решетке присутствуют катионы с повышенной и пониженной валентностью по срав-

нению с обычной, а в междоузлиях решетки – избыточные электроны.

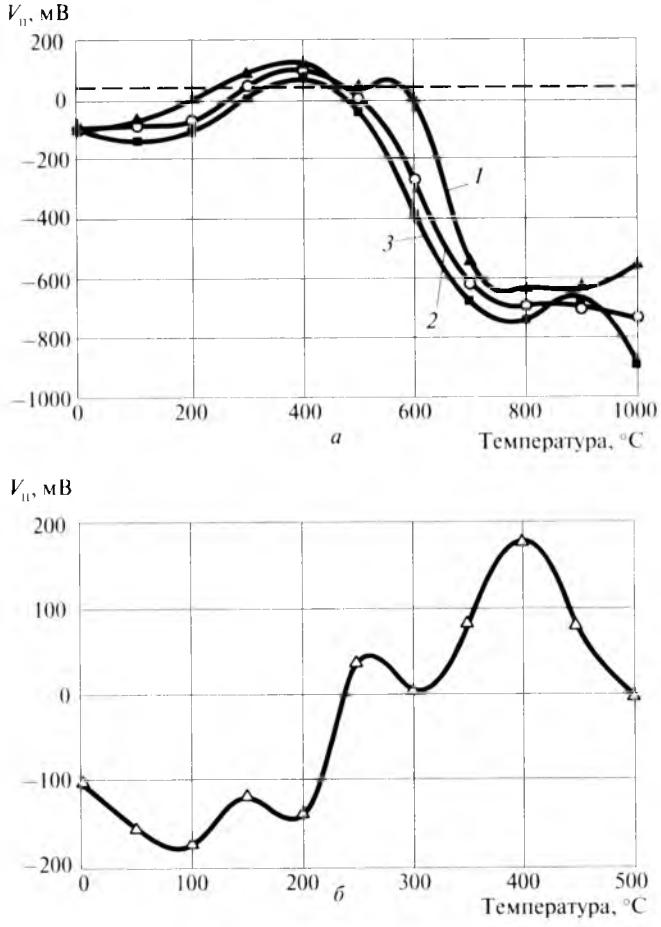


Рис. 4.16. Зависимость приведенного поверхностного потенциала образцов: *а* – из титанового сплава ВТ6 от температуры нагрева и времени выдержки; *б* – из титанового сплава ВТ23 от температуры нагрева (время выдержки при каждой температуре нагрева 30 мин); *1* – 120 мин; *2* – 60 мин; *3* – 30 мин

Согласно теории Вагнера, при постоянном давлении кислорода произведение концентраций дефектов обоих типов постоянно и к ним применим закон действующих масс. В ок-

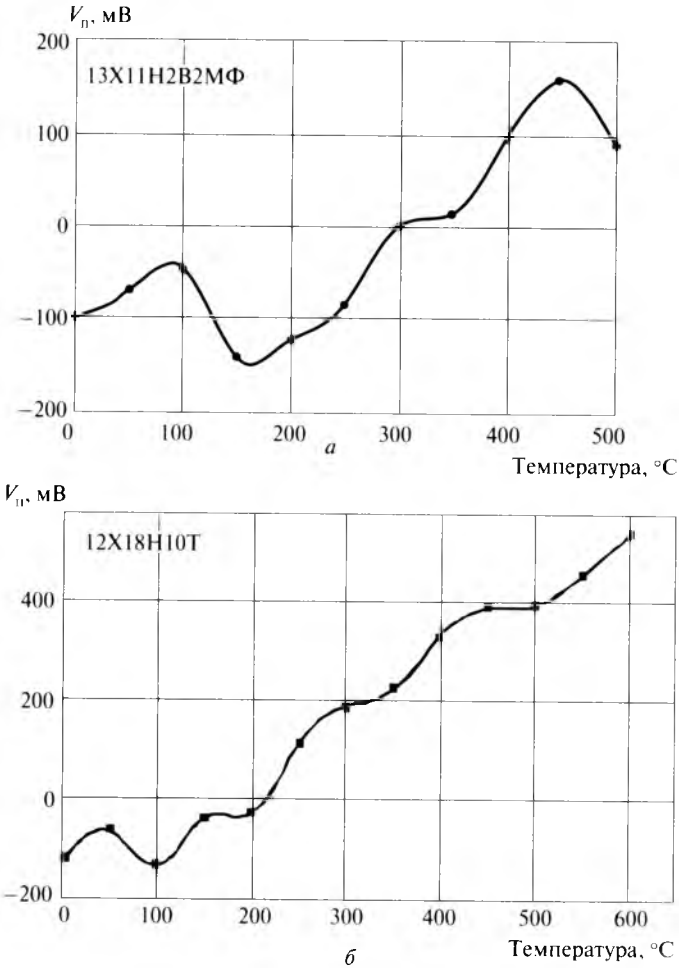


Рис. 4.17. Зависимость приведенного поверхностного потенциала образцов из стали от температуры нагрева (время выдержки τ = 30 мин)

сидной пленке существует градиент концентрации дырок по толщине пленки вследствие неравномерного распределения вакантных мест. В результате этого возникает направленная диффузия ионов через оксидную пленку, причем в зависимости от типа дефектов диффундируют либо анионы кислорода, либо катионы металла. Для сохранения электрической ней-

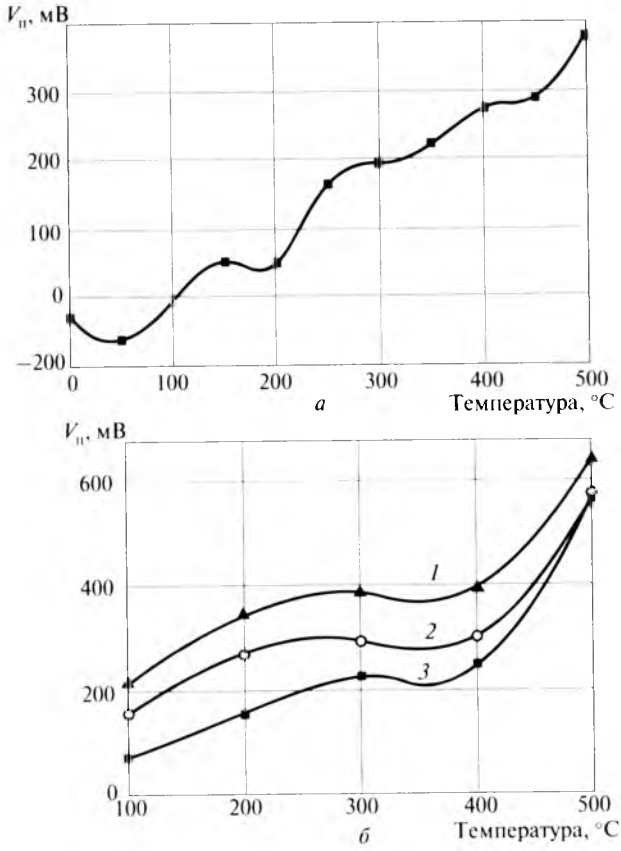


Рис. 4.18. Зависимость приведенного поверхностного потенциала сплава 30ХГСА от температуры нагрева:

а – на воздухе (время выдержки τ = 30 мин); *б* – в вакууме ($P = 3 \cdot 10^{-3}$ Па): *1* – 5 мин; *2* – 10 мин; *3* – 30 мин

тральности оксида диффузия ионов сопровождается диффузией электронов, поэтому Вагнер в зависимости от температуры нагрева рассматривает оксидную пленку как гальванический элемент, в котором оксидная пленка служит одновременно и электролитом, и внешней цепью.

Скорость окисления металла определяется скоростью диффузии катионов (или анионов) через оксидную пленку, которая в свою очередь пропорциональна концентрации соответст-

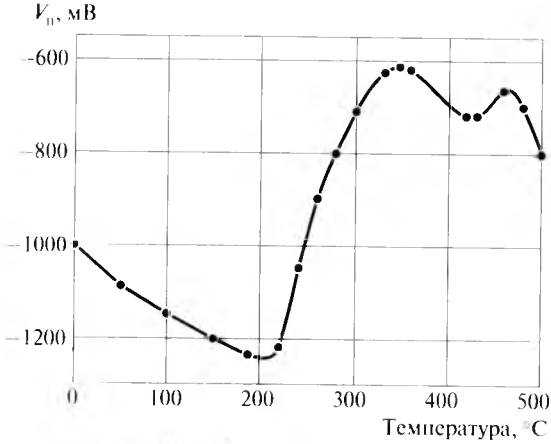


Рис. 4.19. Зависимость поверхностного потенциала сплава Д16 от температуры нагрева на воздухе (время выдержки τ = 30 мин)

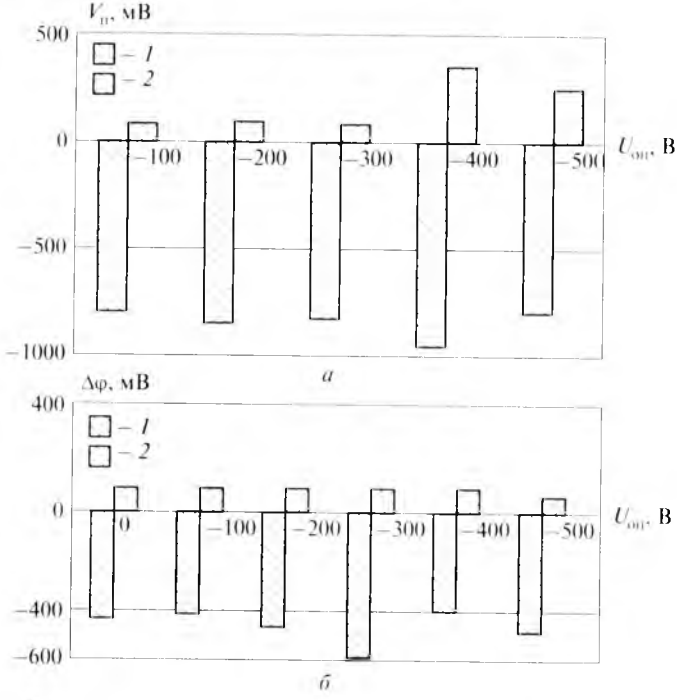


Рис. 4.20. Зависимость приведенного поверхностного потенциала от ускоряющего напряжения для стали:

а – 30ХГСА без подогрева; *б* – с предварительным подогревом 300 °С; *1* – исходное состояние; *2* – после ионной очистки

вующих дефектов решетки. Для снижения скорости окисления металла необходимо уменьшить число дефектов. Это может быть достигнуто введением в решетку оксида катионов с иной, чем у металла оксида, валентностью. Если образуются оксиды с избытком атомов металла, то для легирования целесообразно использовать металл с большей валентностью, и наоборот. Оксид легирующего элемента должен быть растворим в оксиде основного металла.

Для сталей максимальное значение $V_п$ оксида, равное +150 мВ, наблюдается в интервале температур 300–400 °С (рис. 4.17).

При нагреве в вакууме (10^{-3} Па) при недостатке кислорода дефектность оксида возрастает, что благоприятно для образования дефектной зоны оксида на границе раздела металл–покрытие (рис. 4.18).

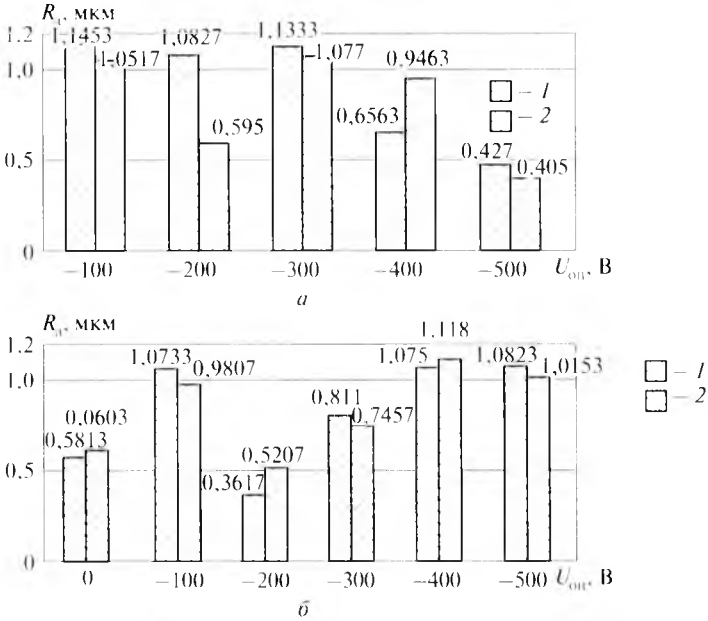


Рис. 4.21. Зависимость шероховатости стали марки 30ХГСА от опорного напряжения:

а – без подогрева; *б* – с предварительным подогревом 300 °С; *1* – исходное состояние; *2* – после ионной очистки

Для алюминиевого сплава Д16 максимальная дефектность оксида находится в интервале температур 350–450 °С (рис. 4.19, *б*) и при нагреве активирующей газовой плазмой свойства оксидного барьерного слоя изменяются, что способствует повышению эффективности процесса удаления оксидных и адсорбированных слоев.

Применение предварительного нагрева существенно повышает эффективность удаления оксидов с обрабатываемой поверхности (рис. 4.20, 4.21, табл. 4.1).

Таблица 4.1. Приведенный поверхностный потенциал конструкционных материалов после ионного травления газовым потоком Ar с энергией 200 эВ (в числителе приводится $V_п$ исходной поверхности, в знаменателе – поверхности после ионного травления)

Материал	Приведенный поверхностный потенциал $V_п$, мВ		
	Оксид	Оксид + адсорбирование	Оксид + полирование
30ХГСА	–50/+100	–200/+100	–800/+10
40Х	–30/+150	–150/120	–600/+50
12Х18Н10Т	–300/+100	–450/+80	–400/+20
13Х11Н2В2МФ	–200/+150	–350/+100	–450/+40
Р6М5	–400/+50	–500/+80	–400/+20
ВТ1-0	–200/+200	–500/–50	–1000/–200
ВТ6	–150/+100	–450/–100	–800/–30
0ВТ22	–250/–70	–500/–100	–700/–100
ВТ23	–200/–60	–400/–50	–750/–80
Д16Т	–800/–500	–1000/–450	–1500/–480

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Опишите строение поверхностного слоя металлических материалов.
2. Как осуществляется контроль энергетического состояния поверхностного слоя?

3. Зачем вводится приведенный поверхностный потенциал?
4. Как состояние поверхности влияет на величину приведенного поверхностного потенциала?
5. Как изменяются свойства поверхностного слоя при ионном травлении газовой плазмой аргона? При воздействии потока металлической плазмы?
6. Как изменяются свойства оксидных слоев при активирующем нагреве плазмой аргона?

ГЛАВА 5 ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЭТАПОВ

5.1. Технологические этапы очистки и активации поверхности

Важнейшими параметрами источника газовой плазмы для подготовки поверхности на технологических этапах очистки и активации являются плотность потока плазмы и кинетическая энергия ионов. Зависимость коэффициента распыления поверхности материалов от энергии падающих на нее частиц приведена схематично на рис. 5.1 [16]. Коэффициент распыления δ характеризует число эмитируемых распыленных атомов на один упавший ион. В области *I* распыление отсутствует; область *II* – окрестность порога распыления, где $\varepsilon^* \approx 10-30$ эВ; в области *III* коэффициент δ с высокой степенью точности растет линейно при характерных значениях $\varepsilon_1 \approx 30-50$ эВ, $\varepsilon_2 \approx 500$ эВ, далее рост δ замедляется. Таким образом, можно считать оптимальным диапазон энергии плазменного потока для очистки ионным распылением 100–1000 эВ.

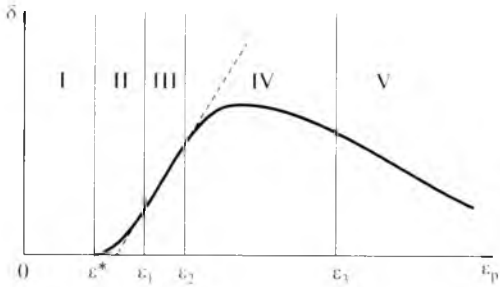


Рис. 5.1. Зависимость коэффициента распыления поверхности материалов от энергии падающих частиц

Кроме того, скорость очистки зависит от вида подвергаемого обработке материала, плотности ионного тока, угла падения

ионов на обрабатываемую поверхность и расстояния между плазменным источником и подложкой (рис. 5.2) [18].

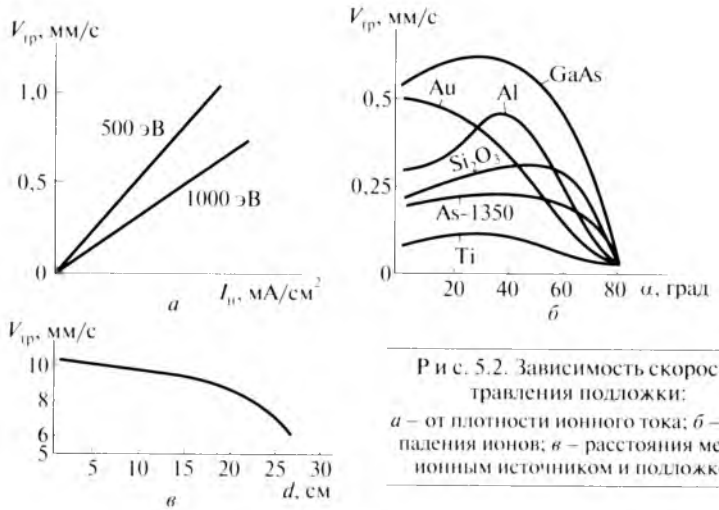


Рис. 5.2. Зависимость скорости травления подложки:
а – от плотности ионного тока; *б* – угла падения ионов; *в* – расстояния между ионным источником и подложкой

В настоящее время наибольший опыт в использовании ионно-плазменных источников для целей очистки и травления материалов накоплен в микроэлектронике.

Известны многочисленные конструкции плазменных ускорителей, предназначенных для работы на газообразных рабочих телах [36]. Для технологических целей наиболее пригодны ускорители с азимутальным дрейфом электронов (рис. 5.3) [8]. Здесь разгон плазмы осуществляется за счет электромагнитной силы, обусловленной взаимодействием холловского тока с внешним магнитным полем. В типичных условиях для ускорителей этого типа ускорение носит бездиссипативный характер, что связано с существованием в плазме самосогласованного электрического поля. Эти ускорители обладают рядом таких важных достоинств, как высокая плотность ионного тока, возможность регулирования параметров плазмы в широких пределах, универсальность по рабочему телу и возможность управления потоком ионов с помощью магнитного поля. Типичный ускоритель с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения [13] состоит из ускорительного канала, магнитной системы, формирующей радиальное магнитное поле,

анода-газораспределителя и катода-компенсатора. Источник на базе УЗДП позволяет обрабатывать достаточно большие площади при небольших размерах источника и его высокой производительности [13, 17, 50].

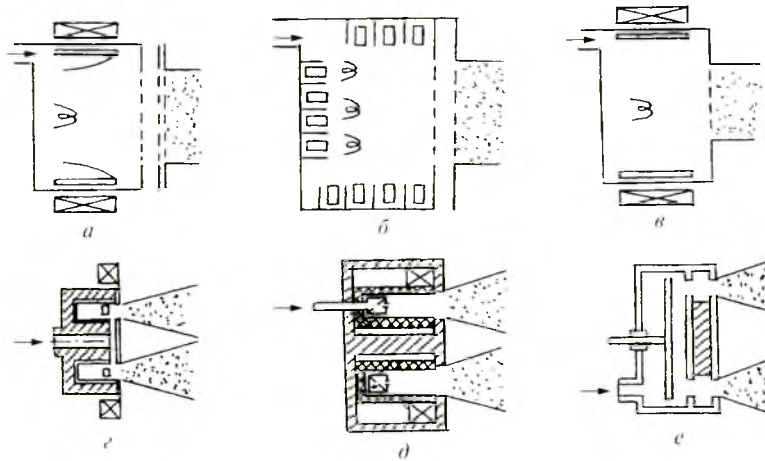


Рис. 5.3. Схемы плазменных источников:

а, б, в – источник Кауфмана; *г* – ускоритель с анодным слоем; *д* – ускоритель с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения; *е* – источник на базе магнетронного разряда

В этих ускорителях в идеале движение ионов можно считать практически прямолинейным и пренебречь действием на них магнитного поля. В то же время электроны сильно замагничены и дрейфуют в скрещенных E и H-полях вдоль эквипотенциальных поверхностей по азимуту, а ионы устремляются в направлении вектора напряженности электрического поля $\vec{E}$ со скоростью

$$V = c\frac{\vec{E}\vec{H}}{H^2}.$$

Таким образом, внутри ускорительного канала образуется облако горячих вращающихся электронов. Нейтральные атомы, выходя из отверстий в аноде, попадают в это облако и ионизируются. Кинетическая энергия ускоренных ионов $MV_i^2/2$ определяется пройденной разностью потенциалов:

$$MV_i^2 / 2 = e(U_{ст} - U_к),$$

где e — заряд электрона; $U_{ст}$ — потенциал пространства в точке старта иона; $U_к$ — потенциал катода.

В рассматриваемом ускорителе ионы ускоряются электростатическим полем, как и в электростатических ионных ускорителях, но на протяжении всего канала положительный объемный заряд ионов компенсируется электронами, дрейфующими по азимуту, а объемный заряд пучка ионов, вышедших из ускорителя, компенсируется электронами катода-компенсатора, который, кроме того, восполняет потери электронов в канале ускорителя.

В состав блока очистки входят блок ускорителя, кожух, система подачи и регулирования рабочего тела, система электропитания и поджига разряда.

