

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВИАЦИОННЫЙ
ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

АГЗАМОВ РАВШАН БОХАДИРОВИЧ

**«Исследование влияния технологических параметров ионно-
плазменного процесса на состав покрытий»**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание степени магистра

по специальности 5А520803 – «Технология производства
летательных аппаратов»

Научный руководитель: д.т.н., проф. Сайдахмедов Р. Х.

Ташкент – 2005 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Введение	4
Глава 1. Влияние технологических параметров магнетронного распыления на состав покрытий	7
Выводы по главе 1.....	21
Глава 2. Ионно-плазменные методы получения покрытий	22
2.1. Методы ионного распыления.....	22
2.2. Методы ионного осаждения.....	28
2.3. Методы плазменного напыления.....	31
Выводы по главе 2.....	33
Глава 3. Методика проведения экспериментальных исследований ..	35
3.1. Конструкция вакуумной установки УВН-75Р и порядок работы.....	35
3.2. Устройство магнетронного распыления металлов.....	39
3.3. Характеристики процесса распыления и параметры формируемых покрытий.....	46
3.4. Подготовка микрошлифов с покрытием различного состава...	49
3.5. Определение толщины покрытий.....	51
3.6. Определение микротвердости покрытий.....	54
3.7. Определение фазового и химического состава покрытий.....	56
3.8. Определение коррозионной стойкости покрытий.....	60
Выводы по главе 3.....	61
Глава 4. Исследование фазового и химического состава покрытий ..	63
4.1. Исследование фазового и химического состава покрытий на основе <i>Zr-Nb</i>	63
4.2. Исследование фазового и химического состава покрытий на основе нитридов <i>Zr-Nb</i>	70

4.3.	Исследование фазового и химического состава покрытий на основе оксидов <i>Zr-Nb</i>	74
	Выводы по главе 4.....	79
Глава 5.	Исследование свойств покрытий	80
5.1.	Исследование механических свойств <i>Zr-Nb</i> , <i>(Zr-Nb)N</i> , <i>(Zr-Nb)O</i>	80
5.2.	Исследование коррозионной стойкости покрытий.....	84
	Выводы по главе 5.....	85
Общие выводы	86
Список использованной литературы	87

Глава 1. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Зависимость микро твердости TiN от парциального давления азота так же, как и при АРИ (активированное реактивное испарение), имеет явно выраженный максимум, высокое значение HV соответствует нитридам с содержанием азота ниже стехиометрического. На рис. 1.1. показано изменение микротвердости покрытия из TiN при ионном распылении в зависимости от парциального давления азота и температуры подложки. Влияние парциального давления газов на микротвердость соединений хрома в отличие от метода АРИ весьма существенно (рис. 1.1.).

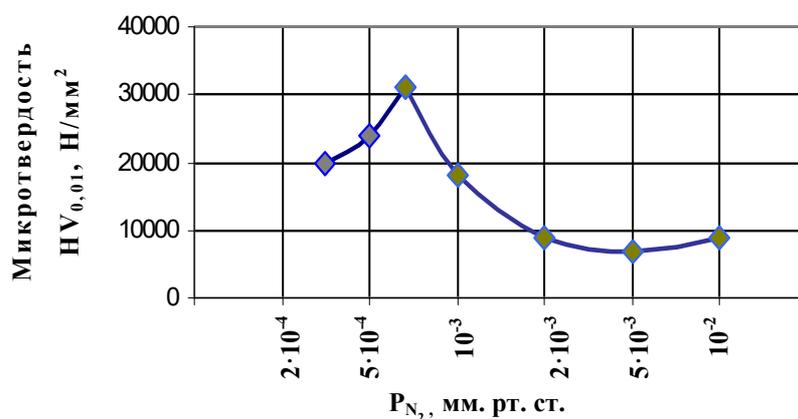


Рис. 1.1. Зависимость микротвердости покрытия TiN при магнетронном распылении от парциального давления

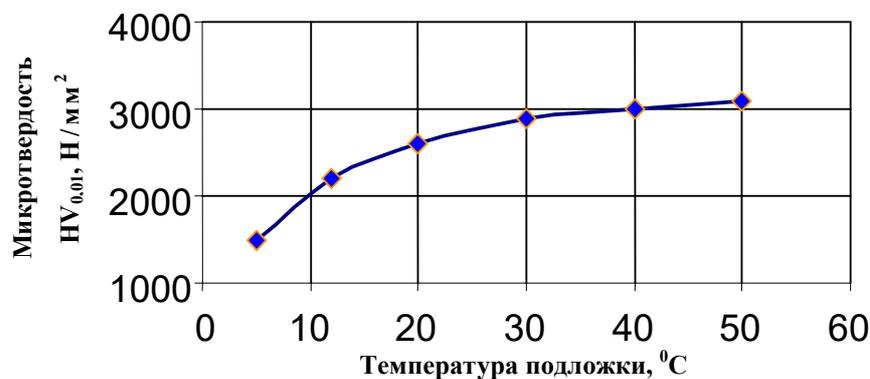


Рис. 1.2. Зависимость микротвердости покрытия TiN при магнетронном распылении от температуры подложки

В этом случае получены однофазные пересыщенные твердые растворы хрома при содержании 1,2% мас. С и 2,9% мас. N, тогда как предел растворимости этих элементов по диаграмме состояния составляет менее 0,2 и 0,1% мас. соответственно. Данная структура стабильна вплоть до 500 °С, микротвердость CrN достигает 35000 Н / мм².

Соединения с металлической связью характеризуются широкой областью гомогенности, что позволяет, варьируя состав, существенно изменять их свойства. Например, микротвёрдость фаз TiC и TiN в пределах области гомогенности меняется от 1900 до 3200 HV и от 1700 до 2100 HV соответственно.

Металлическим соединениям присуща также высокая анизотропия свойств. Например, твердость TiB₂ и TiC может отличаться на 30% в зависимости от ориентации кристаллов. Бориды и карбиды тверже и менее хрупки, чем нитриды. Для покрытий из этих соединений характерны высокая адгезионная прочность и более активное взаимодействие с материалами основы. Кроме того, нитриды имеют более высокие стабильность и коэффициент линейного расширения. Наряду с эффектной окраской и технологичностью это определяет преимущественное применение покрытий из TiN для защиты от изнашивания металлических деталей машин и режущего инструмента.

Дополнительные возможности в варьировании свойств дает использование покрытий из многокомпонентных твердых соединений, например нитридов или карбидов систем Ti-Al-N, Ti-Zr-N, Ti-Al-Zr-N, Ti-C-N. Нитриды (Ti,Al)N, (Ti,Zr)N, (Ti,Al,V)N имеют такую же кристаллическую решетку, что и TiN. Однако значения периодов решетки, микротвёрдость, другие свойства многокомпонентных нитридов и TiN заметно различаются. В работе [20] покрытия (Ti,Al)N, (Ti,Zr)N, (Ti,Al,V)N получали магнетронным

распылением металлических мишеней в атмосфере $\text{Ar}+\text{N}_2$ на различных материалах, применяемых для изготовления режущего инструмента. Показано, что при правильном выборе режимов осаждения покрытия из многокомпонентных нитридов обладают более высокой износостойкостью по сравнению с покрытиями из TiN , $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, TiC . Учитывая разнообразные свойства тугоплавких соединений, можно сделать вывод о целесообразности применения многослойных износостойких покрытий, причем внутренний слой должен обеспечивать высокую адгезионную прочность покрытия, промежуточный - твердость и прочность, внешний - низкий коэффициент трения и взаимодействие с контртелом и окружающей средой.