Использование данного ускорителя в качестве источника ускоренного потока газовой плазмы аргона и созданного на его базе ионного источника «Плагус» позволило разработать метод очистки и активации поверхности при вакуумной ионно-плазменной обработке.

Воздействие потоков газовой плазмы на этапе очистки и активации поверхности при вакуумной ионно-плазменной обработке формирует один из основных технологических этапов создания модифицированных поверхностных слоев и нанесения функциональных покрытий. Эффективность и качество осуществления этого этапа в какой-то степени гарантирует качество всего процесса ВИП-обработки при условии качественного исполнения всех последующих этапов обработки.

5.2. Технологические этапы модифицирования и нанесения покрытий

Технологические процессы вакуумного ионно-плазменного формирования поверхностных модифицированных слоев и нанесения покрытий осуществляются путем воздействия на обрабатываемую поверхность ионов газовой и металлической плазмы различных составов и энергий.

Технологический процесс модифицирования поверхности включает следующие этапы:

- очистка и активация поверхности;
- нагрев обрабатываемой поверхности до заданного диапазона температур;
- диффузионное насыщение поверхности газовой или металлической плазмой.

Технологический процесс нанесения покрытий включает в себя этапы: *1*) очистки и активации поверхности; *2*) нагрева обрабатываемой поверхности до заданной температуры; *3*) конденсации покрытия.

Первый этап – очистки и активации поверхности – наиболее значимый. Это обусловлено прежде всего тем, что от эффективности очистки исходной поверхности зависят такие свойства покрытия, как дефектность, пористость, адгезия, скорость диффузионных процессов и равномерность их осуществления по поверхности. При наличии на поверхности загрязнений и оксидов в локальных зонах образуются структурные дефекты как в диффузионных процессах, так и при формировании покрытий. Только полное удаление оксидных слоев и загрязнений позволяет получать бездефектные покрытия и диффузионные слои.

Об эффективности процессов очистки и активации поверхности можно судить по значению приведенного поверхностного потенциала. Как известно, все конструкционные металлические материалы, применяемые в авиастроении, имеют исходный поверхностный потенциал $V_п$ с отрицательным знаком, что указывает на наличие загрязнений, адсорбционных слоев и оксидов. По мере удаления загрязнений поверхностный потенциал растет и приближается к потенциалу оксида. У всех металлов потенциал оксида имеет разное значение. Так, титановые сплавы в зависимости от наличия на поверхности простого оксида или сложнолегированного имеют приведенный поверхностный потенциал от –60 до –200 мВ; у алюминиевых сплавов приведенный поверхностный потенциал от –1000 до –1500 мВ; у сталей в зависимости от легирования от –50 до –400 мВ.

При удалении оксидов методом ионной бомбардировки с поверхности металлов формируется положительный поверх-

ностный потенциал, причем большее значение поверхностного потенциала соответствует более полному удалению оксидов с поверхности. Активность поверхности растет с уменьшением толщины оксидного слоя. Однако при полном удалении оксидного слоя начинается ионное травление основного металла, которое сопровождается формированием дефектного слоя, что негативно влияет на процесс нанесения коррозионностойких покрытий. Поэтому оптимизация технологического этапа очистки и активации поверхности является важнейшим фактором формирования качественных коррозионно-износостойких покрытий и модифицированных слоев.

Оценочной величиной эффективности данного этапа может быть приведенный поверхностный потенциал $V_п$. Зная потенциал чистой ювенильной поверхности и потенциал после проведения этапа очистки и активации, можно судить об эффективности ионной обработки поверхности по разности этих потенциалов.

Второй этап технологического процесса модифицирования и нанесения покрытия заключается в нагреве поверхности до заданного диапазона температур. Нагрев поверхности изделий сопровождается повышением поверхностной энергии. При ВИП-обработке эффективный разогрев может осуществляться как за счет бомбардировки поверхности электронным потоком, так и ионным потоком газовой или металлической плазмы. Кинетическая энергия соударения частиц переходит в тепловую энергию, эффективность которой зависит от первичной энергии частиц, ускоряющего напряжения и времени воздействия.

С повышением температуры нагрева в остаточном вакууме ($3 \cdot 10^{-3}$ Па) активность поверхности возрастает. Однако с ростом температуры поверхности повышается активность остаточного кислорода в объеме вакуумной камеры, что увеличивает вероятность образования вторичных оксидов на обрабатываемой поверхности. Это ухудшает свойства поверхности и может отрицательно повлиять на формирование диффузионных и конденсированных слоев. Так как образование данных соединений приводит к уменьшению приведенного поверхностного потенциала, то по интенсивности уменьшения потенциала можно судить о толщине оксида.

Третий этап – диффузионное насыщение и конденсация, осуществляемые при воздействии на поверхность ионов газовых и металлических потоков более низких энергий. Об образовании диффузионных слоев и конденсата также можно судить по значению приведенного поверхностного потенциала, так как каждому химическому образованию, формируемому на поверхности, соответствует определенный потенциал, который может изменяться в пределах изменения дефектности в его структурном образовании. Построив корреляционную зависимость потенциала от дефектности структуры, можно оценить качество формируемого покрытия и диффузионного слоя.

Таким образом, приведенный поверхностный потенциал может служить оценочной характеристикой эффективности технологических этапов процессов модифицирования и нанесения покрытий.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Опишите принцип действия источников газовой плазмы.
2. Как работает источник газовой плазмы «Плагус»?
3. Раскройте роль ионной очистки и активации поверхности в процессах осаждения покрытий.
4. Как оценивается качество процессов модифицирования и нанесения покрытий?

ГЛАВА 6 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

6.1. Модифицирование поверхностных слоев конструкционных металлических материалов

В процессах ВИП-обработки требуется обеспечить формирование структурных композиций поверхностного слоя, необходимых для создания на деталях и изделиях из конструкционных металлических материалов заданного уровня функциональных эксплуатационных свойств, связанных с обеспечением работоспособности в условиях воздействия внешних нагрузок и агрессивных сред.

В связи с этим основной задачей применения процессов модифицирования поверхности и нанесения покрытий при ВИП-обработке является обеспечение воспроизводимости заданного структурного состояния поверхностного слоя, формируемого при технологических воздействиях на различных этапах. Это обусловлено тем, что современные методы ВИП-обработки, воздействуя на деталь высокоэнергетическими потоками частиц газовой и металлической плазмы, позволяют изменять исходную поверхностную структуру или создавать принципиально новую, не свойственную материалу подложки, чтобы обеспечить заданный комплекс свойств. Результаты таких структурных поверхностных изменений зависят от таких трудноконтролируемых параметров, как химический, фазовый состав, структурное состояние материала подложки, энергетические характеристики потоков газовой и металлической плазмы. Вопросы воспроизводимости и качества формируемых поверхностных структур и свойств особенно актуальны для процессов нанесения покрытий и модифицирования, ко-

гда в результате воздействия потоков плазмы происходят плазмохимические поверхностные реакции, в которых для формирования фаз внедрения переменного состава требуется четко соблюдать соотношения компонентов этих реакций.

Выбор оптимальной технологии модифицирования поверхности и метода ее реализации определяется требованиями, предъявляемыми к материалам исходя из условий их эксплуатации. Процесс модифицирования при ВИП-обработке может осуществляться как газовой, так и металлической плазмой, при этом энергия ионных потоков может меняться в широком диапазоне. Например, процесс ионного азотирования может осуществляться при низких энергиях ионов (300–500 эВ). Отметим, что еще одним существенным преимуществом ионного азотирования является возможность получения контролируемого распределения твердости и модулей упругости в поверхностных слоях за счет изменения температуры, концентрации реакционного газа, давления газовой смеси, а также степени активации подложки, создаваемой при ионной очистке поверхности. Такое сочетание поверхностных свойств особенно важно формировать с целью повышения триботехнических свойств поверхности титановых сплавов. Сложность этой задачи заключается в том, что жесткие условия эксплуатации триботехнических пар требуют сочетания высоких усталостных свойств по всему сечению с упрочнением поверхностного слоя на глубину не менее 50 мкм.

В процессах модифицирования поверхности титановых сплавов требуется обеспечить воспроизводимость результатов технологических воздействий при ВИП-обработке, особенно для изделий сложной формы. Эта проблема связана с тем, что в современных методах модифицирования поверхности при ВИП-обработке процесс воздействия на деталь различных потоков частиц с разным уровнем энергии формирует множество трудноконтролируемых параметров, включая исходное структурное состояние обрабатываемой поверхности, химический и фазовый составы, реализуемые в процессе технологических воздействий, а также параметры потока частиц. Так, в процессе ионного азотирования на поверхности детали из титанового сплава образуется твердый раствор внедрения, формируемый азотом в решетке материала подложки, а также химические со-

единения, состав и структура которых зависят от параметров процесса. Поэтому для обеспечения воспроизводимости процессов необходимо контролировать качество и эффективность технологических воздействий, формирующих модифицированные слои на различных этапах технологического процесса [31]. Для решения этих вопросов разработаны физические и структурные методы контроля поверхностных слоев:

1) ММ 1.4.2250–2010. Оценка качества технологических воздействий потоков плазмы на этапах процессов модифицирования и нанесения покрытий при вакуумной ионно-плазменной обработке;
2) ММ 1.4.2251–2010. Оценка структурных изменений поверхностного слоя туннельной микроскопией;
3) ММ 1.4.2252–2010. Анализ элементного состава поверхностного слоя при вакуумной ионно-плазменной обработке;
4) ММ 1.4.2256–2010. Определение поверхностной микротвердости при ионном азотировании титановых сплавов с помощью анализатора энергетики;
5) ММ 1.4.2257–2010. Определение эффективности очистки конструкционных материалов с помощью анализатора состояния поверхности;
6) ТР 1.4.2201–2008. Ионная очистка и активация поверхности при вакуумной ионно-плазменной обработке низкотемпературным модулем с оптимизированными энергетическими параметрами ионного газового потока;
7) ТР 1.4.2259–2010. Ионная очистка и активация поверхности при вакуумной ионно-плазменной обработке в плазме несамостоятельного газового разряда.

Расширение области практического применения ионно-вакуумного модифицирования поверхности для изделий с низкой температурой отпуска, изделий с легкоплавкими и летучими компонентами связано с задачей создания эффективных способов очистки и активации поверхности. Решение этой задачи осуществляется с использованием таких универсальных источников очистки и активации поверхности, как:

- низковольтный источник, разработанный на основе УЗДП и обеспечивающий создание квазинейтральной аргонной

или аргоно-азотной плазмы с энергией ионов 100–300 эВ (ТР 1.4. 2201–2008);

◊ несамостоятельный газовый разряд с энергией ионов 200–600 эВ (ТР 1.4. 2259–2010).

Любой процесс модифицирования поверхности, включая ионное модифицирование, начинается с нагрева подложки до заданного интервала температур, ее очистки и активации. Это обусловлено тем, что структура поверхностного слоя имеет сложный характер и состоит из поверхностного адсорбированного слоя, содержащего адсорбированные газы, воду, неорганические и органические вещества, оксидного слоя и внутреннего пограничного слоя, включающего поверхностные дефекты, вызванные предшествующей формообразующей обработкой. Кроме того, на поверхности могут находиться технологические загрязнения органического и минерального происхождения.

После технологических воздействий на поверхность в процессе изготовления изделий происходят существенные изменения ее свойств, в том числе энергетической характеристики, измеряемой величиной приведенного поверхностного потенциала [33]. Изменение приведенного поверхностного потенциала, обусловленное наличием на поверхности загрязнений, присуще всем типам материалов. Так, отмеченные для титанового сплава ВТ6 закономерности изменения величины потенциала после различных видов поверхностной обработки, показаны на рис. 6.1. В исходном состоянии поверхностный потенциал составлял от –660 до –890 мВ, что обусловлено наличием на поверхности остатков газонасыщенного слоя. Шлифовка образцов привела к изменению структуры поверхностного слоя и соответственно к изменению поверхностного потенциала до –2000 мВ.

Активирующий электронный нагрев шлифованной поверхности из плазмы аргона до температуры 550 °С обусловливает резкое увеличение поверхностного потенциала до диапазона 510–840 мВ. При этом происходят активация поверхности и восстановление исходной структуры поверхностных слоев.

В результате бомбардировки ионами аргона с нагревом поверхности до 550–600 °С приведенный поверхностный потенциал также увеличивается до диапазона 420–610 мВ, но из-за высоких энергий ионов сильно разогревается поверхность и

возрастает число поверхностных дефектов, что весьма нежелательно, так как не позволяет получить структуру, благоприятную для процесса диффузионного насыщения.

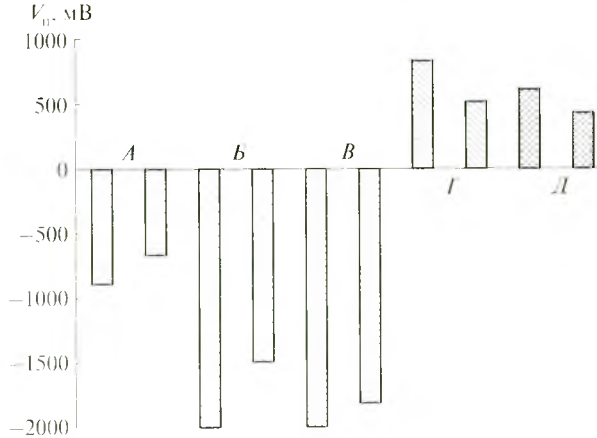


Рис. 6.1. Изменение поверхностного потенциала $V_п$ титанового сплава ВТ6 после различных видов поверхностной обработки:

А – состояние поставки; *Б* – образцы после химического травления; *В* – образцы после шлифовки; *Г* – образцы после активирующего нагрева в плазме аргона; *Д* – образцы после ионной бомбардировки потоком аргона

В отличие от предыдущего способа нагрева активирующий нагрев электронами из плазмы аргона обеспечивает активацию поверхности и процесс диффузионного насыщения может быть реализован путем подачи в рабочий объем камеры газовой смеси различных концентраций. Однако достигнутая температура разогрева изделия должна сохраняться на весь период процесса насыщения, поэтому необходимо стабилизировать температурный режим в зависимости от концентрации азота.

Таким образом, сочетание ионной бомбардировки и активирующего нагрева позволяет полностью очистить поверхность и провести ее активацию, что обеспечит эффективность диффузионных процессов [12].

Поверхностный потенциал после ионного азотирования зависит от концентрации азота (рис. 6.2). Рост концентрации азота в газовой смеси азот–аргон приводит к увеличению поверхностного потенциала, который достигает максимального

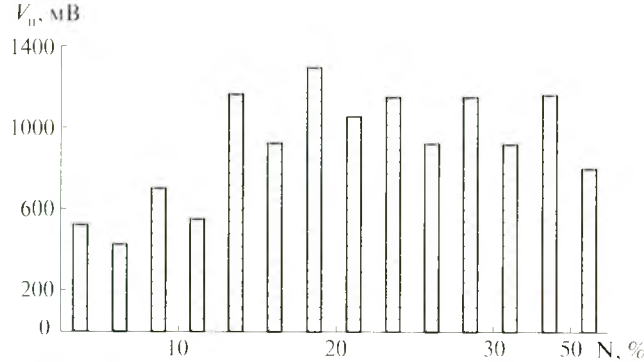


Рис. 6.2. Зависимость поверхностного потенциала $V_п$ титанового сплава ВТ6 от концентрации азота

значения при 20 % азота (+1300 мВ), а затем несколько снижается. При малых концентрациях азота (6–10 % N) нитридные фазы не образуются, но при этом происходит образование твердого раствора внедрения, о чем свидетельствует увеличение параметра *c* кристаллической решетки. При 16 % азота приведенный поверхностный потенциал резко возрастает, достигая 1160 мВ, что говорит об эффективности протекания диффузионных процессов. Так как формируется δ-фаза нитрида титана, аналогичная эффективность диффузионных процессов достигается на образцах, азотированных при 20 и 26 % азота. Однако при 26 % азота рост микротвердости замедляется из-за образования более протяженной нитридной зоны титана, чем при концентрации 16–20 %, которая препятствует диффузии азота в глубь титана. Поверхностная микротвердость и глубина азотированного слоя возрастают при ступенчатом постепенном повышении концентраций смеси газов азота-аргона, при этом поверхностная микротвердость HV (нагрузка 0,5 Н) достигает 7 ГПа и выше (рис. 6.3).

При протяженности диффузионной зоны до 100 мкм существенно изменяется структурное состояние поверхностных слоев: образуется насыщенный азотом твердый раствор внедрения на основе α-Ti с повышенными значениями параметра *c* гексагональной плотноупакованной решетки, ε-нитрид титана Ti_2N и следы δ-TiN нитрида.

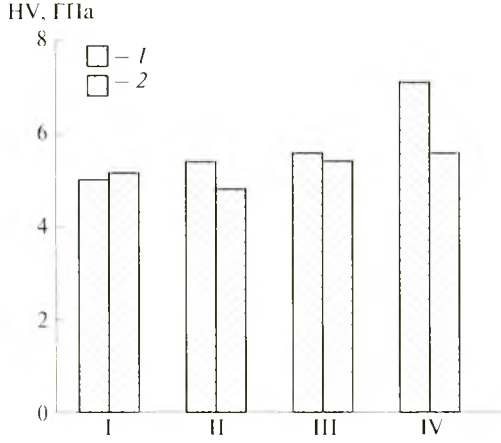


Рис. 6.3. Зависимость микротвердости поверхностного слоя ВТ6 от режима азотирования и нагрузки:

I – 20 % N; *II* – 26 % N; *III* – 50 % N; *IV* – ступенчатое изменение от 6 до 50 % N; *1* – нагрузка 0,2 Н; *2* – нагрузка 0,5 Н

Ионное азотирование с активирующим нагревом формирует упрочненный поверхностный слой и обеспечивает снижение коэффициента трения сплава ВТ6, так как на поверхности создается слой, обогащенный азотом, который препятствует диффузии кислорода в подповерхностный слой, но способствует его адсорбции на поверхности. Использование титановых сплавов в парах трения, несмотря на уникальные физико-химические свойства титана, не допускалось из-за его слабых триботехнических характеристик – высоких коэффициентов трения практически со всеми материалами и низкой износостойкости, даже трибологическая пара титан–полиэтилен оказалась неработоспособной. Исследования этой пары с модифицированной в процессе ионного азотирования поверхностью доказали хорошую работоспособность титана. Повторные измерения микротвердости, проведенные на образцах через два года после модифицирования поверхности, свидетельствуют о стабильности упрочняющего эффекта (рис. 6.4).

Технологические особенности процесса модифицирования поверхности титанового сплава ВТ20 металлической плазмой заключаются в предварительной конденсации на поверхности модифицирующего элемента и последующем диф-

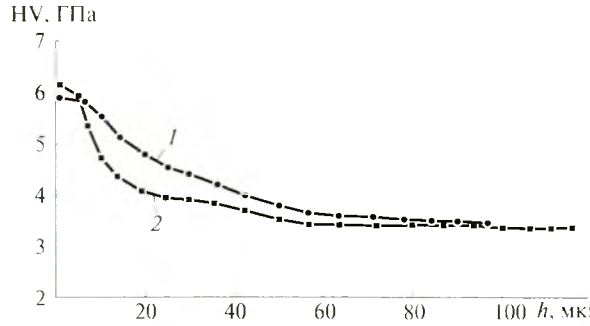


Рис. 6.4. Изменение распределения микротвердости по глубине образца сплава ВТ6:
1 – микротвердость через 2 года; *2* – микротвердость после азотирования с активирующим нагревом

фузионном отжиге, благодаря чему этот элемент перераспределяется в глубине подповерхностного слоя. Так, модифицирование поверхности алюминием приводит к повышению его массовой концентрации в поверхностном слое от 8 до 20 %, что способствует формированию соединения $TiAl_3$ и повышению поверхностной микротвердости до 6,8 ГПа. При последующем абразивном износе этой поверхности снижаются массовая концентрация алюминия в поверхностном слое до 11 % и микротвердость (рис. 6.5).

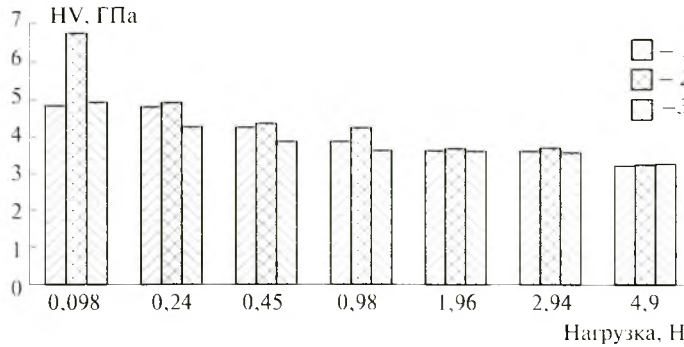


Рис. 6.5. Зависимость поверхностной микротвердости ВТ20 от концентрации алюминия:
1 – 8 % Al; *2* – 20 % Al; *3* – 11 % Al

За счет абразивного воздействия на поверхность титанового сплава формируется сложная поверхностная структура, со-

стоящая из разрушенных сложнолегированных оксидов, что выступает причиной эффекта «засаленной» поверхности. Такая поверхность образует «барьерный» слой с низким поверхностным потенциалом (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Изменение приведенного поверхностного потенциала ВТ20 в зависимости от концентрации алюминия

Состояние поверхностного слоя ВТ20	Содержание Al, %	$V_п$, мВ
Исходное	8	+1,6
После алитирования	20	+ 3,5
После выработки (удаления)	11	–4000

Однако характер распределения микротвердости по глубине модифицированного слоя почти не меняется, за исключением самого поверхностного слоя, где абразивное воздействие привело к уменьшению поверхностной микротвердости до исходного значения (рис. 6.6).