В работе [21] приведены экспериментальные данные о скорости роста, фазовом составе и микротвёрдости покрытий из нитрида титана на подложках из меди и стали 12X18H10T в зависимости от парциального давления реакционного газа (азота), мощности разряда и величины ускоряющего потенциала на подложке при магнетронном реактивном распылении титановых мишеней. По мнению авторов, одной из важнейших характеристик, определяющих качество защитного покрытия, является его адгезия к подложке. Поэтому в тех случаях, когда защитное покрытие может быть продуктом взаимодействия подложки с газом, следует отдать предпочтение именно этому процессу (азотированию, оксидированию и т.п.).

В настоящее время детально исследованы характеристики реактивного магнетрона постоянного тока для получения пленок нитрида титана. Сегодня хорошо, известно, что возможности создания пленок зависят от очень большого числа различных параметров:

- микропараметров плазмы, таких как степени диссоциации, возбуждения и ионизации, плотности заряженных частиц и энергетического распределения частиц каждого сорта;
- поверхностной подвижности адсорбированных и конденсированных частиц на подложке и плазмохимических процессов, проходящих на подложке.

Очевидно, что микропараметры плазмы и процессы на поверхности в

свою очередь зависят от таких параметров напыления, как:

- материал подложки, его состав, микроструктура, вид термообработки шероховатость поверхности подложки и ее состояние перед нанесением пленки или другими словами от способа предварительной очистки;

- условия процесса нанесения пленки, т.е. начальное давление, способ откачки (особенно чистота и скорость откачных систем), геометрии камеры напыления и устройств подвода инертного и реактивного газов, чистоты газов и распыляемого материала; положение подложки внутри камеры, перемещение подложки в процессе осаждения покрытия и геометрия мишени;

- интегральные параметры процесса осаждения: U_d – напряжение разряда; I_d - ток разряда; P_d - мощность, передаваемая на мишень магнетрона; T_s - температура подложки; D_{s-1} - дистанция между подложкой и мишенью; U_s - напряжение смещения на подложке; Φ_{Ar} и Φ_{N_2} - потоки инертного Ar и реактивного N_2 газов, P_Σ - общее давление рабочей смеси газов и B_ϕ - величина магнитного поля на поверхности мишени магнетрона.

Влияние этих отдельных параметров на физические характеристики пленок самое различное. Эксперименты показывают, что часть параметров оказывает решающее влияние на физические характеристики пленок. Для определения этих "решающих" параметров необходимо проведение многочисленных экспериментов с точным измерением параметров по времени. Известно, что три группы базовых процессов играют главную роль при осаждении пленок методом реактивного распыления в магнетроне:

- процессы на мишени при ее распылении;
- процессы в объеме между мишенью и подложкой;
- процессы на поверхности подложки.

Возможности пленок в основном определяются их составом и микроструктурой. Поэтому необходимо детально исследовать связь между параметрами процесса, составом и микроструктурой осаждаемых пленок.

Так, авторы [22] приводят результаты получения пленок и измерения свойств напыленных слоев TiN на планарном магнетроне фирмы LEYBOLD-

HERAEUS. Образцы выполнялись из быстрорежущей стали марки 19830 (0,85% C, 4,3% Cr, 5,0% Mo, 1,9% V, 6,3% W) размером 12x12x4 мм.

На образцы наносили слои TiN с разным содержанием азота. Поток азота выбирали таким образом, чтобы состав слоев как можно лучше отвечал всему диапазону стехиометрии - от чистого титана до сверх стехиометрического TiN. Предварительную очистку образцов проводили в водных и безводных растворах с помощью ультразвука. Очистка с помощью разряда осуществлялась при максимальном напряжении $U_e=1700$ В в течение 10 мин при давлении $P_m \sim 1,1$ Па. Мощность магнетрона доходила до 4 кВт в зависимости от содержания азота в атмосфере. Напряжение смещения составляло ~ 150 В, температура нанесения $\sim 500^\circ\text{C}$.

Поток азота был постоянным, мощность $P_d = 2$ кВт, напряжение смещения U_s отсутствовало, температура подложки 150°C , расстояние $D_{s-t} = 50$ мм, давление $P_m = 0,9$ Па, время напыления 15 мин. Различные формы получаемых пленок: металлические (М), промежуточные (П) и нитридные (Н). Эти различия объясняются следующим. При металлической форме распыленные атомы Ti взаимодействуют с азотом в разрядном промежутке, и нитрид титана не образуется на поверхности мишени. В нитридной зоне, благодаря небольшому числу распыляемых атомов Ti, сравнимых с количеством атомов азота, присутствующих в камере осаждения, все атомы азота не могут быть, поглощены атомами Ti, и поверхность мишени полностью покрывается нитридом титана. Низким коэффициентом распыления TiN объясняется сильное уменьшение, скорости осаждения $V_{пл}$. В переходной зоне скорость образования TiN на поверхности мишени увеличивается с увеличением потока N_2 . Эксперименты также показывают, что переход от металлической зоны к нитридной может быть плавным или резким и зависит это от многих параметров, но прежде всего - от скорости откачки системы V_p .

Микротвердость HV пленок TiN медленно возрастает до значения $\Phi_{N_2}=\Phi_c$, при котором достигнут ярко выраженный максимум. Значение HV_{max} лежит в металлической зоне, это означает, что очень твердые TiN пленки с

HV_{\max} могут быть получены при высокой скорости осаждения, сравнимой со скоростью осаждения чистого титана.

Характеристики пленок тесно связаны с микроструктурой и химическим составом пленок. Так, данные [7] устанавливают интересную связь между микротвердостью, цветом, структурой и отношением количества атомов N/Ti, полученных при реактивном осаждении пленок. На микроструктуру пленок могут оказывать влияние и другие факторы, такие как состав, структура, шероховатость поверхности подложки, составляющие газовой смеси, загрязнение материала мишени, предварительная очистка подложки, энергетические распределения конденсирующихся частиц на подложке, возбуждение и ионизация частиц газа и металла, а также плазмохимические процессы на подложке.

Известно, что парциальное давление азота, мощность на мишени и потенциал смещения на подложке оказывают значительное влияние на твердость и кристаллографическую ориентацию покрытий TiN, получаемых высокоскоростным распылением в магнетронной распылительной системе на твердосплавные подложки. Установлено, что изменение как потенциала смещения, так и мощности на мишени сильно меняют твердость и текстуру TiN покрытий. По мере изменения потенциала от 0 до 200 В и мощности от 2,3 до 10,0 кВт уровень микротвердости TiN покрытий по Виккерсу (0,5 Н) изменялся от 970 до 3290 HV. Текстурный индекс TiN покрытий при постоянном смещении 100В был строго (111) при низком уровне мощности 2,3 кВт. Текстура становилась случайной при увеличении мощности до 4 кВт и выше при том же смещении 100 В. При неизменном уровне мощности 10 кВт ориентация TiN-покрытий с отношением N/Ti, равном 0,79...1,01, которые получены при различном парциальном давлении N_2 , имела узкий диапазон микротвердости между 3140 и 3400 HV, а индекс текстуры меняется от случайного до строгого (220), что более предпочтительно для достижения большей износостойкости при той же твердости.

Основной целью работы [1], посвященной исследованию влияния магнетронного напыления титана на поверхность закаленной инструментальной стали являлось изучение влияния температуры подложки при осаждении TiN на химический состав на границе, на адгезию и твердость пленки TiN и подложки. Для изучения химического состава использовали Оже - спектрометрию, оптическую спектрометрию тлеющего разряда и микроанализ с помощью электронного зонда. Для измерения адгезии и твердости применяли метод "царапания" и микротвердомеры. Материал - типичная инструментальная сталь. Образцы перед напылением подвергали закалке до твердости 820 HV.

Поверхности подложки и мишени предварительно очищались. При ультразвуковой очистке подложки использовались трихлорэтилен, ацетон и этанол. Перед напылением подложка в течение 6 мин подвергалась ионному травлению при давлении аргона 5 Па, токе 100 мА, напряжении 1000 В и базовом давлении $3,4 \cdot 10^{-4}$ Па. Титановая мишень также подвергалась очистке в течение 5 мин перед напылением при давлении 0,67 Па, токе 4 А и напряжении 440 В.

Использовалась плоская магнетронная распылительная система постоянного тока. Вакуумную камеру откачивали диффузионным насосом до давления $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Подложку помещали в область интенсивной плазмы, на расстоянии 8 см от мишени. Магнетронной мишенью служил чистый (99,9%) титан. Титан подвергался реакционному распылению в газовой смеси $\text{Ar} - 10\% \text{N}_2$. Общее давление составляло 0,67 Па, ток — 4 А, напряжение - 420 В, время осаждения - 60 мин, базовое давление перед напылением $3,4 \cdot 10^{-4}$ Па. Скорость напыления составляла примерно 0,1 мкм/мин.

Было установлено, что пленки TiN (максимальной толщиной до 7 мкм) подчиняются адгезионному механизму разрушения вплоть до температур 330°C, а при более высоких температурах - когезионному. Поверхностная и объемная твердость TiN возрастает от 2100 HV при 200°C до 3200 HV при 350°C, а затем с повышением температуры уменьшается до 1200HV.

Защите легких сплавов (титан, алюминий и магний), используемых в аэрокосмической технике, магнетронным распылением нитрида титана посвящены исследования Технологического института штата Джоржия (США) [7]. Известно, что эти материалы склонны к интенсивному износу при контакте в условиях небольших или значительных относительных перемещений без смазки.

Образцы размером 10,16x15,75x6,35 мм, предназначенные для испытаний на трение и износ, были изготовлены из алюминиевого, магниевое и титанового сплавов. Покрываемые поверхности, подвергались шлифованию, промывке и сушке. Процесс магнетронного распыления проводили в атмосфере, представлявшей собой смесь аргона азота, при давлении 0,09...0,15Па. За счет изменения длительности процесса (при скорости осаждения 120нм/мин) получали покрытия, толщиной от 1 до 4,5 мкм.

Было легко получено покрытие с твердостью 1960 HV, золотого цвета, которое имело параметры решётки с точностью 1...2%, совпадающие с табличными данными. Результаты рентгеновского анализа позволили сделать вывод о том, что покрытие имеет состав, близкий к стехиометрическому. Испытание на трение и износ проводились при комнатной температуре на машине трения при скорости скольжения 0,13 м/с, контртело - сталь с твердостью 61...63 HRC при шероховатости 0,4 мкм. Максимальное начальное давление составляло 0,62 от расчетного значения предела текучести. При испытании использовали парафиновое минеральное масло. Условия и результаты испытаний представлены в табл. 1.1.-1.3.

Таблица 1.1.

Условия и результаты испытаний на износ образцов из алюминиевого сплава

Параметры	Без покрытия	С покрытием TiN		
		1,0 мкм	3,6 мкм	4,5 мкм
Нагрузка 10^3 Н/м	63,0	63,0	63,0	63,0
Давление, 10^6 Н/м ²	257,2	257,2	257,2	257,2
Коэффициент трения	0,16...0,18	0,15...0,16	0,16...0,19	0,16...0,18
Потеря массы образцы, мг	30,0	14,9	0,08	0,04

Потеря массы контрела, мг	-0,44	0,89	1,84	2,52
Путь трения, м	330	550	530	550

Таблица 1.2.

Условия и результаты испытания образцов на износ литого магниевого сплава

Параметры	Без покрытия		С покрытием TiN 3,6 мкм	
	Нагрузка 10^3 Н/м	23,3	43,3	23,3
Давление, 10^6 Н/м ²	133,8	182,0	133,8	182
Коэффициент трения	0,20...0,2 1	0,17...0,20	0,20...0,24	0,18...0,27
Потеря массы образцы, мг	7,52	11,15	-0,01	1,18
Потеря массы контрела, мг	-0,36	0,00	0,6	1,46
Путь трения, м	231	231	550	550

Таблица 1.3.

Условия и результаты испытания образцов на износ титанового сплава Ti-6Al-4V

Параметры	Без покрытия		С покрытием TiN 3,6 мкм	
	Нагрузка 10^3 Н/м	283,3	283,3	283,3
Давление, 10^6 Н/м ²	650,2	650,2	650,2	650,2
Коэффициент трения	-	-	0,13...0,15	0,13...0,15
Потеря массы образцы, мг	5,15	5,15	-0,12	-0,12
Потеря массы контрела, мг	0,43	0,43	1,61	1,61
Путь трения, м	2	2	550	550

Представленные результаты показывают, что покрытия из нитрида титана толщиной не менее 3,6 мкм снижают скорость износа алюминиевого сплава приблизительно на 2 порядка. Защита от износа, которую обеспечивает покрытие на титановом сплаве, более значительна. Известно, что в условиях скольжения титановые сплавы интенсивно изнашиваются и налипают. Убыль массы стержня из титанового сплава только при длине скольжения 2 м составляет 5,15 г, тогда как убыль массы образца с покрытием из нитрида титана является отрицательной, т.е. продукты истирания переносятся на противоположную поверхность. Таким образом, как видно из табл. 1.3., в случае нанесения покрытия на титановые сплавы толщиной 3,6 мкм

коэффициент износа снижается более чем на три порядка.

Для литого магниевого сплава твердое покрытие толщиной 3,6 мкм достаточно, чтобы обеспечить сопротивление износу при максимальном контакте напряжения, равном 0,62 от величины, предела текучести. При более высоком контактном напряжении повышается сопротивление износу, но полной защиты от износа нет. Очевидно, необходимо наносить более толстое покрытие. Этот результат аналогичен полученному износу алюминия с покрытием толщиной 1 мкм.

Итак, испытания на износ в условиях скольжения образцов с покрытием толщиной 1 ...4,5 мкм показывают, что покрытие из нитрида титана толщиной 3,6 мкм достаточно, чтобы снизить скорость износа до ничтожно низкого уровня, при условии, что контактное напряжение не превышает величины, равной 0,62 от значения предела текучести.

Таким образом, три рассмотренных сплава, представляющих интерес для аэрокосмической техники, могут быть успешно защищены твердым покрытием из нитрида титана.

Примеры получения пленок двух следующих групп с ковалентной (AlN) и ионной (Al_2O_3) связью, а также пленок оксинитрида ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$) приведены в работах [30, 14].

В работе [30] проведен теоретический анализ и экспериментально исследован процесс нанесения пленок AlN и Al_2O_3 методом реактивного магнетронного распыления постоянным током на установках МИР-1 и LLS-801 (фирмы Balzers). В качестве распылительных устройств использовали широкие магнетроны с дисковой ($\varnothing 180\text{мм}$) и прямоугольной ($443\times 127\times 9\text{мм}$) мишенями. Покрытия наносились на подложки из стекла $30\times 30\times 1,5\text{ мм}$ и стали 07X16H6 размером $30\times 30\times 1,5\text{ мм}$.

Авторов интересовали оптические характеристики полученных пленок и, в частности, коэффициенты отражения пленок Al_2O_3 и AlN , необходимые для использования их в оптико-электронных устройствах.