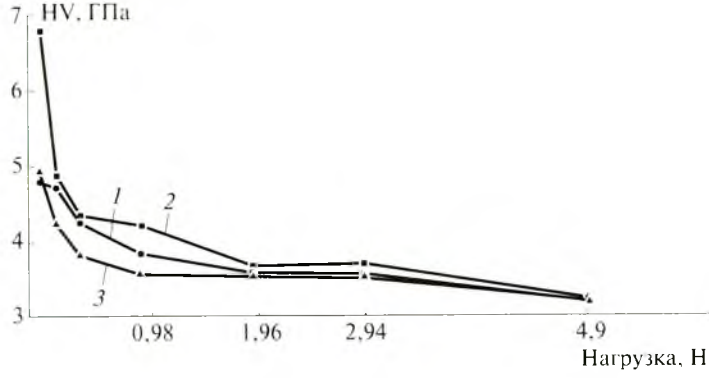


Рис. 6.6. Изменение поверхностной микротвердости (нагрузка 0,5 Н) в зависимости от состояния поверхностного слоя ВТ20:
1 – исходное состояние ВТ20; *2* – после алитирования; *3* – после выработки (удаления) алитированного слоя

Таким образом, при модифицировании поверхностного слоя титановых сплавов его структура изменяется и формируется комплекс новых поверхностных свойств.

6.2. Формирование химического состава поверхности при модифицировании и осаждении покрытий

Переход от изолированных кластеров и наночастиц к массивным кристаллическим структурам на различных технологических этапах процесса модифицирования поверхности и нанесения покрытий требует применения методов исследований, позволяющих оценить структурные изменения поверхностного слоя в течение всего процесса его формирования.

Как правило, структурные изменения поверхностного слоя происходят под воздействием качественного и количественного изменения его химического состава, поэтому необходим его контроль до осуществления процесса и после него. Это особенно актуально при создании многокомпонентных композиций модифицированных поверхностных слоев и покрытий, когда необходимо оценивать эффективность влияния легирующего элемента на структурные превращения. Формирование поверхностных структур при ВИП-обработке происходит на атомном уровне с постепенным структурным переходом на микро- и наноуровень за счет увеличения числа атомов, участвующих в их создании. Установление зависимости изменения структурного состояния от количественного содержания элементов позволит прогнозировать и учитывать структурные изменения, влияющие на эксплуатационные свойства разрабатываемых композиций.

Коррозионная стойкость формируемых поверхностных структур при ВИП-обработке зависит от толщины и сплошности покрытий, числа промежуточных и основных слоев, их структурного и химического состояния. Требуемый уровень коррозионной стойкости может достигаться путем совмещения двух процессов – модифицирования поверхности и нанесения покрытий в едином технологическом цикле (комплексная ВИП-обработка), путем оптимизации состава модифицированных слоев и покрытий, а также формирования необходимых толщин покрытий и модифицированных слоев.

Основой комплексной ВИП-обработки являются два самостоятельных технологических процесса, в которых структурные превращения в формируемых поверхностных слоях происходят по разным механизмам: 1) модифицирование поверхностного слоя, осуществляемое через диффузионный механизм структурных превращений; 2) нанесение покрытий, осуществляемое через атомарно-наноструктурно-кластерный механизм.

Данные процессы позволяют изменять свойства как исходного материала за счет формирования модифицированного слоя, так и создаваемого композита металл–покрытие в результате нанесения различного вида покрытий.

Структурные превращения при модифицировании поверхностного слоя происходят вследствие изменения его химического состава в процессе диффузионного насыщения поверхности дополнительными легирующими элементами. При модифицировании из газовой фазы легирующими элементами выступают азот, кислород, углерод. При твердофазном модифицировании элементом, легирующим поверхностный слой, является плазмообразующий металл. В соответствии с диаграммой состояния «исходный металл – легирующий элемент» могут формироваться все структурные составляющие данной диаграммы, а определяющим фактором формирования будет количество легирующих элементов на поверхности [20]. Технология получения модифицированного слоя состоит из этапа осаждения легирующего элемента на поверхности и последующего этапа отжига в едином технологическом цикле с реализацией диффузионного механизма образования модифицированного слоя. О наличии модифицированного слоя можно судить по изменению весовых процентов легирующего элемента и основополагающего элемента подложки. При модифицировании поверхностного слоя стали 40Х ионами алюминия, ниобия и азота в поверхностном слое увеличивается содержание этих элементов. Содержание элементов в подложке меняется также в зависимости от режимов обработки (рис. 6.7). Аналогичный характер изменения концентрации легирующих элементов в поверхностном слое этого сплава наблюдается при его модифицировании титаном, ниобием и азотом (рис. 6.8).

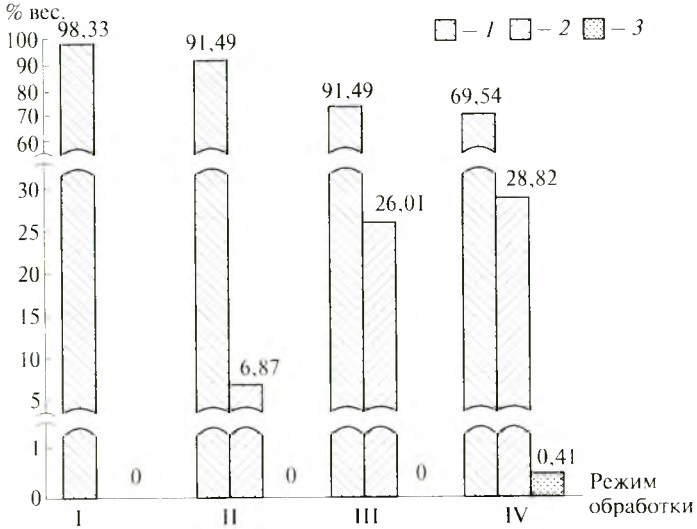


Рис. 6.7. Изменение процентного содержания Fe, Al, Nb в поверхностном слое стали 40Х после модифицирования поверхности и нанесения покрытий систем Al–N и Nb–Al–N:

1 – % содержания Fe; *2* – % содержания Al; *3* – % содержания Nb; *I* – исходное состояние стали 40Х; *II* – покрытие Al (5 мин); *III*, *IV* – комбинированная ВИП-обработка; *III* – Al (5 мин)–отжиг (5 мин)–AlN (10 мин); *IV* – Nb (5 мин)–Al (5 мин)–отжиг (5 мин)–AlN (10 мин)

При модифицировании поверхностного слоя стали 30ХГСА молибденом его концентрация на поверхности повышается с ростом времени воздействия плазмы молибдена на обрабатываемую поверхность (рис. 6.9). Это свидетельствует о том, что процесс модифицирования связан прежде всего с появлением в составе поверхностного слоя модифицирующего элемента, концентрация которого может изменяться при диффузионном отжиге за счет взаимных диффузионных процессов модифицирующих элементов и элементов подложки и образования химических соединений [27]. При этом виде обработки содержание железа в поверхностном слое сформированного композита сталь 40Х–покрытие наиболее интенсивно уменьшается при комбинированной ВИП-обработке на основе системы Nb–Al–N, что доказывает эффективность воздействия данного покрытия.

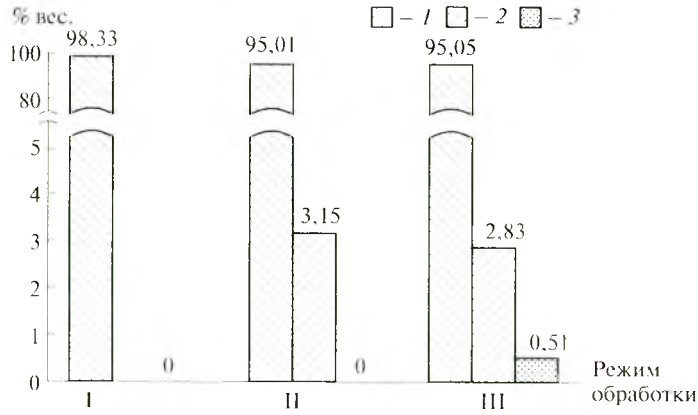


Рис. 6.8. Изменение процентного содержания Fe, Ti, Nb в поверхностном слое стали 40Х после модифицирования поверхности и нанесения покрытий систем Ti–N и Nb–Ti–N:

1 – % содержания Fe; *2* – % содержания Ti; *3* – % содержания Nb; *I* – исходное состояние стали 40Х; *II*, *III* – комбинированная обработка; *II* – Ti (5 мин)–отжиг (5 мин)–TiN (10 мин); *III* – Nb (5 мин)–Ti (5 мин)–отжиг (5 мин)–TiN (10 мин)

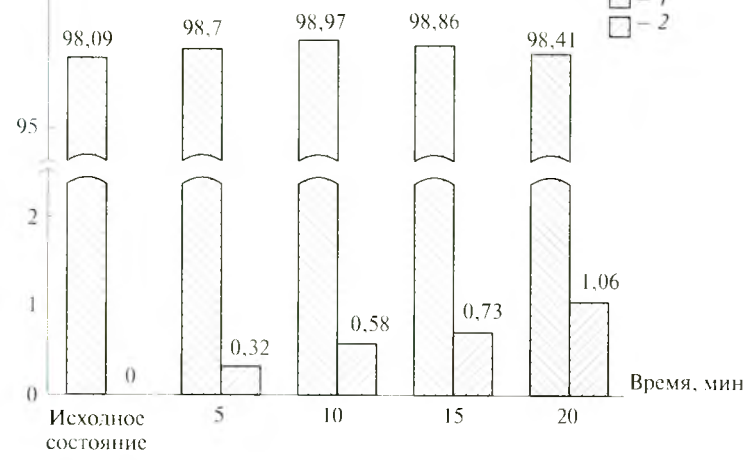


Рис. 6.9. Зависимость изменения процентного содержания Fe (*1*) и Mo (*2*) в поверхностном слое стали 30ХГСА от времени нанесения покрытий на основе молибдена

При конденсации покрытий наблюдается совершенно иная картина изменения химического состава обрабатываемой

поверхности [30]. Нанесение покрытий системы Ti–TiN на подложку из стали 40Х привело к появлению на ее поверхности титана, концентрация которого в поверхностном слое увеличивается в зависимости от времени нанесения покрытия (рис. 6.10), что связано с ростом толщины покрытия, являющегося барьерным слоем для ионов железа [44]. Низкая температура процесса конденсации (300–350 °С) стабилизирует подвижность ионов железа, и их концентрация в покрытии умень-

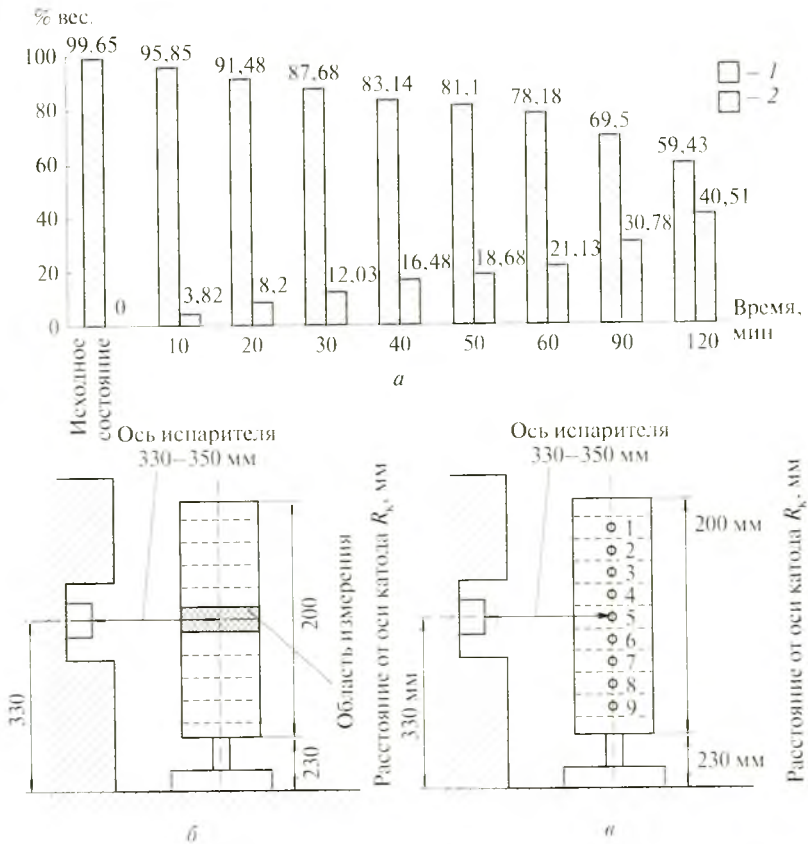


Рис. 6.10. Зависимость (*а*) процентного содержания Fe (*1*) и Ti (*2*) в поверхностном слое стали 40Х после нанесения многослойного покрытия системы Ti–TiN, формируемого в центральной области камеры (*б*) по оси испарителя, от времени его нанесения

шается. Интенсивность изменения концентрации титана и железа в поверхностном слое покрытия на стали 40Х зависит от нахождения исследуемой зоны образца в рабочем объеме вакуумной камеры с электродуговыми испарителями и наблюдается по всей высоте образца. Зависимости концентрации титана и концентрации железа от времени нанесения покрытий почти одинаковые, однако в нижней части вакуумной камеры (рис. 6.10, *в*) наблюдается незначительное повышение концентрации титана во всем временном диапазоне.

При нанесении покрытий в течение 30 мин концентрации железа и титана в поверхностном слое по длине образцов меняются незначительно (рис. 6.11). Изменение длительности нанесения покрытия приводит к уменьшению концентрации по длине образца для железа и увеличению концентрации для титана (рис. 6.12).

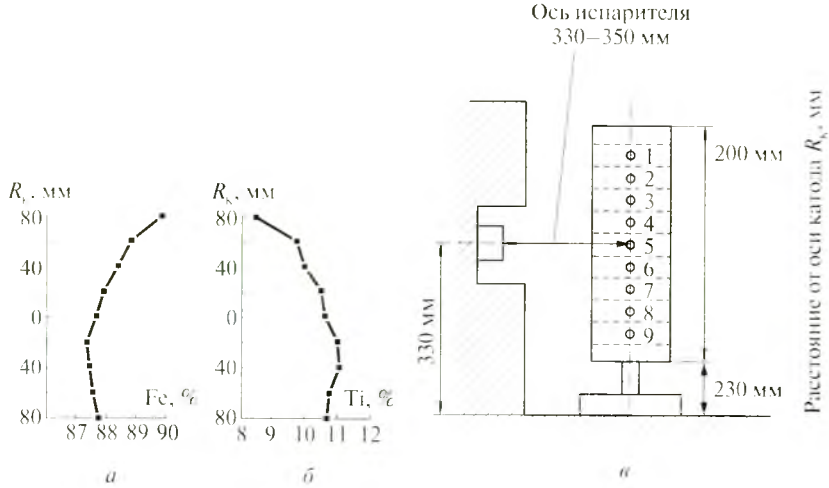


Рис. 6.11. Изменение процентного содержания Fe (*а*) и Ti (*б*) в поверхностном слое стали 40Х после нанесения многослойного покрытия системы Ti–TiN в течение 30 мин на базе 200 мм относительно оси испарителя по высоте рабочего объема камеры (*в*)

При нанесении многокомпонентных покрытий системы Ti–Zr–N в поверхностном слое стали 40Х концентрация элементов покрытия увеличивается, а концентрация основного элемента подложки (железа) уменьшается (рис. 6.13).

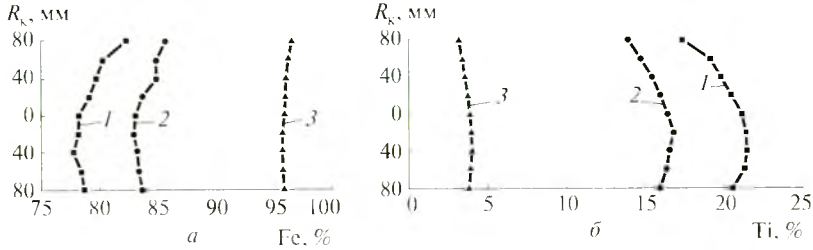


Рис. 6.12. Зависимость процентного содержания Fe (*а*) и Ti (*б*) в поверхностном слое стали 40Х после нанесения многослойного покрытия системы Ti–TiN на базе 200 мм относительно оси испарителя по высоте рабочего объема камеры от времени формирования покрытия:

1 – 10 мин; *2* – 40 мин; *3* – 60 мин

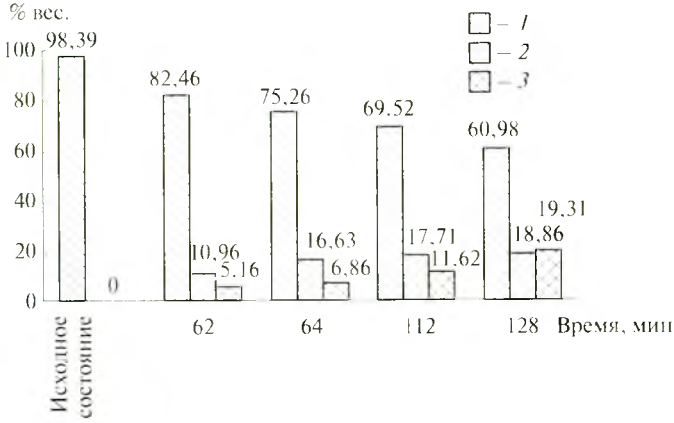


Рис. 6.13. Зависимости процентного содержания Fe (*1*), Ti (*2*), Zr (*3*) в поверхностном слое стали 40Х после нанесения многослойного покрытия системы Ti–Zr–N от времени нанесения покрытия

На основе исследований изменений химического состава модифицированных слоев и покрытий, формируемых в процессе ВИП-обработки, можно оценивать эффективность осуществления этих процессов и прогнозировать уровень реализуемых свойств. Так, комбинированная ВИП-обработка на базе системы Nb–Al–N позволяет получить беспористое покрытие в течение 25 мин, при этом процентное содержание

Fe составляет 69,5 %, а система Ti–Zr–N обеспечивает такой же комплекс свойств за 90 мин формирования покрытия, что указывает на значимость этого параметра.

6.3. Формирование однослойных покрытий с минимизацией дефектов

Наиболее рациональным способом повышения работоспособности поверхностного слоя является создание на поверхности функциональных покрытий, реализующих комплекс требуемых эксплуатационных свойств. Процесс получения таких покрытий состоит из следующих основных стадий:

- образование активных атомов насыщающих элементов в реакционном пространстве при температурах насыщения;
- взаимодействие активных атомов насыщающих элементов с поверхностью основного металла (адсорбция образовавшихся активных атомов насыщаемой поверхности);
- диффузия насыщающих элементов в поверхностном слое обрабатываемой детали;
- образование первичных кластеров, увеличение их числа, образование поверхности покрытия, рост сформированного покрытия.

В настоящее время наиболее перспективными считаются ионно-плазменные покрытия, обеспечивающие повышение работоспособности конструкционных металлических материалов. Дальнейшее расширение области применения этих покрытий связано с выявлением закономерностей образования различных структур покрытия, образованием и распределением внутренних напряжений по границе металл–покрытие и внутри самого покрытия, с изучением электрохимического взаимодействия различных компонентов покрытия, причин образования дефектов покрытий и их устранением. Результаты таких исследований очень важны и для прогнозирования работоспособности покрытий, и для правильного выбора дальнейших путей конструирования новых покрытий.

Сегодня специальные износостойкие покрытия на основе чистых нитридов титана и легированных получают все более широкое распространение. Эти соединения представляют собой типичные фазы внедрения простого и сложного состава. Как известно, существенной особенностью фаз внедрения является сохранение металлических свойств, например электрической проводимости.

Неметаллы образуют не только фазы внедрения, но и твердые растворы внедрения. Практически большое значение имеют твердые растворы и фазы внедрения, образующие металл – элемент внедрения. Согласно диаграмме состояния Ti–N, азот в α-фазе обладает большей растворимостью, чем в β-фазе, поскольку в этой кристаллической структуре размер пор меньше (r = 0,044 нм), а внедрение атомов таких размеров существенно искажает кристаллическую решетку, поэтому азот является α-стабилизатором.

Снижение содержания атомов азота в TiN вызывает уменьшение параметра решетки TiN. Нитрид титана – типичный пример образования фаз внедрения, где число атомов азота в октаэдрических пустотах равно числу атомов металла. Следовательно, нитрид титана стехиометрического состава имеет предельный стехиометрический состав TiN. Этому соединению присущи металлические свойства: у него достаточно высокие электрическая проводимость, теплопроводность и прочность. Вместе с тем в нитриде титана по мере уменьшения содержания азота, а также по мере увеличения избыточного содержания азота возрастает ионная доля связи, обусловленная перераспределением внешних электронов в атомах титана и азота.

Покрытие α-Ti при низких значениях опорного напряжения (50 В) носит бестекстурный характер. Повышение напряжения на подложке до 100–150 В приводит к образованию выраженной, но недостаточно воспроизводимой текстуры. Наиболее часто наблюдаются ориентации: $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}1)$ и $(12\bar{3}0)$. В покрытиях, нанесенных при напряжении 200–250 В, формируется выраженная однокомпонентная текстура $(10\bar{1}1)$ (рис. 6.14).

Свойствами покрытий нитрида титана можно управлять, изменяя условия их нанесения, т.е. путем регулирования параметров процесса. На электродуговых установках типа «Булат» регулируемыми параметрами являются: ток дуги $I_д$, давление азота в вакуумной камере P_{N2} и опорное напряжение (напряжение смещения) $U_{оп}$. Эти параметры определяют такие физические параметры процесса, как плотности молекулярных пучков металла и азота в зоне конденсации и их соотношение, плотность ионного пучка на подложку, энергию ионов, поступающих на поверхность растущего покрытия, температуры поверхности покрытия и подложки, состав пароплазменного потока. При больших давлениях азота нитрид титана может образовываться в газовой фазе и на подложку наряду с ионизованными молекулами и атомами будет поступать готовое соединение в виде блоков – от дуплетов и триплетов до многоатомных комплексов.