Пленки нитрида алюминия обладают рядом интересных свойств [9]: высоким электрическим сопротивлением ($10^8 \dots 10^{12}$ Ом·м) и пробивным напряжением (до 10^4 В/м), большой величиной диэлектрической проницаемости (до 10), низким коэффициентом термического расширения (около $4 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹) при значительной теплопроводности (до 50 Вт/мК), а также химической стойкостью к кислотам. В этой работе представлены результаты исследования пленок AlN, Al₂O₃ и Al₂O₃N и режимы их получения. Основное применение этих пленок при азотировании кремниевых интегральных схем.

Пленки нитрида титана можно получать безреакционным магнетронным распылением. В этом случае мишени изготавливаются из порошков TiN и TiCN методами порошковой металлургии. Обычно используется классическая диодная распылительная система промышленной установки "МИР-2". Процесс нанесения покрытий производится при разрежении в вакуумной камере установки $4,3 \dots 4,5 \cdot 10^{-5}$ Па; рабочий газ - аргон.

Покрытие наносилось на торцы колец размером - 47x41x20 мм, выполненных из жаропрочного сплава ВСН-16, и на образцы-свидетели из этого же материала. Предварительная ионная очистка образцов проводилась в среде Ar при давлении в вакуумной камере $5 \dots 7$ Па с помощью тлеющего разряда со следующими параметрами: напряжение на подложке - 1500В; ток разряда - $0,7 \dots 1$ А; - время обработки - 20 мин. Время ионной очистки определялось по уменьшению тока разряда, повышению напряжения и прекращению визуального наблюдения искрения на поверхности подложки.

После ионной очистки детали и образцы нагревались в остаточной среде Ar при давлении $5 \dots 9 \cdot 10^{-3}$ Па. Мощность нагревателя позволяла поднять температуру подложки до 673К. Нагрев осуществлялся в течение 20 мин. В процессе нагрева из пор на поверхность образцов выходили применявшиеся ранее пасты и эмульсии, поэтому цикл ионной очистки и последующего нагрева повторялся. Параметры окончательной ионной очистки выдерживались такими же, как и при предварительной очистке, аналогично определялось и время ионной очистки.

Сразу же после нагрева проводился процесс магнетронного нанесения покрытий. Учитывая различные физические и термодинамические свойства материалов, был осуществлен поиск оптимальных режимов их нанесения, которые представлены в табл. 1.4. Время нанесения покрытия выбиралось исходя из необходимости получения покрытия толщиной 7...10 мкм.

Таблица 1.4.

Параметры процесса осаждения TiN и TiCN

Параметры	Состав покрытия	
	TiN	TiCN
Напряжение разряда, В	560	580
Ток разряда, А	6	3
Время напыления, мин	30	40

Для улучшения формирования структуры покрытия и увеличения его адгезионной прочности на подложку подавался отрицательный потенциал смещения относительно анода магнетрона, равной 150В. Использование потенциала смещения способствовало усилению диффузионного проникновения атомов наносимого материала в поверхностный слой подложки на начальном этапе напыления, а в дальнейшем приводило к изменению структуры покрытия, что повышало его твердость и уменьшало влияние температурных коэффициентов расширения материалов подложки и покрытия.

Качество покрытий TiN и TiCN, нанесенных в магнетронной распылительной системе, определялось рентгеноструктурным анализом. Было установлено, что стехиометрический состав распыляемых частиц (мишени) и соответственно покрытия полностью сохраняется. Фазовый состав мишеней и покрытий также идентичен и соответствует составам распыляемых соединений TiN и TiCN.

Наряду с рентгеноструктурным, на образцах-свидетелях проводился металлографический анализ с целью определения микротвердости и толщины нанесения покрытий. Толщина покрытия измерялась с помощью магнитного толщиномера МИП-10, а также на поперечных сколах образцов с покрытиями при помощи растрового электронного микроскопа OSN-3V и

интерференционного микроскопа МИИ-4. Микротвердость покрытий определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,5 Н. Результаты измерений представлены в табл. 1.5.

Таблица 1.5.

Толщина и микротвердость покрытий

Параметры	Состав покрытия	
	TiN	TiCN
Толщина, мкм	9	7
Микротвердость, Па	19,6	17,7

Характеристики износа и трения нанесенных покрытий определялись на машине трения УМТ-1. Исследовалась пара трения "кольцо-кольцо" при торцевом взаимодействии. Кольцо, изготовленное из жаропрочной стали ВСН-16 с нанесенным покрытием, закреплялось на диске силоизмерителя, контртело из подшипниковой углеродистой стали ШХ-15 крепилось на вращающемся патроне. Усилие прижима для всех образцов составляло 500 Н, частота вращения патрона 60 об/мин. Средний диаметр кольца и контртела был равен 46 мм, а ширина кольца трения. - 2 мм. Вокруг кольца устанавливался коаксиальный спиральный нагреватель, позволяющий нагревать образец до фиксированной температуры (200, 400 и 600°C). Задача испытаний состояла в проверке влияния температуры на триботехнические характеристики покрытий при заданном времени работы узла трения 40 мин.

Анализируя результаты исследования триботехнических свойств покрытий из TiN и TiCN, прежде всего, следует отметить различный характер влияния температуры на коэффициент трения этих материалов. Так, с увеличением температуры от 200°C до 600°C коэффициент трения для TiN уменьшается с 0,77 до 0,32, но учитывая, что при этом уменьшается износ поверхности, можно предположить наличие массопереноса с контртела на испытываемое кольцо. Очевидно, можно рассчитывать на использование TiCN в качестве твердой смазки высокотемпературных узлов трения. Кроме того, в работах Института проблем материаловедения АН Украины также отмечается,

что методом безреакционного магнетронного распыления мишени из нитрида титана можно получить пленки TiN, по составу, идентичные составу мишени. Основным фактором, позволяющим реализовать указанный метод - исключительно высокая реакционная способность атомарного азота, являющегося компонентом распыляемой мишени TiN.

В технологии магнетронного метода осаждения покрытий за последние годы появилось несколько новых направлений. Одно из них - исследования в области разбалансированных магнетронов, позволяющих существенно увеличить степень ионизации среды в непосредственной близости от подложки. При этом увеличение степени ионизации способствует получению пленки с максимально высокой плотностью и с относительно низкими остаточными напряжениями, что особенно важно для TiN пленок, а также позволяет осаждать пленки на трехмерные детали.

Другим направлением развития технологии магнетронного осаждения покрытий является перемешивание и модификация пленок из TiN при воздействии на них ионными пучками. Выбирая режимы облучения и атомы легирующей примеси с помощью метода ионной имплантации, можно модифицировать свойства получаемых пленок и повысить адгезионные свойства на границе раздела пленка-подложка за счет ионного перемешивания.

Так, например, в Горьковском филиале ИМАШ РАН изучались пленки TiN толщиной 0,05...0,1 мкм, полученные напылением на образцы из NaCl и алюмооксидной керамики. Одновременно осуществлялось облучение образцов непрерывными ионными пучками В⁺, Р⁺ и Аг⁺ при плотности ионного тока $j=1$ мкА/см² и энергии 40 кэВ. По данным электронографических съемок пленок на просвет и измерению работы выхода электронов авторам удалось обнаружить, что при интенсивности облучения $10^{14}...10^{15}$ см⁻² в покрытии TiN наступает пластическая деформация. В этой же области наблюдается уменьшение коэффициента трения до значений 0,05...0,04. С увеличением дозы облучения и приложенной на индентор нагрузки наблюдается тенденция возврата к исходным значениям коэффициента трения, равным 0,09...0,1

Коэффициент трения в трибологических испытаниях определялся при нагрузке 0,3...1 Н, в качестве индентора был выбран шарик из стали ШХ-15.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

На основе проведенного анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1. За последнее время резко расширился объем поисковых и прикладных исследований по применению магнетронных распылительных систем (МРС) в машиностроительных отраслях, существенно развиты физические представления о рабочих процессах в МРС, появились новые направления в развитии техники магнетронного распыления.