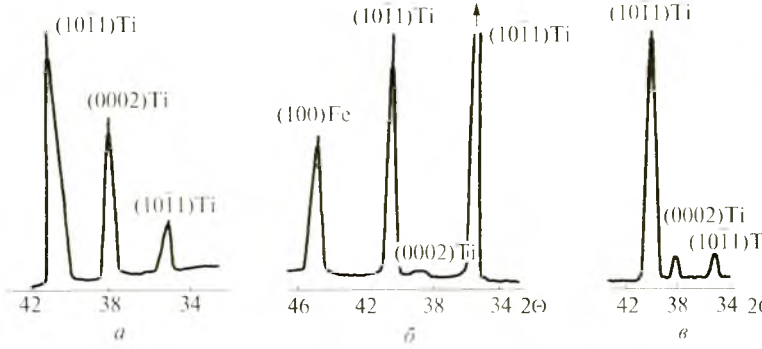


Рис. 6.14. Зависимость кристаллографической ориентации титанового покрытия от опорного напряжения $U_{оп}$:
а – 50 В; *б* – 100–150 В; *в* – 200–250 В

Указанные физические параметры определяют состав, структуру и скорость роста пленки и соответственно свойства покрытия. Чтобы управлять свойствами покрытия, необходимо знать, как влияют технологические параметры на процесс синтеза нитрида титана.

При осаждении нитридных покрытий путем электродугового испарения металла в среде азота его давление оказывает существенное влияние на процесс распыления катода и состав

пароплазменного потока, условия в пролетном пространстве и на подложке и, как следствие, определяет содержание азота в покрытии и его свойства. Рабочее давление азота в камере обычно находится в пределах 10^{-2} – 10^{-1} Па. Повышение давления азота в этом диапазоне приводит к ослаблению эффекта разбрызгивания катода и уменьшению числа капель, генерируемых катодным пятном дуги. Это объясняется образованием на поверхности катода пленки тугоплавкого нитрида и уменьшением газовыделения из титана в дуге. Диаметр капель титана на подложке составляет 2–50 мкм, а высота обычно не превышает 1–2 мкм. Следы кристаллизации капель на поверхности свидетельствуют об их конденсации в жидком состоянии. С увеличением давления азота меняется цвет покрытия – от серого стального ($P_{N2} \approx 10^{-2}$ Па) до желтого и красновато-коричневого (P_{N2} более чем $5 \cdot 10^{-1}$ Па).

Оптимальным диапазоном давления азота следует считать $5 \cdot 10^{-2}$–$2 \cdot 10^{-1}$ Па (рис. 6.15). Именно в этом диапазоне наблюдаются максимум концентрации Ti^{2+}, резкий рост Ti^{+} и уменьшение числа многозарядных ионов Ti^{3+} и Ti^{4+}.

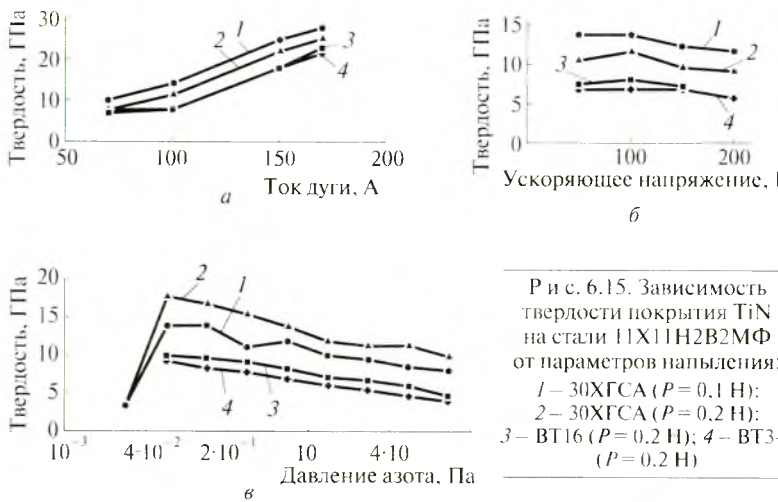


Рис. 6.15. Зависимость твердости покрытия TiN на стали 11Х11Н2В2МФ от параметров напыления: *1* – 30ХГСА (P = 0,1 Н); *2* – 30ХГСА (P = 0,2 Н); *3* – ВТ16 (P = 0,2 Н); *4* – ВТ3-1 (P = 0,2 Н)

Содержание азота в пленке при давлении $1 \cdot 10^{-1}$ Па практически достигает насыщения и с дальнейшим ростом давления азота увеличивается незначительно.

Предельные свойства нитридных покрытий по твердости и износостойкости могут быть достигнуты при синтезе нитрида непосредственно на покрываемой поверхности. Однако по мере увеличения давления растет вероятность образования нитридных комплексов в газовой фазе, последующее их осаждение на покрываемой поверхности разрыхляет покрытие и ухудшает его характеристики. При $P > 10^2$ Па нитрид титана выпадает в виде ультрадисперсного порошка с большим содержанием металлической фазы. Скорость реакции в газовой фазе можно считать пропорциональной давлению, следовательно, с ростом давления увеличиваются объемное содержание и размер нитридных блоков в покрытии, имеющих слабую адгезию и повышающих пористость покрытий.

Если покрытия наносятся из плазменного потока, покрываемое изделие находится под отрицательным потенциалом, определяемым опорным напряжением, которое на существующих установках может задаваться в пределах $U_{оп}$ от 0 до –2,2 кВ. При нанесении покрываемая поверхность и растущее покрытие подвержены бомбардировке ионами азота и металла. При этом имеют место два процесса – осаждение покрытия и травление поверхностей, скорость которых определяется энергией ионов.

Содержание азота и свойства нитридного покрытия при осаждении нитридов из плазменного потока зависят от термодинамических характеристик и состояния реактивного газа, поскольку металлическая компонента поступает в зону реакции в атомарном и ионизованном состоянии. Наличие потенциального барьера реакции, обусловленного энергией диссоциации азота, определяет нижний предел энергии падающих ионов, после которого она не влияет на содержание неметалла в пленке, но может влиять на ее плотность, структуру и свойства.

При синтезе нитрида титана содержание азота в пленке и ее микротвердость достигают максимальных значений при энергии ионов 100–150 эВ (рис. 6.15). При повышении давления азота те же результаты получаются при большем опорном напряжении. При увеличении давления с 10^{-1} до $4 \cdot 10^{-1}$ Па воз-

растает энергия ионов, соответствующая насыщению твердости.

Таким образом, повышение давления азота требует большего опорного напряжения, поскольку энергия конденсирующихся ионов рассеивается в результате столкновений.

Вакуумной дугой обычно называют низковольтный сильноточный разряд, горящий в глубоком вакууме ($P \approx 10^{-3}$ Па) в парах материала катода, экструдирующего в микропятнах. Стационарные вакуумные дуги реализуются на принудительно охлаждаемых катодах из любых проводящих материалов. При этом средний по поверхности поток мощности отводится теплопроводностью, когда на поверхности установится такая температура, при которой процессы испарения и эмиссии электронов несущественны. На катоде разряд горит в «горячих» микропятнах с $j_к = 10^5$–10^{12} А/см^2, где осуществляется генерация электронов плазменного пучка, ускоренных в приэлектродном слое до десятков электронвольт. Под действием пучка происходит локальное испарение материала катода, при этом часть продуктов испарения возвращается в виде ионного пучка на катод (поддерживая процессы генерации и эмиссии электронов), а остальная часть поступает в объем системы, формируя плазму с концентрацией $n \approx 10^{11}$–10^{12} см$^{-3}$ – эффективный продукт генерации. Скорость генерации пропорциональна току дуги [22].

Продукты генерации, фазовый состав которых зависит в основном от вида материала катода, содержат микрокапельную (размеры частиц от нескольких десятков микрометров и менее), паровую и ионизованную фазы (ионы различной кратности). На тугоплавких металлах доля капельной фракции составляет менее 1 % полного расхода, на легкоплавких может достигать десятков процентов. Средняя энергия ускоренных в микропятнах ионов, составляющих для тугоплавких металлов основную долю продуктов генерации, изменяется в пределах 10–100 эВ.

Степень ионизации плазмы для дуги, горящей в микропятнах, не зависит от тока дуги и составляет примерно 40 %. Характер изменения твердости от тока дуги представлен на рис. 6.15, *а*.

Присутствие в составе покрытия α-Ti и ε-Ti_2N нитрида определяется в основном давлением азота и опорным напряжением (табл. 6.2). При высоких давлениях (5–10)10^{-1} Па покрытие имеет однофазную структуру нитрида (рис. 6.16, *а*). При более низких давлениях азота (0,8–3,0)10^{-3} Па и напряжениях 100–200 В кроме δ-TiN присутствуют также следы α-Ti (рис. 6.16, *б*), а при напряжениях 250–300 В – α-Ti и ε-Ti_2N (рис. 6.16, *в*).

Таблица 6.2. Изменение фазового состава покрытия TiN в зависимости от параметров процесса

№ образца	P_{N_2}, 10^{-1} Па	I_t, А	$U_{оп}$, В	Фазовый состав	Текстура	
					δ-TiN	α-Ti
1	0	60	50	α-Ti	–	Нет
2	0	60	100–150	α-Ti	–	(hki0)+(1011)
3	0	60	200–250	α-Ti	–	(1011)
4	0,8	60	200	δ-TiN+α-Ti	(111)	Нет
5	1,5	60	190	δ-TiN+α-Ti	(111)	–>–
6	2,5	60	200	δ-TiN+α-Ti	(111)	–>–
7	5,6	60	190	δ-TiN	(111)	–>–
8	0,8	140	100	δ-TiN+α-Ti	(111)+ + (100)	–>–
9	5,6	140	100	δ-TiN	(111)	–>–
10	10,0	140	100	δ-TiN	(111)	–>–
11	3,0	75	250	δ-TiN+ε-Ti_2N+α-Ti	(111)+ + (100)	–>–
12	5,6	60	210	δ-TiN; α-Ti	(111)	(0001)
Многослойное покрытие с чередующимися слоями α-Ti и δ-TiN.						

Текстура покрытий непосредственно влияет на служебные свойства материала, а чувствительность текстуры к условиям напыления позволяет использовать эту характеристику для структурного контроля технологии, а также для выявления особенностей механизма формирования покрытий.

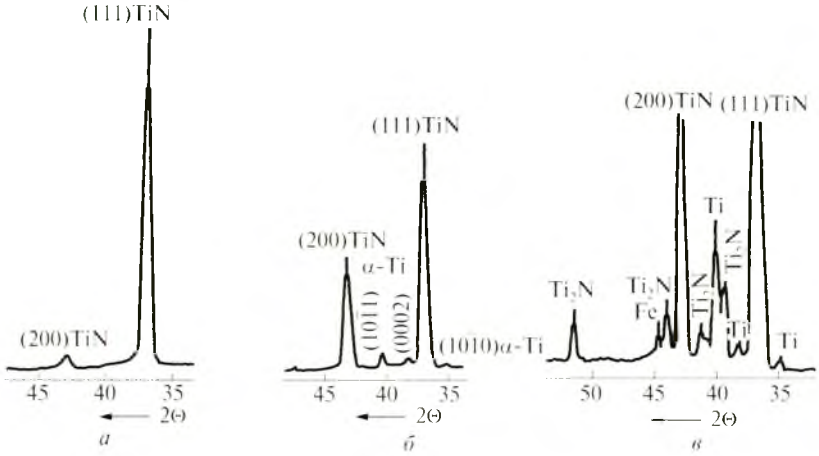


Рис. 6.16. Участки дифрактограммы покрытия TiN на стали 13Х11Н2В2МФ: *а* – образец 7; *б* – образец 8; *в* – образец 11 (см. табл. 6.2)

В отличие от текстуры монослоев α-Ti, в которых практически отсутствует ориентация (0001) (см. рис. 6.14), текстура прослоек α-Ti между слоями TiN в многослойных покрытиях характеризуется стабильно воспроизводящейся однокомпонентной текстурой (0001) (рис. 6.16, *в*). Покрытия TiN отличаются выраженной текстурой (111), и полуширина текстурного максимума составляет 10–15°. Такая текстура характерна для большинства покрытий. Менее выраженная текстура (111)+(100) образуется при понижении давления азота и увеличении тока или напряжения. Сопоставление текстур ионно-плазменных покрытий из α-Ti и TiN, полученных в аналогичных условиях и различающихся только присутствием или отсутствием азота в камере, позволяет выявить закономерности формирования TiN-покрытий. Наличие текстуры (0001) в прослойках α-Ti, расположенных между слоями TiN с текстурой (111), свидетельствует о когерентной связи между слоями α-Ti и δ-TiN, а также о реализации ориентационного соотношения между решетками (гексагональной плотноупакованной и гранецентрированной) этих фаз в виде: (0001) α-Ti // (111) δ-TiN. Однако при самостоятельном образовании α-Ti-покрытия текстура (0001) не образуется, при этом выраженная однокомпонентная

текстура образуется только при напряжениях 200–250 В и характеризуется ориентацией (1011).

Окончательное формирование TiN-покрытия включает диффузионное насыщение α-твердого раствора титана азотом с образованием TiN-нитрида, ориентированного плоскостями (111) параллельно плоскости (0001) α-твердого раствора, т.е. параллельно плоскости подложки. Такой механизм формирования TiN-покрытия косвенно подтверждают результаты изучения образования покрытий из α-твердого раствора титана при напылении титана при низких давлениях азота в камере, когда наблюдали преимущественную ориентацию (0001) α-Ti [14, 45].

Возможно также, что на подложке сразу образуется кристаллическая фаза δ-TiN с текстурой (111), которая обусловлена анизотропией решетки нитрида δ-TiN. Результаты текстурных исследований противоречат механизму формирования кристаллической фазы из α-Ti последующим взаимодействием этой фазы с азотом. В этом случае у α-Ti должна быть текстура $(10\bar{1}1)$ и текстура формирующегося в результате взаимодействия α-Ti с азотом нитрида не могла быть (111), так как это противоречит ориентационному соответствию:

(0001) α-Ti // (111) δ-TiN.

Анализ угловой зависимости дифракционных линий ионно-плазменных покрытий из α-Ti и δ-TiN показали, что уровень искажений решетки заметно выше для δ-TiN, чем для α-Ti. Микродеформация решетки $\Delta\alpha/\alpha$ составила $3{,}0\cdot10^{-3}$ для α-Ti и $8{,}0\cdot10^{-3}$ для δ-TiN. Этим значениям микродеформаций соответствуют плотности дислокаций $5\cdot10^{9}$ и $4\cdot10^{10}$ см$^{-2}$.

Нитридные покрытия характеризуются высокими сжимающими напряжениями, зависящими от типа подложки и давления азота (табл. 6.3). Наиболее высокие напряжения получены на покрытиях, нанесенных на нержавеющую сталь, напряжения увеличиваются при повышении давления азота.

Обычно остаточные напряжения в покрытиях $\sigma_{п}$ рассматривают как сумму двух составляющих [4, 43] – $\sigma_{т}$ и $\sigma_{р}$. Термические напряжения $\sigma_{т}$ обусловлены различием коэффициентов теплового расширения покрытия α_1 и подложки α_2, а напряже-

ния роста $\sigma_р$ возникают в процессе формирования покрытия в основном в результате механического воздействия ионной бомбардировки:

$$\sigma_н = \sigma_р + \sigma_t = (\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T\,[E_1/(1 - \nu_1)] + \sigma_р,$$

где α_1 – коэффициент теплового расширения; E_1 – модуль Юнга; ν_1 – коэффициент Пуассона покрытия; α_2 – коэффициент теплового расширения подложки; ΔT – температура максимального нагрева покрытия при напылении. Приняв следующие значения параметров: $\alpha_1 = 9{,}5 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$; $E_1 = 250$ ГПа; $\nu_1 = 0{,}2$ для TiN; $\alpha_2 = 17 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$ для стали Х18Н10Т; $\alpha_2 = 1 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$ для стали 13Х11Н2В2МФ; $\Delta T = 500$ °С, получим термические напряжения соответственно для сталей Х18Н11Т и 13Х11Н2В2МФ – 1200 и 450 МПа. Поскольку измеренные значения остаточных макронапряжений составляют 3000 МПа для нержавеющей стали и 900–1600 МПа для стали 13Х11Н2В2МФ, можно заключить, что в методе конденсации с ионной бомбардировкой напряжения роста превалируют над термическими напряжениями; это свидетельствует о сильном энергетическом воздействии ионной бомбардировки.

Таблица 6.3. Изменение остаточных напряжений в покрытии TiN в зависимости от параметров напыления и материала подложки

Подложка	$I_г$, А	$U_{оп}$, В	$P_{N_2} \cdot 10^{-1}$, Па	$\sigma_н$, МПа
Х18Н10Т	95	130	3,0	–3000
13Х11Н2В2МФ	140	100	0,8	–900
13Х11Н2В2МФ	140	100	5,6	–1400
13Х11Н2В2МФ	140	100	10,0	–1600

В табл. 6.4 приведены значения микротвердости H_μ, полученные при измерениях на различных покрытиях с нагрузкой 0,5 Н. Как следует из этой таблицы, микротвердость покрытий варьируется в широких пределах 4–22 ГПа. В [8] указывают на вариации микротвердости в пределах 4–40 ГПа. Микротвердость во многом определяется толщиной покрытия. Для тонкого покрытия H_μ лишь немного превышает твердость подложки (3000 МПа). Для покрытий толщиной 7–16 мкм твердость

составляет 10—22 ГПа. Эти показатели относятся к покрытиям, полученным при различных режимах напыления, за исключением образцов 1—3 (см. табл. 6.4), которые получены из одной партии и отличаются только расположением в камере; для этих образцов вариации микротвердости однозначно обусловлены разной толщиной покрытий.

Таблица 6.4. Зависимость толщины и микротвердости покрытия TiN от параметров процесса напыления

№ образца	H, мкм	H_μ, МПа	B_1, МПа·мкм	H^*_μ, МПа
1	5,7	4200	18030	—
2	5,4	5250	38560	16260
3	4,1	6650	42680	16800
4	1,1	8850	64400	12660
5	2,5	8520	61210	12610
6	3,3	6750	42590	16130
7	4,7	7550	55690	16520
8	8,2	15600	92110	18520
9	10,8	18100	89300	18130
10	11,5	22000	139800	22990
11	16,5	24200	144680	33470

*Расчетная величина.

Для образцов 6, 9, 10, условия нанесения которых различаются только временем напыления (соответственно 15, 60 и 90 мин), вариации толщины от 2,5 до 10,8 мкм обусловливают разницу в измеренных значениях микротвердости от 8520 до 18100 МПа. Расчетная твердость покрытий также меняется в зависимости от условий напыления (ср. H_μ и толщины образцов 5 и 6). Однако, как следует из табл. 6.4, различия в толщине покрытий являются основной причиной наблюдаемого на практике разброса в значениях микротвердости. Сопоставление твердости различных покрытий возможно только при одинаковой толщине покрытий. Однако в реальности трудно обеспечить равные толщины покрытий при различных режи-

мах напыления и даже при аналогичных режимах. В связи с этим предпринимаются попытки создания аналитических методов поправок на толщину путем измерения твердости покрытий.

Контроль толщины покрытий необходим не только для обеспечения сопоставимости результатов измерения микротвердости, но и для оценки работоспособности покрытий, которая во многом определяется толщиной покрытия. Существенно и то, что измерение микротвердости с переменной нагрузкой дает возможность оценивать толщину покрытий.

Рентгеноструктурные исследования ВИП-покрытий дают ценную информацию о структуре покрытий, в том числе о фазовом составе, параметрах решетки, текстуре, об остаточных макронапряжениях, искажениях решетки. Однако до сих пор не вполне очевидна корреляция между параметрами процесса напыления и характеристиками структуры. Также нет полной ясности в том, какое влияние оказывают эти структурные характеристики на служебные свойства покрытий. Так, фазовый состав покрытий отличается стабильностью, во всех исследованных случаях доминирует δ-TiN. Измерения периодов решетки δ-TiN представляют незначительный интерес из-за наличия в покрытиях высоких сжимающих напряжений. Влияние напряжений на параметры решетки сопоставимо с эффектом от вариации состава, что не позволяет использовать измерение параметров для оценки состава нитрида. Важной структурной характеристикой покрытия является кристаллографическая текстура. Однако почти во всех случаях напыления текстура ВИП-покрытий однотипна и характеризуется расположением плоскостей (111) параллельно подложке. В связи с этим для использования текстурных данных необходимо анализировать количественную информацию. Благодаря аксиальной симметрии текстуры покрытий можно ограничиться информацией в виде обратных полюсных фигур или измерением ширины текстурного максимума (222). До сих пор нет достоверной информации о влиянии остаточных макронапряжений на служебные свойства покрытий, несмотря на их высокие значения. Возможно положительное воздействие сжимающих напряжений, действующих в покрытиях, на усталостные характеристики.

Ценную информацию для осуществления контроля процесса нанесения покрытий дает измерение толщины. Прежде всего это связано с очевидным влиянием толщины покрытия на его работоспособность и интерпретацию результатов измерения микротвердости. Кроме того, при идентичных условиях напыления наблюдаются значительные вариации толщины покрытий, что свидетельствует о нестабильности процесса нанесения покрытий и недостаточности контроля стандартных параметров процесса (давление азота, ток и напряжение) для обеспечения воспроизводимых результатов. Существенно, что структурные характеристики, такие, как фазовый состав, текстура, остаточные напряжения, при этом могут не изменяться.

При формировании износостойких покрытий на твердосплавных материалах картина изменения свойств несколько другая. Так, остаточные напряжения в покрытиях на твердосплавных материалах являются растягивающими, тогда как на сталях – сжимающими и гораздо большими: 250–600 МПа на твердосплавных материалах и 1000–1700 МПа на сталях. Остаточные напряжения, по данным различных авторов, в азотированном слое хромоникелевых (12Х2Н4ВА), хромистых (25Х3М), углеродистых (Ст45) сталей и армко-железа несколько ниже – 400–700 МПа. Остаточные напряжения в покрытиях из нитрида титана толщиной 6 мкм на титановом сплаве ВТ3-1 являлись сжимающими и достигали 760 МПа. В то же время у покрытий из нитрида титана на волокнах остаточные напряжения могут достигать 4000 МПа. По-видимому, остаточные напряжения в покрытиях на твердосплавных материалах во многом определяются термической компонентой в отличие от тонких покрытий на сталях, так как коэффициенты термического расширения карбидных и нитридных покрытий ($7{,}4 \cdot 10^{-6}$ и $9{,}5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}) выше, чем у твердых сплавов $(5{,}7–7{,}2)10^{-6}$ K^{-1}, но ниже, чем у сталей $(11–17)10^{-6}$ K^{-1}. Однако такое распределение остаточных напряжений не ухудшает их работоспособность.

Исследования по формированию покрытий на основе элементов Al, Mo, Nb, Cr показали, что данные элементы лучше всего применять в качестве легирующих при создании многокомпонентных покрытий, так как они, образуя в покрытиях на

основе Ti сложные соединения, способствуют выделению вторичных упрочняющих фаз, существенно повышающих работоспособность композиций покрытий.

6.4. Формирование многослойных покрытий с минимизацией дефектов

У однослойных ВИП-покрытий, как правило, столбчатая структура, которая при увеличении толщины слоя приводит к росту напряжений в покрытии и переходной зоне, что снижает адгезионную прочность и способствует созданию открытых пор. Для предотвращения этих недостатков целесообразно применять многослойные покрытия, в которых тонкие слои одного состава перекрываются слоями другого. При конструировании покрытия необходимо учитывать, что его структура должна обеспечивать релаксацию напряжений, уменьшение пористости, увеличение интегральной толщины, постепенный переход от мягкой матрицы к твердому функциональному слою.

Использование многослойных и комбинированных покрытий обостряет проблему получения качественных покрытий, так как наличие промежуточных слоев с различным типом кристаллографических структур в значительной степени влияет на нестабильность получаемых эксплуатационных свойств.

Применяемые ВИП-покрытия должны удовлетворять в основном трем главным требованиям, таким, как высокая износостойкость, а следовательно, твердость, адгезия покрытия и химическая инертность к обрабатываемому материалу. Нитридные и карбидные покрытия обладают высокой твердостью (до 36 ГПа), однако значительная хрупкость снижает их практическую ценность для применения в узлах трения, на деталях со сравнительно мягкой поверхностью и деталях, подверженных воздействию коррозионно-активных внешних сред.

Для устранения этого недостатка целесообразно тонкие хрупкие слои одного состава чередовать с перекрывающими пластичными слоями другого состава. При этом излом такого покрытия становится более вязким.

Основополагающий принцип формирования многослойных покрытий – релаксация внутренних напряжений, которые накапливаются по мере увеличения толщины однослойного однокомпонентного покрытия. В связи с этим большое значение имеют кристаллографическая ориентация релаксирующих промежуточных слоев и характер поверхности сопряжения слоев.

Внутренние напряжения в большой мере определяются разными значениями коэффициента термического расширения у подложки и покрытия, а также напряжениями роста покрытия. Для их релаксации необходимо создавать промежуточные слои как между подложкой и покрытием, так и в самом покрытии.

Чередование нитридных слоев со слоями чистого металла положительно сказывается на защитной способности покрытия, его пористости и уровне остаточных напряжений. Это особенно проявляется при формировании дополнительного слоя Ti_2N после первого слоя Ti. Необходимость введения промежуточных слоев обусловлена тем, что структура нитридных покрытий в значительной степени зависит от содержания азота. При малых количествах азота (от 7 % ат.) структура плотная и гомогенная. Увеличение содержания азота до 20–30 % приводит к большей дефектности структуры. Затем структура становится плотной с мелкими волокнистыми кристаллами. При содержании азота 30–35 % наблюдается преимущественное образование Ti_2N. Когда концентрация азота превышает 40 %, в структуре формируется в основном фаза δ-TiN, которая обладает повышенной дефектностью из-за образования большого числа пор, вакансий, расположенных в азотной подрешетке, что приводит к повышению остаточных напряжений (табл. 6.5).

Формирование промежуточных пластичных прослоек, например из титана, между твердым покрытием и более мягкой матрицей снижает остаточные макронапряжения с 9000 до 7500 МПа для монослойного покрытия, а нанесение переходного слоя Ti_2N после компенсационного слоя из титана снижает остаточные напряжения до 5000 МПа. Это связано с уменьшением толщины отдельных монослоев, пропорциональной

остаточным напряжениям. Кроме того, наличие промежуточного слоя ε-Ti_2N с тетрагональной решеткой между слоем δ-TiN, имеющим кубическую решетку, и слоем α-Ti, имеющим гексагональную решетку, дает дополнительные возможности для снижения термических напряжений на границе раздела α-Ti–ε-Ti_2N вследствие анизотропии коэффициента линейного расширения гексагональной и тетрагональной решеток. Коэффициент линейного расширения δ-TiN с кубической решеткой не зависит от ориентации. Вероятно, что трехслойный пакет с ориентациями $(1120)_{TiN}//(110)_{Ti2N}//(111)_{TiN}$ соответствует минимальным термическим напряжениям на границе раздела фаз и, следовательно, минимальным остаточным напряжениям. Ориентационные соотношения между фазами, образующими многослойные покрытия, почти не зависят от числа слоев.

Таблица 6.5. Зависимость свойств многослойных Ti–TiN покрытий от расположения слоев относительно подложки

Структура покрытия	Свойства покрытия		
	Число пор на 10^{-2} мм^{2}	Скорость коррозии, мм/год	Остаточные напряжения, МПа
TiN	20	5.6	–9000
Ti–Ti_2N–Ti–TiN	4	0,6	–5000
Ti–Ti_2N–Ti–TiN–Ti–TiN	2	0.6	–5200
Ti_2N–Ti–TiN–Ti–TiN	8	1.2	–6800
TiN–Ti–Ti_2N–Ti–TiN	10	1.6	–7200
Ti–Ti_2N–Ti–Ti_2N–Ti–TiN	12	1,8	–5800
Ti–TiN–Ti–Ti_2N–Ti–TiN	6	1.2	–7100
Ti–TiN–Ti–TiN–Ti–TiN	16	2.2	–7500

Изменение расположения фазы Ti_2N в покрытии по-разному влияет на его свойства, что объясняется следующим образом. С увеличением длительности напыления и соответственно толщины покрытия число дефектов возрастает в связи с накоплением ростовых дефектов, обусловленных капельной

фазой, что в итоге приводит к уменьшению эффекта использования промежуточного слоя Ti_2N в качестве барьерного. По мере приближения к подложке число дефектов уменьшается, поэтому эффективность использования такого слоя увеличивается. Введение титановых прослоек прерывает рост столбчатых кристаллов TiN.

Время формирования слоев α-Ti и δ-TiN регламентируется. Время формирования первого твердого слоя должно быть в 3–4 раза больше, чем формирования α-Ti (которое составляет 2,5 мин), что обусловлено созданием плотной структуры достаточной толщины. При формировании последующих твердых слоев это время может быть увеличено в 4–7 раз, но не более, так как образование более толстого слоя может значительно повысить макронапряжения в нем, что приведет к образованию дефектов в мягком промежуточном слое и уменьшению коррозионной стойкости всего композита металл–покрытие.

Влияние первого слоя α-Ti на функциональные свойства покрытия значительно больше, чем последующих, которые являются только демпфирующими. Первый слой, стабилизируя слой нитрида и сорбируя примесные атомы кислорода, углерода и избыток азота, является запирающим покрытием для азота. Этот слой должен быть бестекстурным и иметь толщину не более 1 мкм.

6.5. Формирование промежуточных слоев

Исследование формирования покрытия α-Ti в качестве промежуточного слоя показало, что с увеличением толщины покрытия от 1,8 до 6,2 мкм значительно увеличилась его текстурованность (рис. 6.17). При этом растет дефектность самого покрытия, так, на поверхности покрытия α-Ti толщиной 6,2 мкм обнаружены следы Fe, что указывает на наличие микродефектов, диффузию ионов подложки на поверхность. Такая зависимость дефектности покрытия от толщины слоя ограничивает толщину α-Ti слоя до 1 мкм.

Кристаллографическая ориентация чередующихся слоев в многослойных TiN+α-Ti покрытиях и последовательность стадий их нанесения позволяют выявить особенности изменения структуры каждого предыдущего и последующего слоев (рис. 6.18). При этом можно выделить два принципиально различающихся случая формирования промежуточных слоев α-Ti. В первом случае формируется выраженная текстура (0002) слоя α-Ti (рис. 6.18, *в*), которая не образуется при нанесении покрытия в виде монослоев. Образование прослойки α-Ti с такой ориентацией обусловлено эпитаксиальным зарождением прослойки α-Ti на подслое TiN с выраженной (111) текстурой. Это свидетельствует о наличии когерентной поверхности раздела между слоями TiN и α-Ti с ориентационным соотношением $(111)_{TiN}//(0001)_{\alpha\text{-}Ti}$, типичным для соответствия гексагональной плотноупакованной и гранецентрированной решеток, которые имеют соответственно δ-TiN и α-Ti.

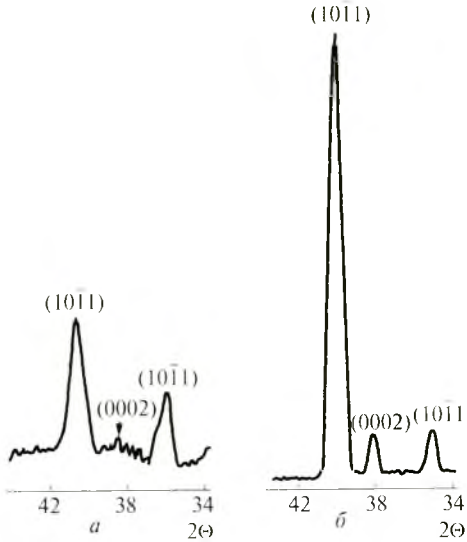


Рис. 6.17. Влияние толщины титанового покрытия на его текстуру при J = 60 А; $U_{оп}$ = 220–280 В; τ = 5мкм: *а* – d = 1,8 мкм; *б* – d = 6,2 мм

Изменение параметров процесса нанесения покрытий приводит к формированию прослойки α-Ti с текстурой (1011), типичной для текстуры монослоев α-Ti. Это свидетельствует об отсутствии эпитаксии между подслоем TiN и

прослойкой α-Ti и о независимом формировании кристаллов в прослойке. В этом случае поверхность сопряжения функционального (TiN) и релаксирующего (α-Ti) слоев будет не когерентной, а диффузной. Наличие диффузной границы раздела является оптимальным для реализации целей формирования многослойных покрытий, поэтому желательно обеспечить соответствующие режимы нанесения покрытий. Таким образом, в многослойном покрытии энергетическое воздействие плазмы сказывается в основном на кристаллографической ориентации промежуточного слоя α-Ti, а твердая фаза TiN не меняется и остается (111). Микротвердость почти не зависит от чередования слоев, а определяется в основном толщиной покрытия.

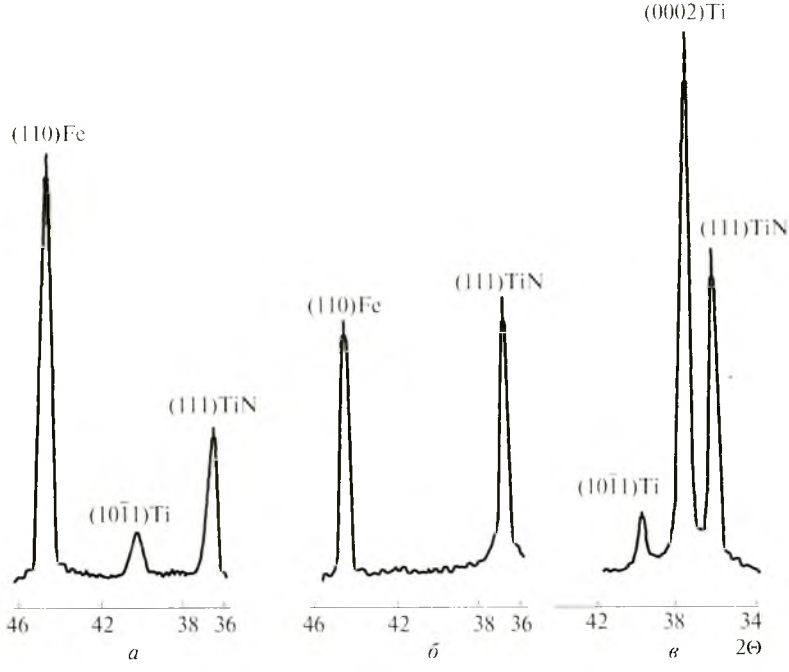


Рис. 6.18. Изменение фазового состава при формировании многослойных покрытий при J_a = 60А; $U_{оп}$ = 220–280 В:

а – Ti (2,5 мин) + TiN (5 мин, $2 \cdot 10^{-1}$ Па); *d* = 1,9 мкм; *б* – Ti (2,5 мин) + TiN (10 мин, $2 \cdot 10^{-1}$ Па) *d* = 2,8 мкм; *в* – Ti (2,5 мин) + TiN (7 мин) + Ti (2 мин); *d* = 2,7 мкм

6.6. Создание покрытий с минимизацией формируемых дефектов

Чередование слоев, особенно их толщины, значительно сказывается на дефектности образующегося композиционного покрытия. В слишком толстом промежуточном функциональном слое могут значительно повыситься макронапряжения, что приведет к образованию дефектов в мягком подслое и уменьшению его защитной способности (рис. 6.19); исследованиями установлено соотношение демпфирующих слоев к функциональным как 1:4.

Кристаллографическая ориентация структурных составляющих покрытия может меняться в зависимости от энергетических параметров процесса и времени напыления, что приводит к изменению всего комплекса свойств. Наилучшая работоспособность многослойных композиций достигается при кристаллографической ориентации компенсационного слоя титана $(11\bar{2}0)$, нитрида титана (111) и промежуточного слоя $(11\bar{2}0)$, а наиболее высоким уровнем физико-механических и эксплуатационных свойств и наилучшей совместимостью с подложкой обладают покрытия с чередованием слоев: подложка–Ti – Ti_2N–Ti–TiN–Ti – TiN.

Отсутствие пор и пониженный уровень остаточных макронапряжений в значительной степени повышают защитную способность многослойных покрытий по сравнению с монослойными. Например, для сталей многослойные покрытия имеют наиболее положительный исходный потенциал, в то время как для монослойных он приближается к потенциалу исследуемой стали.

У монослойных покрытий коррозионный ток больше возрастает, что свидетельствует об их меньшей коррозионной стойкости по сравнению с многослойными. На поляризационных кривых присутствуют пики плотности тока, соответствующие началу работы гальванической пары дно поры – покрытие. В дальнейшем процесс замедляется в результате заполнения поры (образование питтинга) продуктами коррозии. Самозатухание коррозионных процессов в многослойных по-

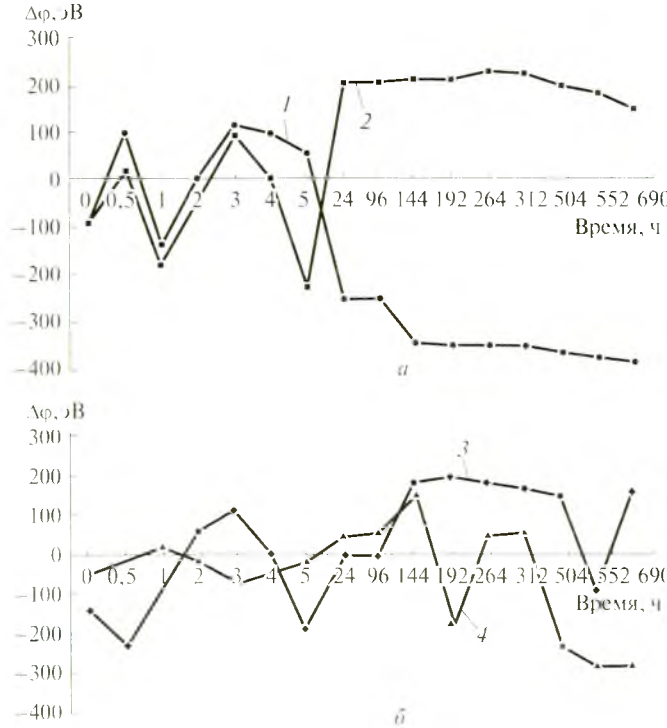


Рис. 6.19. Зависимость поверхностного потенциала стали 11Х11Н2В2МФ в 5%-ном растворе NaCl от композиции многослойного покрытия:
1 – TiN + TiN (5); *2* – TiN + TiN (10); *3* – Ti + TiN (7) + Ti + TiN (15); *4* – Ti + TiN (7) + + Ti + TiN (30)

крытиях и отсутствие подобного эффекта в монослойных, по-видимому, связано с различием электрохимических потенциалов слоев, которые снижают суммарный электрохимический потенциал композита покрытие – подложка (рис. 6.20). В ходе исследований физико-химических свойств покрытий было выявлено, что ВИП-покрытия обладают свойством самопассивации, если число микродефектов покрытия не превышает 5 на 1 см^2. При наличии сжимающих напряжений в покрытии в имеющихся порах протекает электрохимический процесс, результатом которого является залечивание пор. При этом поверхностный потенциал из активной зоны постепенно перемещается в пассивную зону и стабилизируется.

Формирование многослойных покрытий приводит к повышению качества наносимых покрытий и уменьшению их дефектности.

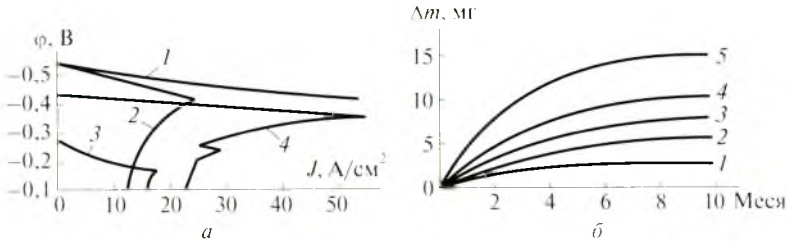


Рис. 6.20. Защитная способность покрытий на основе TiN на стали 13Х11Н2В2МФ:

а – анодные поляризационные потенциометрические кривые: *1* – сталь без покрытия; *2*, *4* – однослойные покрытия толщиной 2,5 и 1 мкм; *3* – многослойное покрытие 7 мкм; *б* – зависимость изменения массы образцов от длительности испытаний и пористости покрытий, 10^{-2} мм$^{-2}$: *1* – без пор; *2* – 2–3 поры; *3* – 5–7 пор; *4* – 10 пор; *5* – 10 пор (монослойное)

В процессе формирования покрытий происходит образование различного рода дефектов. Часть дефектов связана с состоянием исходной поверхности, часть с наличием в плазменном потоке капельных образований, а часть – с неравномерностью распределения плазмы в объеме камеры. При формировании однослойных покрытий дефекты практически не залечиваются. Формирование многослойных покрытий обеспечивает залечивание дефектов исходной поверхности, минимизацию влияния дефектов роста за счет прерывания их дальнейшего развития послойным нанесением промежуточных и функциональных слоев.

6.7. Формирование барьерных слоев, устраняющих диффузию ионов железа в покрытиях

Применение многослойных покрытий приводит к снижению дефектов и уменьшению числа микропор. Однако остается открытой проблема диффузионной проницаемости ионов элементов основы через покрытие на поверхность

создаваемого композита металл–покрытие. Это особенно актуально для ионов железа, так как они, выходя на поверхность, могут спровоцировать начало процесса коррозии. Ионы железа обладают большой подвижностью особенно с повышением температуры (рис. 6.21). Поэтому для уменьшения их диффузионной подвижности необходимо снизить температуру процесса формирования покрытия до 300–350 °С. В этом случае можно избежать появления ионов железа на обрабатываемой поверхности при формировании покрытия.

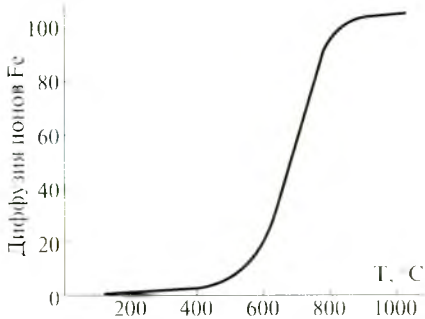


Рис. 6.21. Зависимость диффузии ионов Fe от температуры процесса напыления (30ХГСА)

Диффузионную подвижность ионов железа можно снизить и путем создания барьерных слоев из металлов.

Композиция Ti–Ti_2N–TiN обеспечивает высокую защитную способность для легированных сталей типа 13Х11Н2В2МФ. Защитная способность данной композиции на обычной конструкционной стали недостаточна.

Сталь 30ХГСА обладает высокой прочностью и технологичностью, но недостаточной коррозионной стойкостью.