2. В основном исследованы технология формирования, а также физико-химические свойства покрытий на основе нитрида титана. Не достаточно изучены покрытия на основе переходных металлов, а также их нитридов и оксидов. В основном в литературе приводятся данные по легированию титана с другими переходными металлами.

3. Актуальным является создание многокомпонентных покрытий на базе переходных металлов (Zr, Hf, Nb, V, Ta, Cr, Mo, W) и их нитридов, оксидов и карбидов. Весьма важным также является изучение роли легирования покрытий, как металлами так и неметаллами на их эксплуатационные свойства.

ГЛАВА 2. ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Существует большое число методов получения защитных покрытий, но наибольшее распространение получили ионно-плазменные методы, ввиду своей универсальности по возможности получения широкой гаммы монослойных, многослойных и многокомпонентных покрытий на базе нитридных, карбидных, карбонитридных, оксидных, боридных и других соединений тугоплавких металлов IV-VI групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева [3, 4].

Здесь и в дальнейшем, под словом «покрытие» или «пленка» подразумевается поверхностное образование на исходном материале,

существенно отличающееся своими кристаллохимическими, физико-механическими и теплофизическими свойствами от соответствующих характеристик материала основы, значительно улучшающее свойства последнего.

При вакуумном ионно-плазменном осаждении покрытий важную роль играют ионы или плазма. Плазма активирует плазмохимические реакции между атомами металла и реактивного газа или способствует образованию ионов компонентов металла или газа, поток которых воздействует на подложку перед и в процессе осаждения покрытия.

При ионной бомбардировке поверхности подложки происходит распыление, образование дефектов в поверхностном слое, нарушение кристаллографического строения, изменение морфологии и состава поверхности, поглощение газов, нагрев подложки, образование легированного подслоя.

Распыление представляет собой физический процесс, вызванный передачей атомам подложки кинетической энергии бомбардирующей частицы, достаточной, чтобы “выбить” атом подложки.

Поскольку распыление приводит к удалению поверхностного слоя, его называют ионной очисткой или ионным травлением. В случае использования газов, взаимодействующих с материалом подложки, процесс называют реактивной плазменной очисткой или травлением.

Воздействие потока высокоэнергетических частиц перед нанесением покрытия на подложку и во время осаждения материала увеличивает прочность сцепления покрытия с основой за счет процессов ионного перемешивания и термодиффузии [17].

Сочетание термической активации и смещение атомов способствует наряду с высокой концентрацией точечных дефектов образованию дислокационных сеток, которые, в конечном счете, изменяют структурно-энергетическое состояние поверхностного слоя.

Если дефекты, создаваемые ионной бомбардировкой, достаточно

устойчивы, то кристаллическая структура в поверхностном слое будет разрушаться и превращаться в аморфную.

Все многообразие ионно-плазменных методов можно разделить на три группы, взяв за основу признак, из какой фазы (атомарной, ионной или плазменной) происходит формирование покрытия [17]. В свою очередь каждую группу можно разделить на подгруппы по технической реализации метода. По используемой фазе вещества для получения покрытий методы подразделяют на ионное распыление (cathode sputtering), ионное осаждение (ion plating), плазменное напыление (ion bond).

Более детальное рассмотрение этих методов, проведенное далее, поможет выявить преимущества и недостатки каждого метода, а также область применения их в машиностроении.

2.1. МЕТОДЫ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Методы ионного распыления заключаются в бомбардировке ионами газоразрядной плазмы мишени из наносимого материала и осаждении распыленных частиц на поверхности изделий. Системы распыления можно классифицировать по количеству электродов (диодные, триодные, тетродные), исходя из используемого напряжения (постоянное, высокочастотное), и наличию или отсутствию потенциала на подложке (со смещением, без смещения).

Для формирования покрытий из химических соединений (нитридов, карбидов и т.д.) применяют мишень из этого соединения или из металла-основы соединения, и в этом случае в качестве рабочего газа используют смесь аргона с газом реагентом (азотом, ацетиленом, метаном и др.) при соответствующем парциальном давлении этих газов [17].

В наиболее простом случае система распыления состоит из двух электродов, помещенных в вакуумную камеру (рис. 2.1.). Распыляемую мишень 1 располагают на катоде, а на другом электроде, на расстоянии в несколько

сантиметров от катода устанавливают изделия (подложки). Между двумя электродами поддерживается самостоятельный тлеющий разряд газа на постоянном или высокочастотном токе. Атомы мишени, расплываемые ионами газа, направляются к подложке и, осаждаваясь на ней, образуют покрытие.

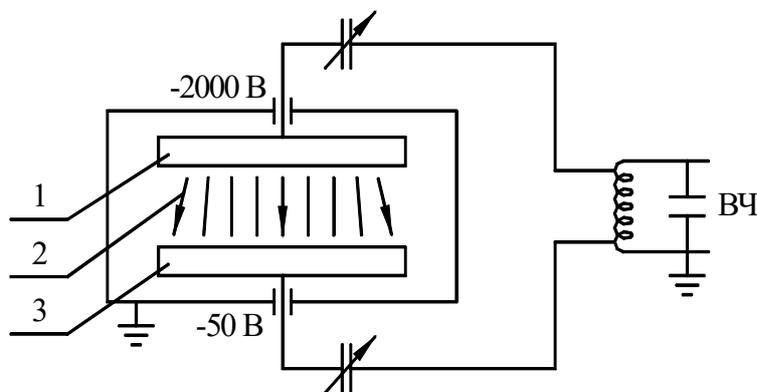


Рис. 2.1. Диодная схема ионного распыления с высокочастотным (ВЧ) разрядом:
1–мишень; 2–распыленный материал; 3–подложка.

Скорость осаждения в этом случае составляет менее 10 мкм/ч, причем при строго параллельном расположении мишени и подложки и расстоянии между ними в пределах 50 мм. В более совершенных системах катодного распыления (триодных, пентодных) можно снизить рабочее давление инертного газа до 10^{-3} – 10^{-4} мм.рт.ст. при достаточной скорости распыления.

Ионное травление аргоном подложки перед осаждением позволяет произвести предварительную обработку поверхности, тем самым повысив адгезию покрытия к основе.

Если при нанесении покрытия к подложке прикладывают отрицательное напряжение (распыление со смещением) порядка 100 В, то качество покрытия по частоте адгезионной связи с подложкой возрастает. Повышение потенциала активизирует протекание реакции взаимодействия атомов металла и газа.

Сравнительно высокая энергия осаждаемых частиц (на порядок выше, чем при термическом, т.е. 2,0 – 20 эВ при термическом испарении), некоторая их ионизация при прохождении через плазму и предварительная очистка изделий обеспечивают хорошую адгезию покрытий независимо от температуры подложки при осаждении. Но в некоторых работах отмечается, что этим

методом не всегда можно добиться адгезии, которая необходима для покрытий на машиностроительных деталях [17].

Усовершенствование катодных распылительных систем позволило создать так называемые магнетронные распылительные системы [5, 8]. Главный отличительный признак магнетронных систем – наличие под мишенями магнитов, создающих прочное магнитное поле над мишенью. В результате образуются кольцеобразная замкнутая зона в скрещенных электрических и магнитных полях, локализующих разрядную плазму в прикатодной области. Это дает возможность существенно увеличить степень ионизации плазмы, а следовательно, плотность ионного тока на мишени, благодаря чему скорость распыления в магнетронных системах в несколько десятков раз превышает скорость распыления в традиционных распылительных системах и приближается к скорости термического испарения. Энергия осаждаемых частиц находится в пределах 2 – 20 эВ и зависит, прежде всего, от атомной массы осаждаемого вещества, расстояния источник-подложка, давления и электрических параметров разряда. С учетом дополнительных тепловых и др. воздействий на подложку среднюю энергию осаждаемых частиц можно приравнять к 10 – 100 эВ.