Процесс коррозии – разрушение металла, вызванное электрохимическим взаимодействием с коррозионной средой, протекает на границе фаз металл–коррозионная среда и является многостадийным. Управляя этими стадиями, можно существенно снизить скорость коррозии или совсем ее остановить. Одним из широко распространенных методов снижения скорости коррозии является нанесение различных покрытий на поверхность защищаемого металла.

Для обеспечения требуемого уровня эксплуатационных свойств (в данном случае – для повышения износостойкости поверхности и защиты деталей от коррозионного воздействия

окружающей среды в условиях хранения и эксплуатации) покрытия должны удовлетворять определенным требованиям. Основными параметрами качества являются: равномерность покрытия по толщине, его пористость и твердость, а также его структура.

Ионная бомбардировка поверхности стали 30ХГСА активной плазмой Al в течение 5 мин приводит к образованию плотной оксидной пленки Al_2O_3 толщиной 350 нм с высокой защитной способностью. Последующий процесс конденсации покрытия на этой пленке должен сохранить высокую защитную способность, придав поверхности требуемую твердость и износостойкость. Твердости H_μ = 7–10 ГПа и износостойкости можно достичь путем нанесения завершающего слоя из соединения TiN.

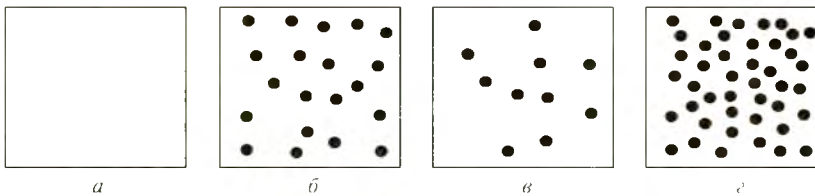


Рис. 6.22. Схема изменения пористости поверхностного слоя на стали 30ХГСА после ионной обработки Al в зависимости от композиции покрытия:

а – и.о. Al + Ti (15 мин); *б* – и.о. Al + Ti (5 мин) + TiN (30 мин) ($3 \cdot 10^{-1}$ Па) + TiN (10 мин) ($6 \cdot 10^{-1}$ Па); *в* – и.о. Al + напыление четырехслойного покрытия; *г* – и.о. Al + Ti (15 мин) + TiN (30 мин) ($3 \cdot 10^{-1}$ Па) + TiN (10 мин) ($6 \cdot 10^{-1}$ Па)

Однако при нанесении твердой составляющей покрытия происходит ухудшение его защитной способности. Так, при нанесении покрытий различных композиций пористость покрытия изменяется (рис. 6.22), особенно при нанесении соединения TiN. По-видимому, ионы Ti легко дефектуют пленку Al_2O_3, создавая пористую структуру. На поверхности кроме Ti отмечаются также следы соединения TiO. Это указывает на возможность локального значительного подъема температуры, что также приводит к увеличению числа дефектов получаемого покрытия. Наличие легирующих элементов в составе покрытия способствует выделению вторичных упрочняющих фаз, существенно повышающих работоспособность композиций покрытий.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем состоят особенности процессов модифицирования поверхности потоками газовой и металлической плазмы?
2. Перечислите технологические этапы процессов формирования модифицированных поверхностных слоев. Какие структурные изменения поверхностного слоя происходят при осуществлении этих процессов?
3. Как изменяется химический состав поверхности в процессах модифицирования и нанесения покрытий?
4. Как минимизировать дефекты покрытий при их формировании?
5. В чем состоят особенности процесса формирования однослойных покрытий? Многослойных покрытий?
6. Какую роль играют промежуточные слои при формировании многослойных покрытий?
7. Какую роль играют барьерные слои в обеспечении качества формируемых покрытий?

ГЛАВА 7 НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ БАРЬЕРНЫХ, ПРОМЕЖУТОЧНЫХ И ОСНОВНЫХ СЛОЕВ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ

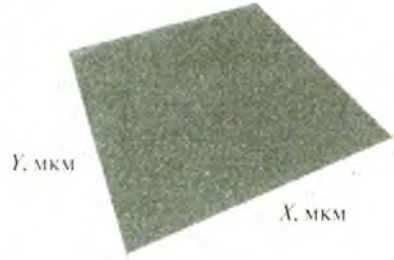
7.1. Нанометрические структуры конденсата материала, формирующего износокоррозионно-стойкие покрытия

Структура создаваемых в процессе ВИП обработки покрытий имеет сложное строение, так как на ее формирование влияют многие факторы: структура и нанорельеф исходной поверхности, составляющие потоков газовой и металлической плазмы, их энергетические параметры, чередование их воздействий на обрабатываемую поверхность.

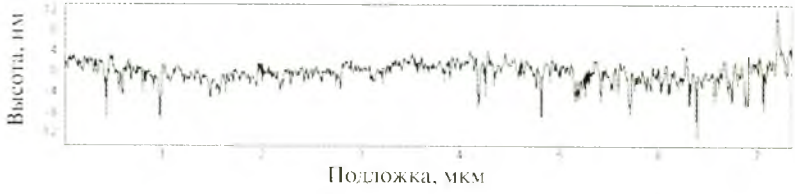
Формирование покрытий осуществляется при конденсации потока активной металлической плазмы на обрабатываемую поверхность образца или детали. В связи с этим возникает вопрос о роли обрабатываемого поверхностного слоя и его поверхностной наноструктуры в процессе конденсации покрытий, особенно на этапе образования кластеров и наноструктур, так как покрытие имеет собственную структуру и необходимо оценить ее изменение под влиянием наноструктуры обрабатываемой подложки. Для оценки наноструктурного состояния покрытия, формируемого из конденсата металлической плазмы разных металлов, исследования их наноструктуры проводились на атомарно гладкой кремниевой подложке и подложке из атомарно гладкой слюды. При нанесении из паровой фазы покрытия Au на поверхность слюды формируется ровный слой покрытия с мелкозернистой наноструктурой, среднее отклонение неровностей по площади скана составляет 1,57 нм, диапазон высот нанорельефа поверхности скана 4–12 нм (рис. 7.1). Структура покрытия не имеет поверхностных дефектов, так

как покрытие наносилось из паровой фазы, отличительной чертой которой является бездефектность формируемой структуры.

а



б



в

Рис. 7.1. Наноструктура атомарно гладкой поверхности слюды с покрытием Au (среднее отклонение неровностей по площади скана S_a = 1,57 нм):

а – скан поверхности 5,19 × 5,19 мкм; *б* – 3d изображение скана в масштабе 1:1; *в* – профиль поверхности по диагонали

Применение других методов получения активных металлических плазменных потоков со значительными энергией частиц и соответственно адгезионной прочностью приводит к формированию дефектов в структуре покрытий. При нанесении покрытия из конденсата плазменного потока Ti, полученного с помощью электродугового испарителя, в структуре покрытия при его напылении на поверхность слюды формируются дефекты (рис. 7.2).

При этом среднее отклонение неровностей по площади скана составило 3,51 нм, а диапазон высот нанорельефа поверхности скана изменился от 10 до 40 нм. Структура покрытия

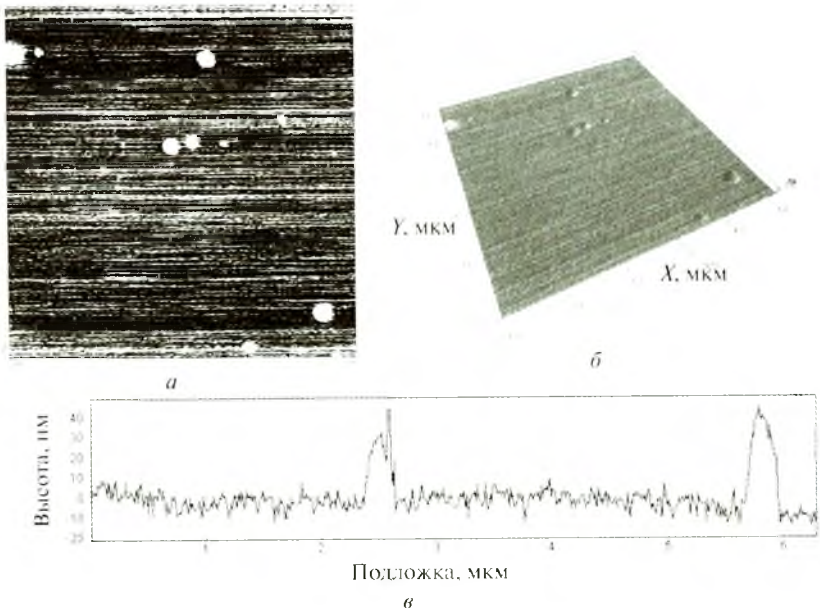


Рис. 7.2. Наноструктура атомарно гладкой поверхности слюды с покрытием Ti (S_a = 3,51 нм):

а – скан поверхности 5,18 × 5,18 мкм; *б* – 3d изображение скана в масштабе 1:1; *в* – профиль поверхности по диагонали

ровная, и только дефекты на поверхности скана в виде отдельных возвышений высотой до 40 нм создают дефектный нанорельеф поверхности. Нанесение покрытия из конденсата плазменного потока Ti на подложку из кремния привело к образованию структуры покрытия со средним отклонением неровностей по площади скана 2,78 нм. При этом в структуре покрытия также наблюдаются дефекты, однако высота дефектов не превышает 8 нм, а профиль поверхности более развит. Исследование фрагмента поверхности скана при увеличении площади скана до 1,0 ×1,0 мкм дало возможность уточнить наноразмеры сформированных частиц покрытия, их ориентацию, а также общий вид дефекта (рис. 7.3). Размер частиц покрытия при их малой высоте 5 нм составляет от 50 до 120 нм, и можно сказать, что наноструктура формируемого покрытия на атомарно гладкой поверхности имеет равномерный нанорель-

еф с дефектами, зависящими от способа образования плазменного потока. Поверхность наноструктурных покрытий является очень активной, поэтому любое внешнее воздействие на наноструктуру приводит к ее изменению.

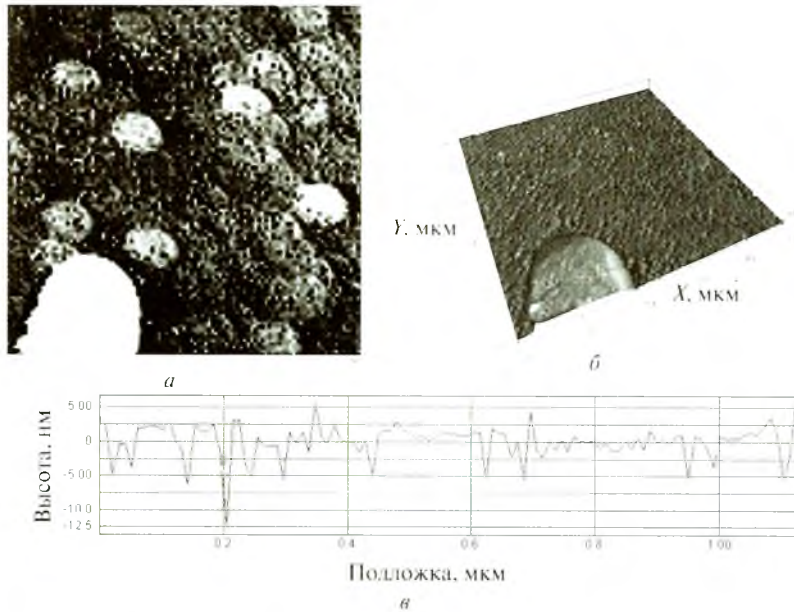


Рис. 7.3. Фрагмент наноструктуры атомарно гладкой поверхности кремния с покрытием Ti:

а – скан поверхности 1,0 × 1,0 мкм; *б* – 3d изображение скана в масштабе 1:1; *в* – профиль поверхности по диагонали

Структура нанесенного наноструктурного покрытия повторяет нанорельеф атомарно гладкой исходной поверхности и отличается от нее только незначительным числом дефектов, формируемых из плазменного потока.

Нанесение покрытий на металлическую поверхность, имеющую собственную наноструктуру исходной поверхности, позволяет создать новый структурный композит металл–покрытие со сложной структурой поверхности, сочетающей исходный нанорельеф и вновь сформированный нанорельеф покрытия.

7.2. Зависимость структурного строения поверхностных слоев покрытий от условий их формирования

Структура покрытий, формируемых на поверхности конструкционных металлических материалов, имеет внутреннюю поверхность, располагающуюся по границе металл–покрытие, и наружную по границе покрытие–внешняя среда. На процесс формирования внутренней поверхности большое влияние оказывает структурное состояние исходной обрабатываемой поверхности, а наружная поверхность формируется под влиянием структуры образовавшегося покрытия и дефектов потока активной плазмы наносимого покрытия. Для исследования процессов образования внутренней поверхности покрытия было создано покрытие на основе титана толщиной 15 мкм, что дало возможность отделить покрытие от подложки в виде фольги и получить поверхность, отражающую процесс формирования пограничного барьерного слоя в композите металл–покрытие.

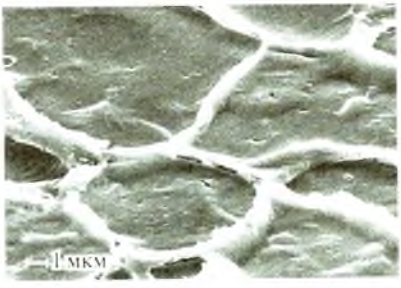
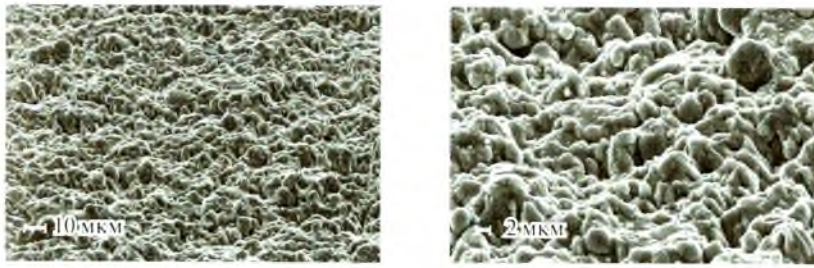


Рис. 7.4. Структура внутренней поверхности титанового покрытия толщиной 15 мкм в виде фольги при увеличении × 13500

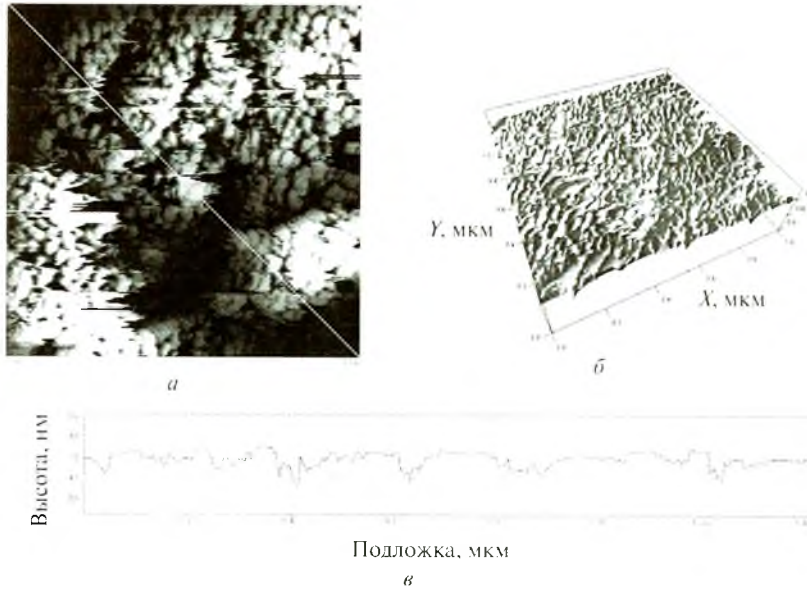
Внутренняя поверхность покрытия в виде фольги имеет не фронтально ровный макрорельеф, а макрорельеф в виде сетки (рис. 7.4) [7, 26]. Такое строение макрорельефа обусловлено тем, что нанесение покрытия производилось с одновременным заполнением возвышенных частей поверхности и ее впадин. Наружная поверхность покрытия толщиной 15 мкм в виде фольги имеет разветвленную поверхность за счет длительного воздействия плазменного потока Ti, и дефекты покрытия определяются в основном неравномерностью плазменного потока и его капельной фракцией (рис. 7.5).



а *б*

Рис. 7.5. Структура наружной поверхности титанового покрытия толщиной 15 мкм в виде фольги при увеличении:

а – × 1500; *б* – × 4500



а *б* *в*

Рис. 7.6. Фрагмент наноструктуры внутренней поверхности титанового покрытия толщиной 15 мкм в виде фольги (S_a = 16,4 нм):

а – скан поверхности 1×1 мкм; *б* – 3d изображение скана в масштабе 1:1; *в* – профиль поверхности по диагонали

Наноструктура внутренней поверхности не является сплошной, а образует первичное арочное покрытие, соприкасающееся с подложкой в отдельных точках, и общий вид скана

имеет развитую бугристую поверхность. Поэтому можно выделить два типа рельефа поверхности – протяженный ровный и возвышенный.

Ровный рельеф поверхности образуется при формировании покрытия на участке с протяженной обработанной поверхностью подложки (рис. 7.6), а возвышенный рельеф формируется при заполнении покрытием рисок подложки.

Наружная поверхность титанового покрытия толщиной 15 мкм в виде фольги сильно разветвлена, имеет отдельные крупные образования покрытия, в которых наблюдаются аномальные кристаллические образования с выходом на поверхность отдельных участков кристаллографических плоскостей (рис. 7.7).

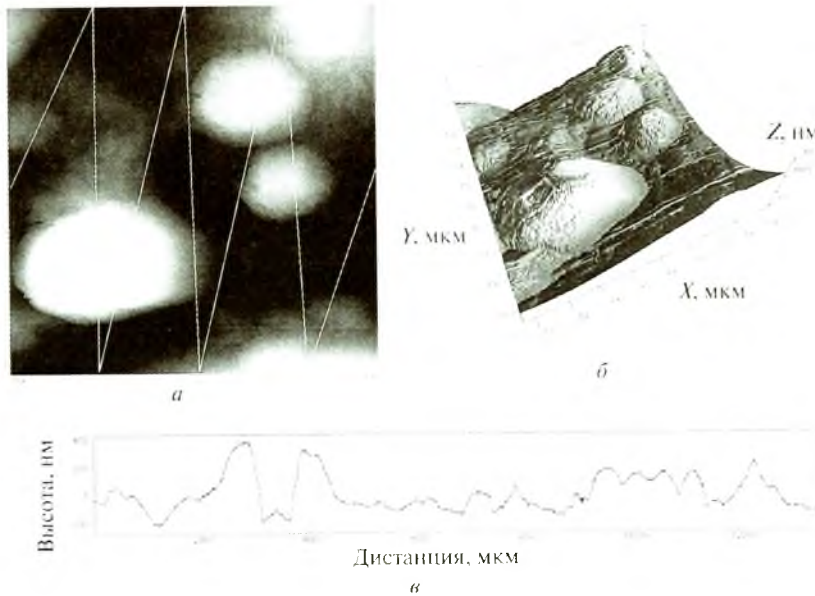


Рис. 7.7. Наноструктура наружной поверхности титанового покрытия толщиной 15 мкм в виде фольги:

а – скан поверхности 2,19 × 2,19 мкм; *б* – 3d изображение скана в масштабе 1:1; *в* – профиль поверхности по диагонали

Покрытие является сложным структурным соединением, состоящим из двух структурных поверхностей – наружной и внутренней, а также структуры самого покрытия, формирова-

ние которых происходит по различным механизмам. Каждая из этих структурных составляющих связана с формированием определенного комплекса эксплуатационных свойств [19, 42]. Так, внутренняя поверхность обеспечивает адгезионную связь покрытия с подложкой и включает в свой состав структуру промежуточного буферного слоя, который способствует формированию плотного кластерного слоя [41, 49]. Структура самого покрытия отвечает за формирование беспористого бестекстурного многослойного многокомпозиционного градиентного состава с определенными физико-химическими и механическими свойствами, повышающими работоспособность исходной подложки [3, 34]. Наружная структура поверхности связана с сохранением исходной шероховатости и обеспечением триботехнических свойств. Такое структурное построение предполагает оценку каждой составляющей для выяснения истинной картины их влияния на обеспечение заданного уровня эксплуатационных свойств.

7.3. Формирование нанометрических структур по границе металл–покрытие

Формирование свойств сконденсированного на обрабатываемую подложку покрытия начинается с его первых атомарных слоев. Согласно теории образования покрытий, увеличение числа атомов конденсата на подложке приводит к формированию кластерной структуры покрытия с постепенным переходом в наноструктурное состояние. Данная классическая теория формирования покрытий подтверждается только на атомарно гладких поверхностях, а при переходе к развитым поверхностям металлических конструкционных материалов механизм формирования покрытий меняется из-за естественных неровностей нанорельефа, образующихся при изготовлении деталей.

При нанесении покрытий на реальные поверхности металлических материалов с развитым нанорельефом покрытие точно повторяет исходный нанорельеф, дополняя его в той или иной степени нанорельефом структурных дефектов по-

крытия или нано- и макросоставляющими плазменного потока. Так, на стали 30ХГСА нанесенный слой титанового покрытия толщиной 50 нм (время напыления 150 с) полностью повторяет рельеф исходной поверхности, полученный после ее полировки наждачной бумагой № 0, дополняя его незначительными дефектами составляющих плазменного потока. Доведение времени выдержки до 5 мин приводит к росту толщины покрытия и увеличению как числа дефектов, так и их размеров (рис. 7.8). Такая зависимость роста числа дефектов от времени нанесения покрытия объясняется тем, что увеличение времени воздействия плазменного потока на обрабатываемую поверхность при хаотическом движении катодного пятна электродугового испарителя обусловливает поступление большей части негативной составляющей плазменного потока на подложку.