При диодном распылении постоянного тока разряд поддерживается с помощью вторичных электронов, выпущенных катодом под воздействием ионной бомбардировки. Электроны, не встречающие молекул газа, отходят от катода в перпендикулярном направлении и захватываются анодом (рис.2.2., а).

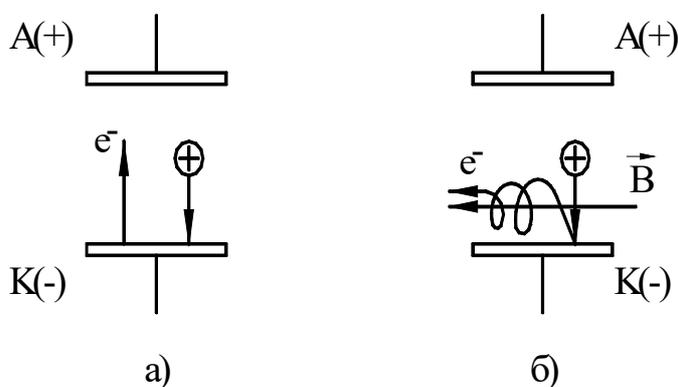


Рис. 2.2. Механизм магнетронного эффекта.
а) диодная система; б) магнетронная система.

Если над электрическим полем перпендикулярно расположить магнитное поле B , т.е. параллельно катоду и очень близко от него (рис. 2.2., б), то электронные траектории обвиваются вокруг линии магнитного поля, что значительно увеличивает возможности ионизации газовой молекулы вблизи катода. Эффективность ионизации вторичных электронов, выпущенных катодом, повышается благодаря удлинению их траектории.

Различают две геометрические формы магнетронов:

- плоские (круглые и прямоугольные);
- цилиндрические (стержневые катоды и полые цилиндрические магнетроны);

Конструкция круглого магнетрона представлена на рис. 2.3.

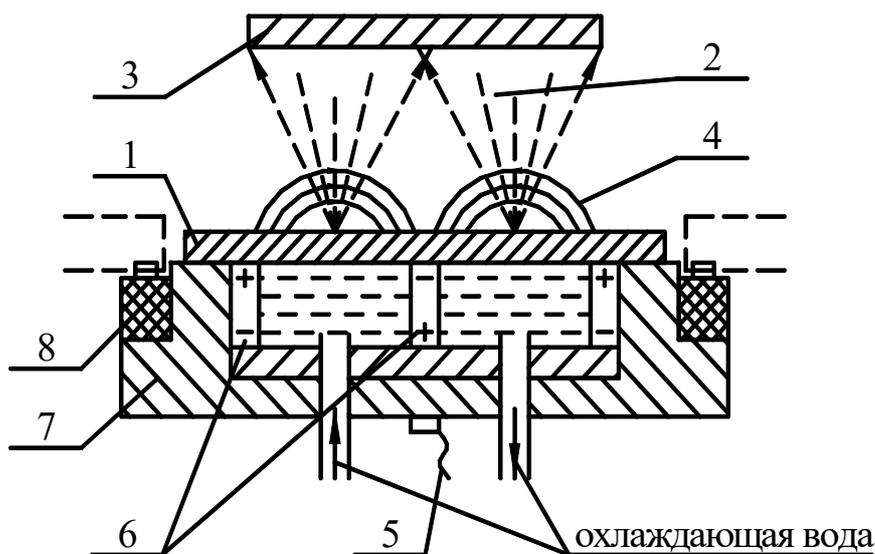


Рис. 2.3. Конструкция круглого магнетрона.

1–мишень; 2–распыленный материал; 3–подложка; 4–магнитное поле; 5–высокое напряжение; 6–постоянные магниты; 7–корпус; 8–изолятор.

Плотность ионного тока при магнетронном распылении $1 - 10 \text{ mA/cm}^2$ и достигает насыщения при потенциале смещения на подложке всего 6 В.

Типичные параметры процесса в магнетронных системах: напряжение на мишени – 700 В, давление в камере $(1 - 3) \cdot 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$

Изменяя напряженность магнитного поля, можно в довольно широких пределах регулировать температуру подложки (от 50 до 250 °С и выше).

Благодаря этому, магнетронное распыление обеспечивает качественное нанесение износостойкого покрытия из TiN на изделиях из легкоплавких металлов, таких как Al и Zn.

При реактивном магнетронном распылении скорость осаждения чувствительна к напряжению между катодом и анодом. Увеличение напряжения на 20% повышает скорость осаждения на 150% [17].

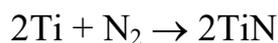
2.3. МЕТОДЫ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Методы ионного осаждения нашли довольно широкое применение, но и они в свою очередь имеют ряд недостатков. Так если при ионном осаждении удастся ионизировать 10 – 40% атомов пара, то при дуговом испарении материалов катодным пятном вакуумной дуги степень ионизации металлической плазмы достигает 50 – 90% [3, 16]. Из этого следует, что с применением дугового метода можно добиться большего эффекта по сравнению с другими методами.

В этих методах плазменный поток генерируется в результате эрозии материала в катодных пятнах, горящих на охлаждаемом катоде, который изготавливают из материала, соответствующего составу материала покрытия. Анодом чаще всего служит камера. Разряд поддерживается в вакууме в пределах 10^{-5} – 10^{-3} мм.рт.ст. Подача в вакуумное пространство реагирующих газов (азота, метана и др.) в условиях ионной бомбардировки приводит к конденсации покрытия на поверхности режущего инструмента, благодаря протеканию плазмохимических реакций [17, 29, 30].

Под действием первичных электронов и ионов, генерируемых в дуговой промежутке катодом, происходит ионизация испарившегося вещества и реагирующих газов, что приводит к образованию высокоскоростных потоков, состоящих как из заряженных, так и из нейтральных частиц материала катода и реагирующих газов. Плазма с ионами катода разгоняется посредством приложения отрицательного потенциала к покрываемым деталям, где идет

плазмохимическая реакция ионов с реактивным газом, например:



Ввиду высокой плотности энергии в катодном пятне возможно испарение любых электропроводящих материалов, в том числе тугоплавких материалов IV – VI групп Периодической системы элементов.

Одним из этих методов получившим наибольшее распространение является метод КИБ (конденсация покрытий из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой) [17], при котором на подложку оказывается воздействие высокоэнергетических частиц, обеспечивающих очистку поверхности перед нанесением покрытия и повышающих прочность сцепления покрытия с подложкой.

Характерной особенностью метода КИБ (рис. 2.5.) является высокая химическая активность испаряющегося материала, обусловленная образованием конденсата при электродуговом испарении материала катода за счет которого конденсат преобразуется в высоко ионизированный поток низкотемпературной плазмы. Степень ионизации испаряемого металла и газа зависит от кристаллохимической природы испаряемого металла, давления газа, напряженности магнитного поля (для установок, снабженных плазмооптическими устройствами).

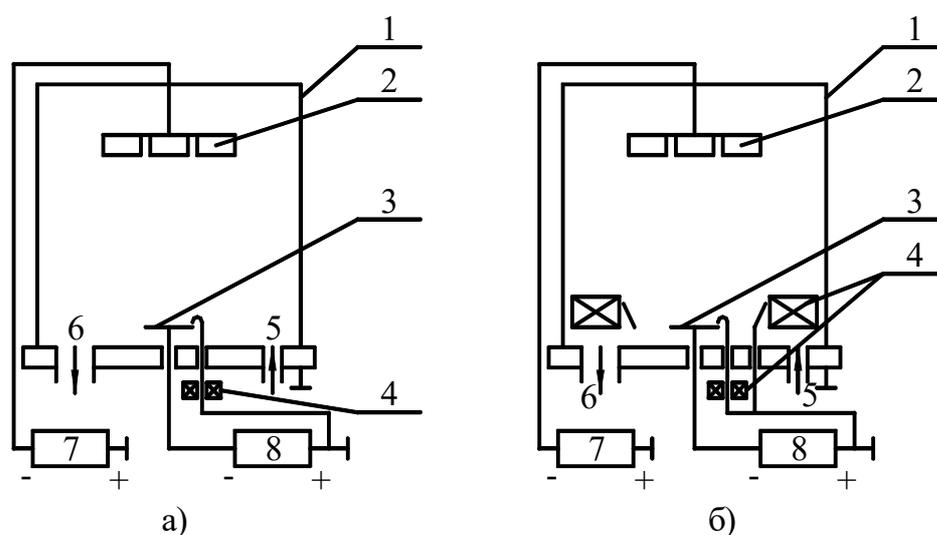


Рис. 2.5. Схема установки вакуумного ионно-плазменного метода:
а—вакуумно-плазменная установка обычного типа; б—вакуумно-плазменная установка с плазмооптической системой; 1—вакуумная камера (анод); 2—подложка; 3—испаритель (катод);

4–электромагниты; 5–подача реакционного газа; 6–к вакуумному насосу; 7–источник питания для подачи отрицательного потенциала к подложке; 8–источник питания дуги.

Отрицательный потенциал порядка 1 кВт перед нанесением покрытия обеспечивает предварительную ионную очистку изделия и его прогрев до заданной температуры ионами металлической плазмы, а потенциал примерно 140 – 220 В во время процесса позволяет получить плотное покрытие из TiN твердостью 22000 – 30000 Н/мм² [17, 29].

Данный метод характеризуется высокой степенью ионизации парового потока. Возможность размещения источников напыления в любом положении относительно покрываемого изделия обеспечивает равномерность толщины покрытия независимо от формы детали.

Так как конденсат в процессе осаждения подвергается интенсивной бомбардировке ионами испаряемого вещества, то происходит частичное его распыление. В результате резко возрастает подвижность атомов на поверхности инструмента, происходит активация химических реакций между конденсатом и компонентами реакционной газовой смеси [14, 16, 18].

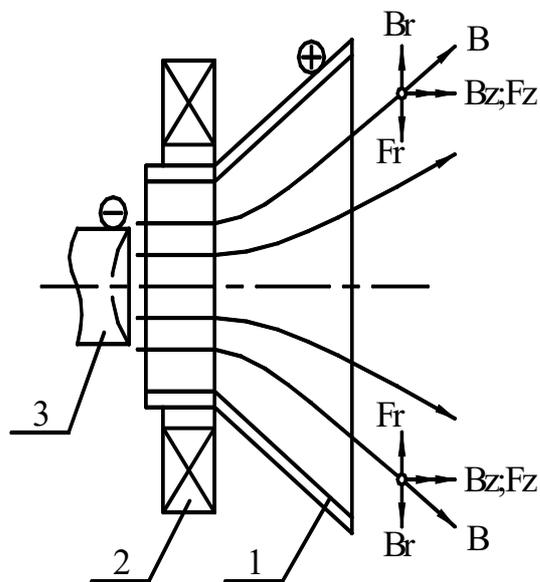


Рис. 2.6. Холовский торцевой ускоритель:

1–анод; 2–электромагнитная катушка; 3–катод; B_r и V_z, F_z –радиальная и аксиальная компоненты аксиально расходящегося магнитного поля; F_z –сила, приводящая к эффектам фокусировки плазменной струи по оси системы, $F_z = j\phi B_r$; F_r –сила, приводящая к эффектам доускорения плазмы, $F_r = j\phi V_z$.

Существенное расширение технологических возможностей электродуговых испарителей связано с дополнительным наложением на плазменный поток электромагнитного поля (рис. 2.6.) [14]. При наложении внешнего аксиально расходящегося магнитного поля реализуется режим плазменного ускорителя (холовский торцевой плазменный ускоритель).

В ускорителе имеются две зоны – зона генерации (область катодных микропятен), где процессы не зависят от магнитного поля и определяются лишь видом материала катода, и зона ускорения, на процессы в которой сильное влияние оказывает магнитное поле. Холовский метод реализован на установке модели «Пуск», предназначенной для нанесения износостойких покрытий [14].

С помощью этого метода можно наносить покрытия как из самих металлов, так и их химических соединений типа нитридов, карбидов, боридов, оксидов, сульфидов, тугоплавких металлов, что представляет большой интерес, так как способствует увеличению спектра эксплуатационных свойств подложки.

ВЫВОД ПО ГЛАВЕ 2

Для нанесения покрытий при низких температурах, из рассмотренных методов, наиболее приемлемым является магнетронное распыление. С помощью этого метода можно получить покрытия из тугоплавких материалов как на металлических так и на неметаллических подложках. Метод магнетронного распыления обеспечивает хорошую адгезию покрытия с подложкой. Можно нанести покрытия на основе оксидов карбидов и нитридов. При формировании покрытий отсутствует капельная фаза, в отличии от других методов.

ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. КОНСТРУКЦИЯ ВАКУУМНОЙ УСТАНОВКИ УВН-75Р И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения исследований была использована установка вакуумного напыления типа УВН-75Р-1. Установка в целом представляет станину, на