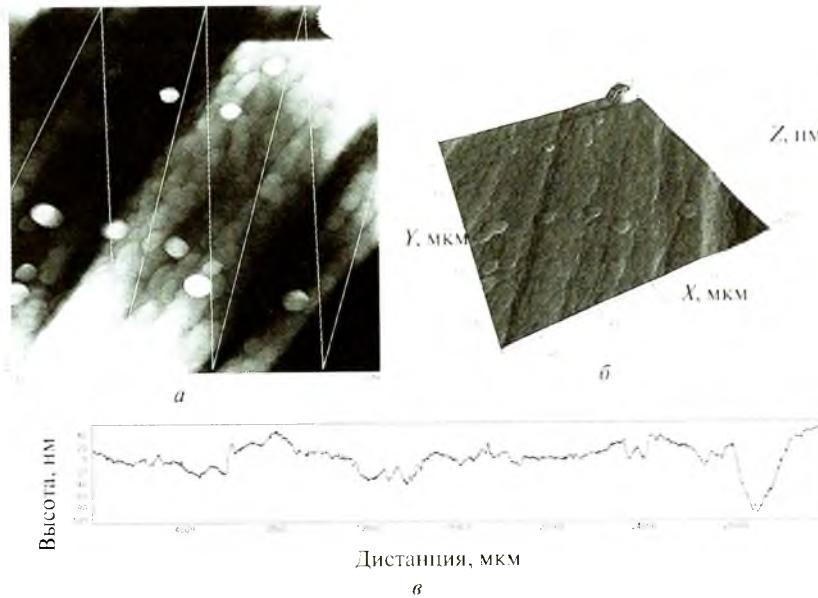


Рис. 7.8. Наноструктура поверхности образца из стали 30ХГСА после полировки (наждачной бумагой) с нанесенным покрытием Ti (5 мин) стандартным катодом (S_a = 22,6 нм):

а – скан поверхности 5,18 × 5,18; *б* – 3d изображение скана в масштабе 1:1; *в* – профиль поверхности по диагонали

Применение испарителя с управляемым движением катодного пятна уменьшает долю негативной составляющей плазменного потока на нанорельефе подложки (рис. 7.9). При нанесении титанового покрытия на титановую подложку характер изменения наноструктуры композита металл—покрытие и его нанорельеф практически не меняются.

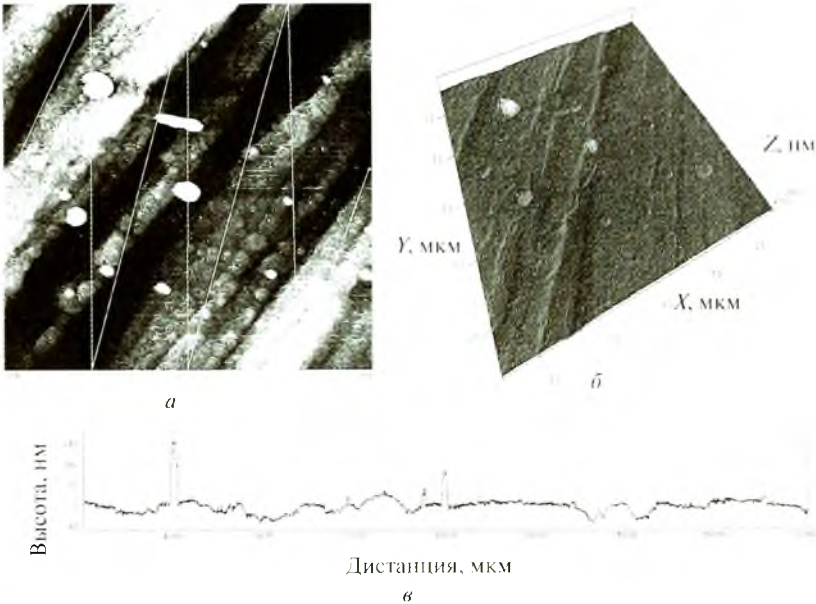


Рис. 7.9. Наноструктура поверхности образца из стали 30ХГСА после полировки (наждачной бумагой) с нанесенным покрытием Ti (150 с) управляемым катодом (S_a = 13,5 нм):

а – скан поверхности 5,18 × 5,18; *б* – 3d изображение скана в масштабе 1:1; *в* – профиль поверхности по диагонали

Нанесение мягкого покрытия Al на сталь 30ХГСА ограничивает возможности наноструктурных и нанорельефных исследований композиции, так как сканирующий зонд при своем движении размазывает данное покрытие. Алюминиевое покрытие удается исследовать только в составе двухэлементного покрытия Al (5 мин) и Ti (5 мин) с последующим диффузионным отжигом (10 мин). За счет нанесения подслоя Al наноструктура данного композита имеет разветвленную поверх-

ность с нанорельефом высотой до 120 нм (рис. 7.10) при среднем отклонении неровностей по площади скана S_a = 51,7 нм.

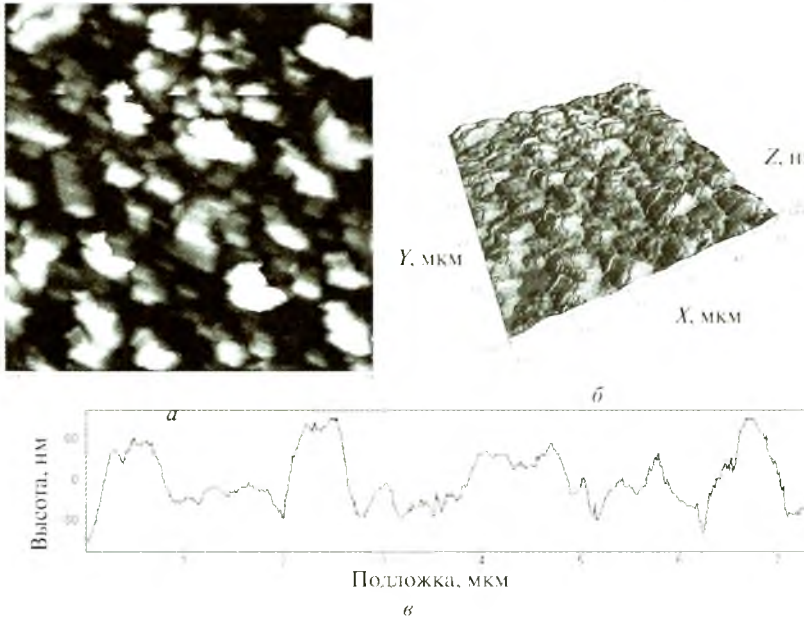


Рис. 7.10. Наноструктура поверхности образца из стали 30ХГСА после полировки (наждачной бумагой) с нанесенным покрытием Al (5 мин) и Ti (5 мин), с последующим диффузионным отжигом (10 мин):

а – скан поверхности 5,18 × 5,18; *б* – 3d изображение скана в масштабе 1:1; *в* – профиль поверхности по диагонали

Таким образом, при взаимодействии конденсата плазменного потока металла с подложкой формируются первичные нанометрические слои покрытия, т.е. создается внутренняя поверхность покрытия. Образованный поверхностный слой полностью повторяет нанорельеф исходной поверхности и в зависимости от материала, формирующего покрытие, может добавлять в его наноструктуру негативные составляющие плазменного потока. Внутренняя поверхность имеет незначительную глубину и ограничивается пределами существования кластеров и нанослоев, однако ее роль значительна, что следует учитывать при подборе элементов, формирующих данный поверхностный слой.

7.4. Формирование нанометрических структур при создании промежуточных и основных слоев в многослойных покрытиях

При формировании покрытий создаваемые структуры являются основным критерием работоспособности покрытий в различных условиях эксплуатации, который должен отражать не только структуру покрытия в целом, но и структуры, возникающие на составляющих ее этапах. Это особенно относится к этапам нанесения промежуточных и основных слоев, так как взаимные диффузионные процессы по границам этих слоев могут существенно изменять их структуру и состав. Как правило, структура наружной поверхности сформированного покрытия является суммарным результатом заключительного этапа формирования промежуточных и основных структурных слоев и отражает все технологические воздействия, осуществленные в процессе его образования. Структура наружной поверхности и ее рельеф состоят из поверхностей нано- и микроуровня, и их формирование начинается с образования наноповерхностей.

Создание многослойного покрытия из четырех функциональных слоев (рис. 7.11), содержащих однокомпонентную промежуточную и двухкомпонентную основную составляющие на основе системы Ti–N, привело к формированию ровного наноструктурного поверхностного слоя. Отдельные включения аномальных конусных кристаллографических образований (АККО) практически не изменяют среднее отклонение неровностей по площади скана, которое составило 21,9 нм, а максимальное отклонение нанорельефа не превышает 20 нм. За время формирования данного покрытия (64 мин) в структуре поверхностного слоя наблюдается образование только поверхностного дефекта типа АККО, который хорошо заметен в виде темных и светлых пятен на структурной фотографии поверхности при 500-кратном увеличении (рис. 7.12).

Зависимость роста числа дефектов типа АККО от увеличения числа функциональных слоев вследствие уменьшения времени формирования промежуточных и основных слоев связана с тем, что при увеличении числа функциональных слоев для

данной композиции возрастает суммарная пограничная поверхность между промежуточным и основным слоем, на котором происходит зарождение центров АККО. Данная композиция является по сути однокомпонентной по металлической основе Ti, поэтому необходим переход к двухкомпонентной металлической основе Ti–Al, позволяющей сократить образование центров АККО.

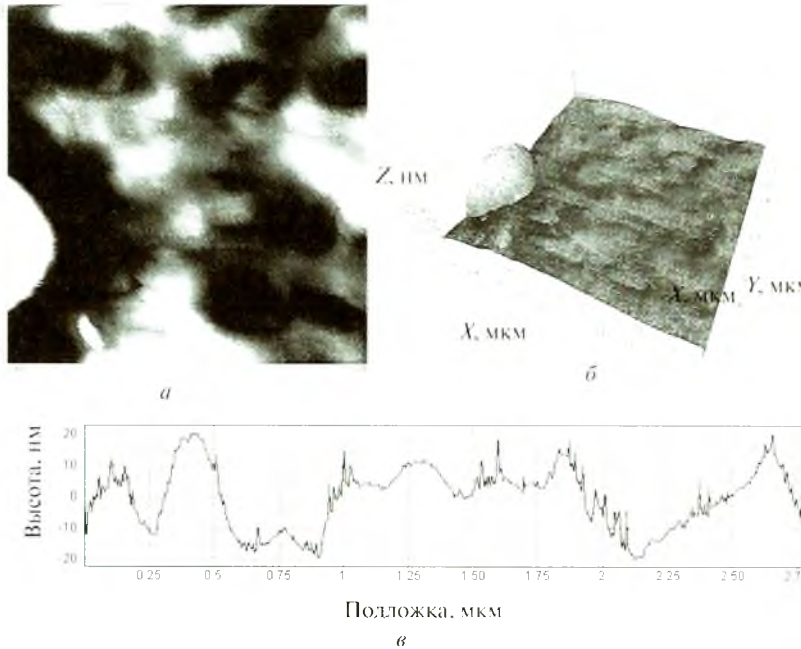
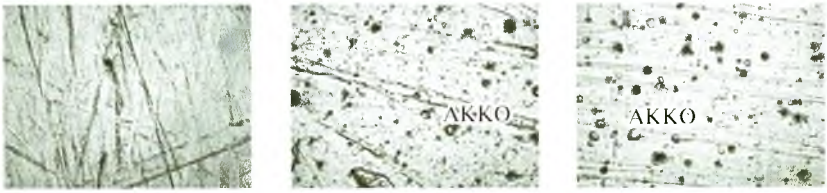


Рис. 7.11. Наноструктура поверхности образца из стали 30ХГСА после нанесения многослойного покрытия Ti (4 мин) + TiN (12 мин) (4 цикла, система Ti–N, (S_a = 21,9 нм):

а – скан поверхности 1,98 × 1,98 мкм; *б* – 3d изображение скана в масштабе 1:1; *в* – профиль поверхности по диагонали

При нанесении покрытий из четырех функциональных слоев, содержащих двухкомпонентную промежуточную и трехкомпонентную основную составляющую на основе системы Ti–Al–N, образуется рельефная наноструктурная поверхность (среднее отклонение неровностей по площади скана 30 нм, максимальное отклонение нанорельефа 60 нм). Увели-

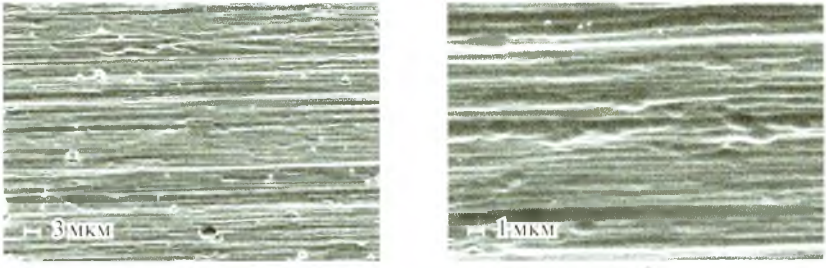
чение числа промежуточных и основных слоев способствует нарушению механизма образования АККО, и их число в структуре покрытия значительно сокращается (рис. 7.13).



а *б* *в*

Рис. 7.12. Структура поверхности образца стали 30ХГСА до и после нанесения многослойного покрытия на основе титана (увеличение × 500):

а – исходное состояние поверхности; *б* – поверхность после нанесения многослойного покрытия Ti (4 мин) + TiN (12 мин) (4 цикла); *в* – поверхность после нанесения многослойного покрытия Ti (1 мин) + TiN (1 мин) (8 циклов) + Ti (1 мин) + TiN (3 мин) (12 циклов)



а *б*

Рис. 7.13. Структура поверхности многослойного двухкомпонентного покрытия Ti–Al (1 мин) + Ti–Al–N (1 мин) (8 циклов) + Ti–Al (1 мин) + Ti–Al–N (3 мин) (12 циклов) на стали 30ХГСА с АККО при увеличении:

а – × 3000; *б* – × 9000

Таким образом, при ВИП-обработке необходимо учитывать закономерности структурного строения и влияние параметров технологических воздействий, с целью получения необходимого комплекса эксплуатационных свойств, формирующих структуры и свойства покрытий различного класса:

◊ структурное строение покрытий, заключающееся в том, что любой формируемый слой покрытия имеет в своей основе две поверхности – внутреннюю и наружную, т.е. структура покрытий, формируемых на поверхности конструкционных метал-

лических материалов, имеет на любом временно́м отрезке формирования внутреннюю поверхность, располагающуюся по границе металл—покрытие, и наружную по границе покрытие—внешняя среда. На формирование внутренней поверхности большое влияние оказывает структурное состояние исходной обрабатываемой поверхности, а наружная поверхность формируется под влиянием структуры образовавшегося покрытия и дефектов потока активной плазмы наносимого покрытия;

- рельеф поверхностного слоя создаваемого покрытия полностью повторяет нанорельеф исходной поверхности, но добавляет в него структурные дефекты роста покрытий в виде АККО капельной фракции потока металлической плазмы;
- для уменьшения дефектов в покрытии необходимо осуществлять процесс создания многослойных покрытий, чередуя промежуточные и основные слои в соотношении 1 : 4.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем выражается влияние подложки на формирование дефектов осаждаемого поверхностного слоя?
2. Раскройте структурное строение поверхностных слоев осаждаемых покрытий.
3. Как формируются нанометрические структуры по границе металл—покрытие?
4. Опишите структуру нанометрических промежуточных и основных слоев.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Формирование энергетического состояния поверхности при изготовлении деталей и последующей вакуумной ионно-плазменной обработке

На рис. П1 представлены этапы формирования энергетического состояния поверхности, определяемого приведенным поверхностным потенциалом $V_п$ при изготовлении деталей.

Заготовка будущей детали не имеет конструкторских поверхностей и обладает исходной «внутренней» структурой основного материала *1*. В процессе воздействия на заготовку технологического инструмента *2* происходит формирование структурно измененной «дефектной» поверхности *3* с очень высокой реакционной способностью. Время существования поверхности в таком состоянии крайне мало, поэтому измерение приведенного поверхностного материала невозможно. Воздействие технологической атмосферы *4* на высокоактивированную поверхность приводит к формированию «загрязненного» многокомпонентного поверхностного слоя *5*, состоящего из адсорбентов, простых и сложных оксидов и т.п. Изменение приведенного поверхностного потенциала $V_п$ происходит в течение всего времени обработки и после ее окончания может быть измерено. Проведение различных видов очистки поверхности после обработки *6*, приводит к изменению энергетического состояния поверхности, а измерение значения $V_п$ позволяет сделать вывод о ее реакционной способности *7*. Во время хранения готовая деталь находится под воздействием временнóго и атмосферного факторов *8*, в результате чего формируется окончательная структура поверхностного слоя детали *9*. Измерение значения $V_п$ можно проводить на любом этапе хранения и тем самым следить за стабильностью свойств готового изделия.

Метод неразрушающего контроля энергетического состояния поверхности получил наибольшее применение при реализации технологий вакуумной ионно-плазменной обработки. Современный уровень развития этих технологий позволяет считать их наиболее перспективными, экологически чистыми

процессами, создающими сложные композиции из модифицированных поверхностных слоев и многофункциональных покрытий.

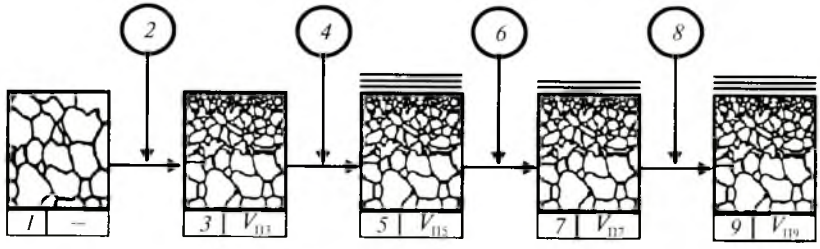


Рис. П1. Этапы формирования приведенного поверхностного потенциала $V_п$ при изготовлении детали

На рис. П2 представлены этапы процесса формирования приведенного поверхностного потенциала при ВИП-обработке. Как правило, процессы нанесения внутренних покрытий (модифицирование), внешних покрытий (конденсация) и комбинированных покрытий являются финишными в технологической цепочке изготовления детали. Поэтому будем считать, что деталь, которая поступает на ВИП-обработку, взята со склада и ее приведенный поверхностный потенциал соответствует состоянию поверхности *9* на рис. П1. Проведение различных видов очистки поверхности перед применением ВИП-обработки 10 изменяет приведенный поверхностный потенциал и улучшает реакционную способность поверхности детали перед ее размещением в вакуумной камере ВИП-установки *11*.

Первой технологической процедурой, проводимой при ВИП-обработке, является ионная очистка поверхности детали и последующее травление поверхности газовой плазмой *12*. С целью активации процесса очистки эта процедура, как правило, проводится при ассистировании электронным нагревом поверхности детали. В зависимости от энергии газовой плазмы могут быть получены поверхности с различной реакционной способностью *13a*, *b*, *c*, *d*. В процессе очистки поверхности от комплексных «загрязнений», который проводится при низком уровне энергии газовой плазмы, формируется поверхность *13a* с довольно хорошей реакционной способностью, необходи-

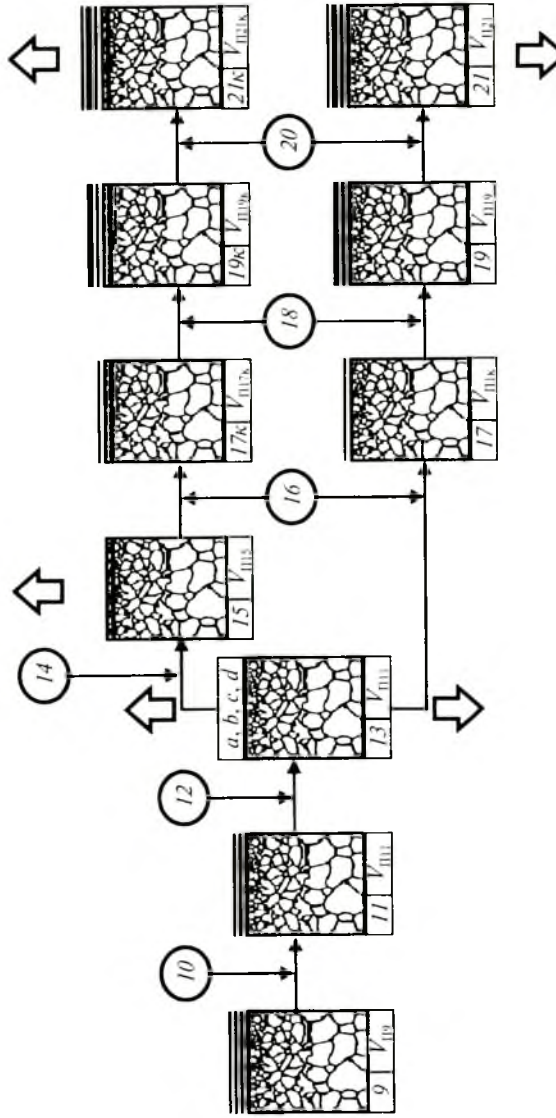


Рис. П2. Этапы формирования приведенного поверхностного потенциала $V_п$ при ВИП-обработке.

мой для проведения последующих процедур ВИП-обработки. Повышение энергии газовой плазмы приводит к началу процесса травления материала детали и формирует поверхность с более высоким уровнем реакционной способности и измененной топографией – шероховатость поверхности после травления меньше, чем в исходном состоянии: $R_{a(\text{тр})} < R_{a(\text{исх})}$ (*13b*). В этом случае можно говорить о ионно-плазменном полировании детали, а травление газовой плазмой может иметь характер финишной процедуры.

Дальнейшее повышение уровня энергии плазмы приводит к формированию поверхности с высокой реакционной способностью и значительным изменением шероховатости: $R_{a(\text{тр})} > R_{a(\text{исх})}$ (*13c*). Происходит активное растравливание поверхностного слоя детали. Продолжение процесса травления приводит к полному стравливанию дефектного слоя материала и получению структуры поверхности, сравнимой с внутренней (бездефектной) структурой материала *13d*. При этом реакционная способность поверхности уменьшается, а приведенный поверхностный потенциал $V_{\text{п}}$, измеренный после выемки детали из вакуумной камеры, будет превышать значения $V_{\text{п}}$, полученные на поверхностях, с более высоким уровнем реакционной способности. Такая низкая реакционная способность поверхности позволяет сохранять ее чистоту довольно долгое время, а процедура травления газовой плазмой так же, как и в случае «ионно-плазменного полирования», может иметь характер финишной процедуры.

После проведения ионной очистки и травления поверхности воздействуем на нее газовой и (или) металлической плазмой *14* и приходим к формированию модифицированного слоя поверхности детали *15*, который также принято называть «внутренним покрытием»[1]. Так как функциональные свойства внутреннего покрытия формируются целенаправленным образом, в ряде случаев технологическая процедура его создания может быть финишной и его свойства становятся свойствами поверхности готовой детали.

---

[1] См.: *Бобров Г.В., Ильин А.А.* Нанесение неорганических покрытий. Теория, технология, оборудование. М. : ИнтерметИнжиниринг, 204.

Воздействие металлической плазмы *16* на поверхность *13* или *15* приводит к формированию барьерного поверхностного слоя *17* или *17к*, обеспечивающего активацию адгезионных процессов на следующих этапах ВИП-обработки. Комбинированное покрытие на поверхности *17к* является результатом последовательного нанесения внутреннего (модифицирование) и внешнего (конденсация) покрытий на поверхность *13*.

Комплекс воздействий *18* многокомпонентной металлической и газовой плазмы на поверхность *17* или *17к* формирует на ней систему многослойных, многокомпонентных, градиентных покрытий *19* или *19к*. Процесс формирования поверхности при ВИП-обработке заканчивается воздействием металлической и газовой плазмы *20*, в процессе которого формируется функциональное (многофункциональное) покрытие *21* или *21к*.

Таким образом, в результате проведения ВИП-обработки обеспечивается получение внутренних *15*, внешних *21* и комбинированных *21к* покрытий, обладающих необходимыми свойствами, обеспечивающими работоспособность деталей в различных условиях эксплуатации.

Современный уровень требований, предъявляемых к функциональным и качественным характеристикам сложных многокомпонентных и многослойных покрытий, обеспечивается применением универсального ВИП-оборудования с ЧПУ, позволяющего реализовывать многостадийные и многофакторные технологические процессы в течение одной загрузки вакуумной камеры[1]. При отработке серийной технологии нанесения покрытий и назначении режимов обработки необходимо располагать информацией об энергетическом состоянии поверхности и ее реакционной способности на всех этапах обработки. В связи с этим необходимо провести поэтапную отработку отдельных технологических процедур и измерений приведенного поверхностного потенциала, которые должны выполняться в специальных атмосферных условиях и в течение небольшого промежутка времени (до 15 мин) после выем-

[1] См.: *Плихунов В.В.* Комплексная система формирования технологических процессов вакуумной ионно-плазменной обработки // Авиационная промышленность. 2010. № 2. С. 23–27.

ки образца из вакуумной камеры. После определения приведенного поверхностного потенциала и назначения режимов обработки на отдельных этапах формируется единый технологический цикл серийной ВИП-обработки, который реализуется на универсальном оборудовании в течение одной загрузки вакуумной камеры.

Представленные этапы процесса формирования энергетического состояния поверхности конструкционных материалов при ВИП-обработке и метод определения приведенного поверхностного потенциала помогают определять наиболее важные моменты при создании качественных покрытий и назначать мотивированные режимы их нанесения.

Библиографический список

1. *Аксёнов И.И.* Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. Харьков : ННЦ ХФТИ, 2005. 312 с.
2. *Андреев А.А.* Электронная модель катодного пятна вакуумной дуги // Вопросы атомной науки и техники. Серия : Плазменная электроника и новые методы ускорения. 2003. № 4. С. 203–207.
3. *Береснев В.М., Толок В.Т., Гриценко В.И.* Покрытия на основе тугоплавких соединений, осаждаемых из потоков металлической плазмы вакуумной дуги // ФИП. 2003. Т. 1, № 3. С. 237–257.
4. *Бецофен С.Я., Петров Л.М.* Особенности рентгеновского измерения остаточных напряжений в TiN тонких покрытиях // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. № 1. С. 179–185.
5. *Бецофен С.Я., Петров Л.М., Ильин А.А.* Технологические основы формирования функциональных покрытий различного назначения методами вакуумной ионно-плазменной обработки // Покрытия, упрочнение, очистка. Экологически безопасные технологии и оборудование : тезисы докладов межотраслевой научной конференции. М., 1995. С. 5.
6. Блок подготовки поверхности для напыления металлов и их соединения на металлы, диэлектрики и пластинки / В.П. Борзенко, О.С. Волков, С.Н. Дрожжин [и др.] // Экологически чистая вакуумная технология – процессы, оборудование, свойства, методы контроля, области применения : тезисы докладов межотраслевой конференции. М., 1993. С. 21.
7. *Брандон Д., Каплан У.* Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М. : Техносфера, 2006. 384 с.
8. *Бугрова А.И., Ким В.П.* Современное состояние физических исследований в ускорителях с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения // Плазменные ускорители и ионные инжекторы. М. : Наука, 1984. С. 107–129.
9. Вакуумная ионно-плазменная обработка конструкционных материалов авиационной техники / А.А. Ильин, В.В. Плиху-

нов, Л.М. Петров и др. // Авиационная промышленность. 2007. № 1. С. 31–34.

10. Вакуумная ионно-плазменная поверхностная обработка и перспективы применения ее в машиностроении / А.А. Ильин, В.В. Плихунов, Л.М. Петров // Технология машиностроения. 2007. № 9. С. 33–35.

11. Влияние ионного азотирования на процесс окисления титановых сплавов / Л.М. Петров, С.Б. Иванчук, С.М. Сарычев, В.С. Спектор // Новые материалы и технологии : тезисы докладов Всероссийской научно-технологической конференции (НМТ-2004). М., 2004. С. 82–83.

12. Влияние процесса вакуумной ионно-плазменной обработки на газонасыщение титанового сплава ВТ6 / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, Л.М. Петров [и др.] // Международная конференция «Ti-2007 в СНГ». 2007. С. 452–453.

13. Высокоэффективный эмиттер электронов на основе гексаборида лантана / В.С. Кресанов, Н.П. Малахов, В.В. Морозов [и др.]. М. : Энергоатомиздат, 1987. 108 с.

14. Газонасыщение титановых сплавов при вакуумной ионно-плазменной обработке / А.А. Ильин, Л.М. Петров, С.Б. Иванчук [и др.] // Ti -2006 в СНГ: Международная конференция. Киев, 2006. С. 301–305.

15. *Григорьев А.Н.* Пусковое устройство для вакуумно-дугового испарителя // Вакуумные технологии и оборудование : сборник докладов 6-й Международной конференции. Харьков, 2003. С. 262–263.

16. *Данилин Б.С., Киреев В.Ю.* Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов // М. : Энергоатомиздат, 1987. С. 108.

17. *Джейнс Г., Джонсон Дж.* Экспериментальное исследование колебаний и сопровождающей их аномальной электронной диффузии в холловских ускорителях постоянного тока, работающих при низком давлении // Прикладная магнитная гидродинамика. М. : Мир, 1965. С. 235–259.

18. *Дороднов А.М., Петросов В.А.* О физических принципах и типах вакуумных технологических плазменных устройств // Журнал технической физики. 1981. Т. 51, № 3. С. 504–524.

19. *Егоров А.В., Черных А.В.* Способ получения коррозионно-стойких покрытий золотистого цвета на подложках : патент. 1995. 2039127 С1.

20. Защитные свойства титановых покрытий, осажденных на сталь из сепарированного плазменного потока / Ж.А. Мрочек, А.К. Вершина, С.Д. Изотова, А.А. Пителько // Защита металлов. 1990. Т. 26, № 5. С. 840–842.

21. Ионно-вакуумные технологии создания градиентных, нанометрических поверхностных структур в конструкционных материалах / А.А. Ильин, Л.М. Петров, С.Я. Бецофен, В.С. Спектор. М., 2005.

22. Исследование влияния различных видов обработки поверхности на эффективность ионного азотирования Ti сплавов / Л.М. Петров, В.С. Спектор, С.Б. Иванчук [и др.] // Научные труды МАТИ. 2005. Вып. 9 (81). С. 17–22.

23. *Кесаев И.Г.* Катодные процессы вакуумной дуги. М. : Наука, 1968.

24. *Кесаев И.Г., Пашкова В.В.* Электромагнитная фиксация катодного пятна // Журнал технической физики. 1959. Т. 29. № 3. С. 287–298.

25. *Кимблин С.У.* Эрозия электродов и ионизационные процессы в приэлектродных областях вакуумных дуг и при атмосферном давлении, экспериментальное исследование плазмотронов. Новосибирск : Наука, 1977. С. 226–253.

26. *Кларк Э.Р., Эберхард К.Н.* Микроскопические методы исследования материалов. М. : Техносфера, 2007. 376 с.

27. Комбинированные защитные покрытия / А.К. Вершина, Ж.А. Мрочек, С.Д. Изотова [и др.] // Прогрессивные методы получения конструкционных материалов и покрытий, повышающих долговечность деталей машин : тезисы докладов конференции. 1990.

28. Комплексная оценка качества формирования ионно-вакуумных покрытий и диффузионного модифицирования поверхности деталей и изделий авиационной техники / С.Я. Бецофен, Л.М. Петров, С.Б. Иванчук [и др.] // Авиационная промышленность. 2003. № 4. С. 53–58.

29. Комплексная оценка качества формирования ионно-вакуумных покрытий и диффузионного модифицирования поверх-

ности деталей и изделий машиностроения / Л.М. Петров, А.И. Чернявский, С.М. Сарычев, С.Б. Иванчук // Научные труды МАТИ. 2002. Вып. 5 (77). С. 85–90.

30. Многослойные коррозионно-стойкие ионно-плазменные покрытия / А.Г. Моляр, Л.М. Петров, В.Ф. Шамрай, Р.Н. Роняк // Вопросы авиационной науки и техники. 1993. Вып. 2 (27). С. 156–167.

31. Оборудование, технологии и методы контроля для осуществления комплексного подхода к формированию многофункциональных покрытий и модифицированных слоев методом вакуумной ионно-плазменной обработки / В.В. Плихунов, Л.М. Петров, С.Б. Иванчук [и др.]. Гидроавиасалон-2010 : сборник докладов IX научной конференции по гидроавиации. Геленджик, 5–6 сент. 2010. С. 188–193.

32. Особенности подготовки поверхности титановых сплавов при вакуумной ионно-плазменной обработке / А.А. Ильин, В.В. Плихунов, Л.М. Петров [и др.] // Авиационная промышленность. 2006. № 4. С. 23–26.

33. Оценка структурного состояния поверхности титановых сплавов по изменению величины поверхностного потенциала / В.В. Плихунов, Л.М. Петров, С.Б. Иванчук [и др.] // Международная конференция «Ti-2009 в СНГ». Одесса, 2009. С. 348–352.

34. *Падеров А.Н., Векслер Ю.Г.* Способ нанесения многослойного покрытия на металлические изделия : патент. 2004. 2228387 С2.

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

36. Плазменные ускорители / С.Д. Гришин, Л.Б. Лесков [и др.]. М. : Машиностроение, 1983. С. 231.

37. Подготовка поверхности титановых сплавов при вакуумной ионно-плазменной обработке / Л.М. Петров, С.Б. Иванчук, С.М. Сарычев, Т.В. Федорова // Быстрозакаленные материалы и покрытия: 6-я Всероссийская с международным участием научно-техническая конференция. М., 2007.

38. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) / И.И. Аксёнов, А.А. Андреев, В.Г. Брень [и др.] // Украинский физический журнал. 1979. Т. 24, № 4. С. 515–525.

39. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М. : Мир, 1987. 592 с.

40. *Саксаганский Г.Л.* Электрофизические вакуумные насосы. М. : Энергоатомиздат, 1988. 280 с.

41. Способ и устройство нанесения покрытий методом плазмохимического осаждения / Г.Е. Ремнев, И.Ф. Исаков, В.А. Тарбоков, В.А. Макеев : патент. 2003. 2205893 С2.

42. Способ получения градиентной твердой коррозионно-стойкой композиции на поверхности образцов из твердых сплавов и легированных сталей : патент / К.Н. Полещенко, В.А. Мухин, П.Б. Гринберг [и др.]. 2004. 2268323 С1.

43. Структура и свойства ионно-плазменных покрытий / С.Я. Бецофен, Л.М. Петров, Э.М. Лазарев, Н.А. Коротков. Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 3. С. 158–165.

44. Технические особенности формирования коррозионно-износостойких поверхностных структур на конструкционных сталях при вакуумной ионно-плазменной обработке / В.В. Плихунов, Л.М. Петров, С.Б. Иванчук, А.Н. Смирнова // Гидроавиасалон-2008 : сборник докладов VII научной конференции по гидроавиации. Геленджик, 2008. С. 339–243.

45. Управление структурой поверхности и свойствами деталей из титановых сплавов методом вакуумной ионно-плазменной обработки (ВИПО) / Л.М. Петров, В.С. Спектор, С.Б. Иванчук, П.Г. Биндер // Быстрозакаленные материалы и покрытия: 5-я Всероссийская международная научно-техническая конференция. М., 2006. С. 239–243.

46. Устройство электродугового нанесения металлических покрытий в вакууме / В.Н. Луценко, В.Г. Падалка, Л.П. Саблев, Р.И. Ступак // Авторское свидетельство СССР. 1985. № 1184291.

47. *Фридрихов С.А., Мовнин С.М.* Физические основы электронной техники. М. : Высшая школа, 1982. 608 с.

48. *Чернявский А.И., Сарычев С.М., Иванчук С.Б.* Оценка качества ионно-вакуумных покрытий и диффузионного модифицирования поверхности деталей авиационно-космической техни-

ки // Ракетно-космическая техника: фундаментальные и прикладные проблемы: 2-я международная научная конференция. 19–21 ноября 2003 г. М., 2003. С. 84–89.

49. *Шульгин А., Герасимов М.В.* Многослойное коррозионностойкое покрытие : патент. 1996. 2065893 С1.

50. Экспериментальное исследование плазменного ускорителя с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения / А.И. Морозов, Ю.В. Есипчук, Г.И. Тилинин [и др.] // Журнал технической физики. 1972. Т. 42. С. 54–63.

51. Электродуговой испаритель металлов с магнитным удержанием катодного пятна / Л.П. Саблев, Ю.И. Долотов, Р.И. Ступак, В.А. Осипов // ПТЭ. 1976. № 4. С. 247–249.

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ 5

ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОТОКОВ АКТИВНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ . . . 7

1.1. Электродуговые источники плазмы 7
1.2. Закономерности движения катодного пятна в зависимости от материала катода 12
Контрольные вопросы 20

ГЛАВА 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ В РАБОЧЕМ ОБЪЕМЕ ВАКУУМНЫХ УСТАНОВОК 21

2.1. Формирование металлической плазмы электродуговыми серийными испарителями в рабочем объеме вакуумной установки 21
2.2. Формируемые структуры и свойства 26
2.3. Формирование газовой плазмы в рабочем объеме вакуумных установок 30
2.4. Образование поверхностных структур при воздействии плазменного потока на поверхность конструкционного материала 35
Контрольные вопросы 41

ГЛАВА 3. КАПЕЛЬНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА И ЕЕ УСТРАНЕНИЕ 42

3.1. Капельная составляющая плазменного потока 42
3.2. Аномальные кристаллические дефектные образования 44
Контрольные вопросы 49

ГЛАВА 4. ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОТОКОВ ГАЗОВОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ 50

4.1. Оценка свойств поверхностного слоя при воздействии плазменных потоков 50
4.2. Формирование свойств поверхности под воздействием газовой плазмы 59
4.3. Формирование свойств поверхности под воздействием металлической плазмы 66
4.4. Формирование свойств оксидных слоев при активирующем нагреве газовой плазмой 71
Контрольные вопросы 78

ГЛАВА 5. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЭТАПОВ . . . 80

5.1. Технологические этапы очистки и активации поверхности 80
5.2. Технологические этапы модифицирования и нанесения покрытий 83
Контрольные вопросы 86

ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ 87

6.1. Модифицирование поверхностных слоев конструкционных металлических материалов 87
6.2. Формирование химического состава поверхности при модифицировании и осаждении покрытий 96
6.3. Формирование однослойных покрытий с минимизацией дефектов . . . 103
6.4. Формирование многослойных покрытий с минимизацией дефектов . . . 116
6.5. Формирование промежуточных слоев 119
6.6. Создание покрытий с минимизацией формируемых дефектов 122
6.7. Формирование барьерных слоев, устраняющих диффузию ионов железа в покрытиях 124
Контрольные вопросы 127

ГЛАВА 7. НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ БАРЬЕРНЫХ, ПРОМЕЖУТОЧНЫХ И ОСНОВНЫХ СЛОЕВ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ 128

7.1. Нанометрические структуры конденсата материала, формирующего износокоррозионно-стойкие покрытия 128
7.2. Зависимость структурного строения поверхностных слоев покрытий от условий их формирований 132
7.3. Формирование нанометрических структур по границе металл—покрытие 135
7.4. Формирование нанометрических структур при создании промежуточных и основных слоев в многослойных покрытиях 139
Контрольные вопросы 142

Приложение. Формирование энергетического состояния поверхности при изготовлении деталей и последующей вакуумной ионно-плазменной обработке 144

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 150

Учебное издание

Ильин Александр Анатольевич,
Плихунов Виталий Валентинович,
Петров Леонид Михайлович,
Спектор Виктор Семенович

Вакуумная ионно-плазменная обработка

Учебное пособие

Оформление художника *С.Б. Дьякова*
Художественный редактор *А.В. Антипов*
Компьютерная верстка *А.В. Антипов*
Корректор *Ю.В. Жаркова*

Подписано в печать 25.06.2013
Формат 60×90/16. Бумага офсетная
Печ. л. 10,0. Усл. печ. л. 10,0
Уч.-изд. л. 11,53. Тираж 1000 экз. Заказ № 3277.

Издательский Дом «Альфа-М»
Адрес: 127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1
Тел./факс: (495) 363-4270 (доб. 573)
E-mail: alfa-m@inbox.ru

ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М»
Адрес: 127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1

По вопросам приобретения книг обращайтесь:

- Отдел продаж «ИНФРА-М», 127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1; *тел.* (495) 363-4260; *факс* (495) 363-9212; *e-mail* books@infra.ru
- Отдел «Книга–почтой», *тел.* (495) 363-4260 (доб. 232, 246)

Отпечатано в ОАО «Можайский полиграфический комбинат»
143200, г. Можайск, ул. Мира, 93
www.oaompk.ru, www.оаомпк.рф тел.: (495) 745-84-28, (49638) 20-685

ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М»

Издательский Дом «Альфа-М»

Е.Л. Бибиков, А.А. Ильин

Процессы кристаллизации и затвердевания

Учебное пособие

М. : Альфа-М : ИНФРА-М, 2013. 352 с.

ISBN 978-5-98281-341-1 («Альфа-М»)
ISBN 978-5-16-006662-2 («ИНФРА-М»)

Гриф УМО

Рассматриваются физико-химические процессы, происходящие в период затвердевания металлических расплавов при изготовлении отливок и слитков, и их влияние на формирование структуры литого металла и образование в нем дефектов. Излагаются теоретические основы формирования кристаллического строения литого металла, методы модифицирования сплавов, особенности их кристаллизации в зависимости от состава и условий охлаждения. Приводятся сведения об основных технологических направлениях, исключающих образование дефектов.
Для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 150100 «Материаловедение и технологии материалов».

● По вопросам **оптового заказа** следует обращаться в отдел продаж «ИНФРА-М»:
127282, г. Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1
тел.: (495) 363-4260 (многоканальный)
факс: (495) 363-9212
e-mail: books@infra-m.ru
http://www.infra-m.ru

ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М»

Издательский Дом «Альфа-М»

А.А. Ильин, Г.Б. Строганов, С.В. Скворцова

Покрытия различного назначения для металлических материалов

Учебное пособие

М. : Альфа-М : ИНФРА-М, 2013. – 144 с.

ISBN 978-5-98281-355-8 («Альфа-М»)
ISBN 978-5-16-006944-9 («ИНФРА-М»)

Гриф УМО

Приводятся теоретические и технологические аспекты нанесения защитных упрочняющих и функциональных покрытий, в том числе образованных наноструктурными материалами. Рассматриваются покрытия, наносимые в вакууме, в открытой атмосфере с использованием плазмы, электронного и лазерного лучей, химико-термической обработки и других эффективных методов.
Для студентов и аспирантов технических университетов. Представляет интерес для преподавателей и инженерно-технических работников, специализирующихся в области разработки и применения новых эффективных технологических процессов и материалов.

По вопросам **оптового заказа** следует обращаться в отдел продаж «ИНФРА-М»:
127282, г. Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1
тел.: (495) 363-4260 (многоканальный)
факс: (495) 363-9212
e-mail: books@infra-m.ru
http://www.infra-m.ru