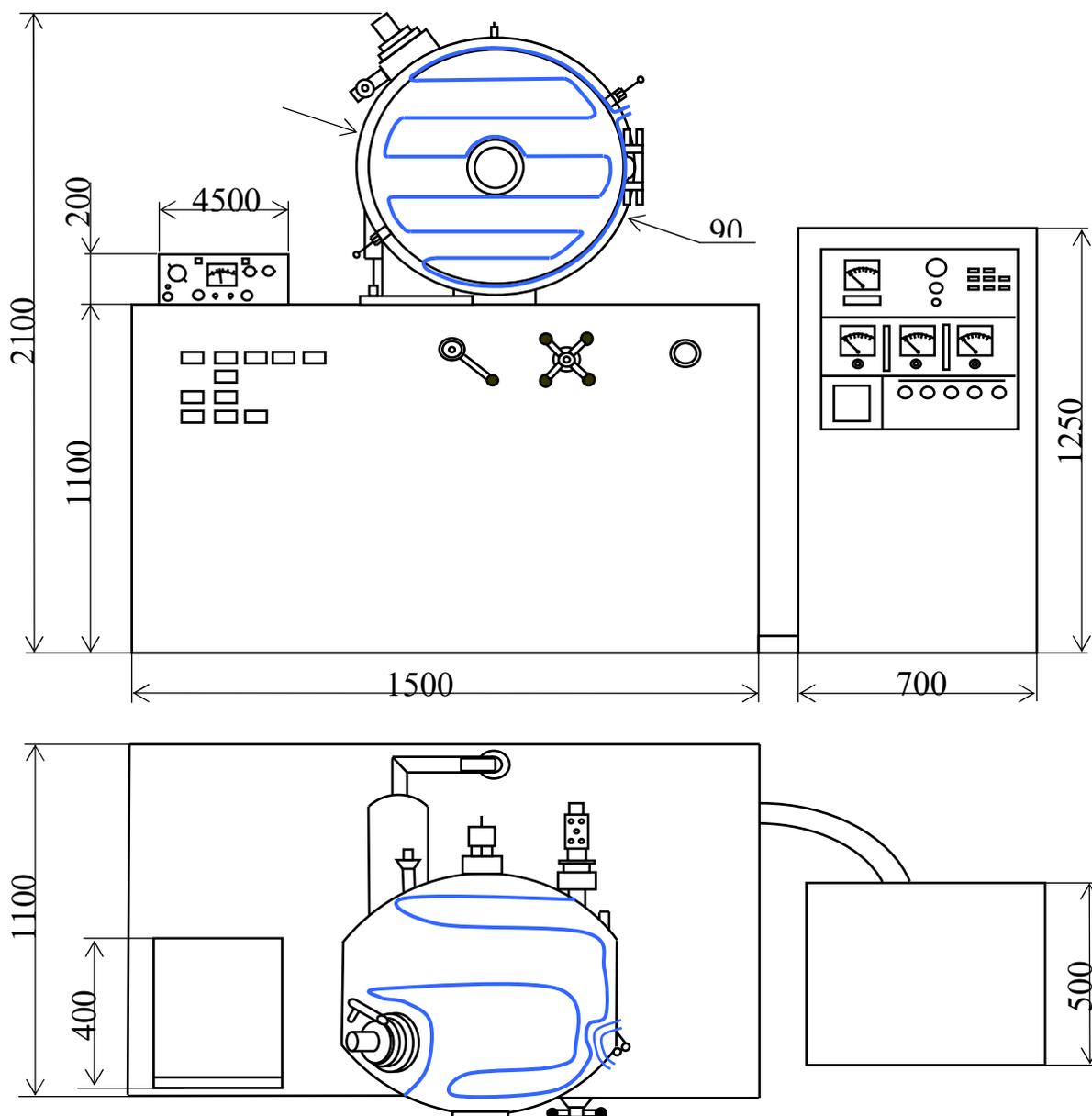


Рис. 3.1. Общий вид установки УВН-75Р

которой смонтирована вакуумная камера, вакуумный пост, блоки управления и питания установки (рис 3.1.).

Вакуумная камера представляет собой водоохлаждаемую цилиндрическую камеру из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Камера охлаждается холодной водой, проходящей по медным трубкам, припаянным к камере. В камере имеется ряд фланцев с уплотнением из вакуумной резины, смотровое окно, вводы движения в вакуум и электрические

металлокерамические вводы. Диаметр камеры 750мм, длина 550мм, толщина стенок 6мм.

Вакуумный пост установки включает в себя механический форвакуумный насос типа НВПР-16, размещенный в станине установки и обеспечивающий получение степени вакуума порядка 10^{-1} Па. В вакуумный пост входит высоковакуумный (диффузионный) паромаслянный насос типа Н-2Т с производительностью до 200 л/с (рабочая жидкость - масло ВМ-1). На насос установлены ловушки, охлаждаемые водой или жидким техническим азотом для улучшения степени вакуума. Предельный вакуум для данного типа насосов составляет 10^{-4} Па. На азотной ловушке установлен вакуумный затвор на Ду 250 мм с ручным приводом.

В состав поста входит вакуумная запорная и регулируемая арматура-электромагнитные клапаны на Ду 50, игольчатые натекатели, а также вакуумметры типа ВМБ-8, ВТ-013 и ионизационно-термопарный вакуумметр типа ВИТ-2П, позволяющий измерять степень вакуума в пределах $30-10^{-5}$ Па.

В установке предусмотрено ручное управление запорной арматурой путем нажатия кнопок и вращением регуляторов. Станина установки закрыта экранами, исключающими доступ к токоведущим частям.

Внутрикамерная оснастка установки переделана (из камеры удалены стандартные контейнеры, электронно-лучевой испаритель и система триодного ионно-плазменного распыления). В установку через переходные фланцы введены: источник ионов с холодным катодом, устройство магнетронного распыления постоянного тока, описываемые ниже.

Кроме того в камере имеется оснастка для размещения образцов диаметром до 400мм и система для планетарного движения образцов размером до 100мм (6шт.). Оснастка изготовлена из нержавеющей стали и дюралюминия с использованием фторопластовых деталей.

Вакуумная схема модернизированной установки приведена на рис. 3.2.

Установка в целом обеспечивает получение следующих характеристик:

1. Степень вакуума в рабочей камере при откачке форвакуумным

насосом до $2 \cdot 10^{-1}$ Па. Время получения степени вакуума 10 Па - 5-6 мин.

2. Степень вакуума при откачке паромасляным насосом (без жидкого азота) - $5 \cdot 10^{-3}$ Па.

С использованием охлаждения жидким азотом - до 10^{-4} Па. Время получения степени вакуума 10^{-2} Па - 5-10 мин.

3. Натекание рабочих (реактивных) газов типа аргона, азота, кислорода в диапазоне 10^{-2} - 10 Па с независимой регулировкой и стабильностью в течение 1 часа - $\pm 5\%$.

4. Возможность перемещения обрабатываемых образцов в различные позиции и их вращение.

5. Возможность напуска разлитых рабочих газов в диапазонах 10^{-2} - 10 Па (2 рабочих газа).

Конструкция (мнемосхема) вакуумной части установки приведена на рис.2.1. Вакуумный пост обеспечивает получение «стартовой» степени вакуума порядка $5 \cdot 10^{-3}$ Па за 20 мин при работающем высоковакуумном насосе.

Для создания необходимого вакуума в рабочей камере проводится следующая последовательность операций:

1. Подается холодная (оборотная) вода в установку.

2. Включается механический насос и создается вакуум в магистралях порядка 10 Па.

3. Включается откачка диффузионного насоса и нагреватель насоса (прогрев 40-45 минут).

4. Проводится загрузка обрабатываемых образцов в рабочую камеру и проверка работы оснастки.

5. Осуществляется форвакуумная откачка рабочей камеры до вакуума 10 Па.

6. Открывается затвор и проводится высоко вакуумная откачка камеры до степени вакуума $5 \cdot 10^{-3}$ Па (без использования жидкого азота).

7. Далее проводится технологическая обработка образцов в вакууме по выбранной схеме.

3.2. УСТРОЙСТВО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Наиболее эффективным и простым вариантом источника с использованием катодного распыления металлов (мишени) является магнетронный источник распыления. Необходимость использования этого метода распыления обусловлена задачей низкотемпературного нанесения покрытий из специальных сплавов на образцы из стали и стеклянные изделия.

Основной целью работы являлось создание низкотемпературного распылительного устройства для получения покрытий на различных изделиях. За основу разработки был взят стандартный способ катодного распыления мишеней инертными газами в скрещенных электрических и магнитных полях. Катодное распыление основано на выбивании атомов холодной мишени налетающим высокоэнергетичным ионом (энергия более 50эВ). Эффективность распыления растет с увеличением массы иона, его энергии и пропорциональна току ионов на мишень из рабочего вещества. Коэффициент распыления может достигать 2-10 атомов на ион. Как правило используются ионы инертных газов, извлекаемые из плазмы самостоятельного или несамостоятельного (поддерживаемого за счет накальных катодов или скрещенных полей) газовых разрядов. Плазма поддерживается в диапазоне давлений 10^{-2} - 10Па (как правило используется плазма аргона). Мишень при этом может быть водоохлаждаемой и состоять из чистых материалов или сплавов, распыляющихся практически без изменения компонентов сплава. Мишень должна быть токопроводящей (в случае разряда на постоянном токе). Распыление происходит по закону косинуса в полуплоскости, что позволяет равномерно наносить на различные изделия такие материалы как алюминий, медь и их сплавы, любые тугоплавкие материалы и их сплавы, резистивные сплавы, титан, хром и другие материалы и их соединения (в случае использования реактивных газов).

Магнетрон предназначен для низкотемпературного нанесения

металлических (немагнитных) покрытий в производстве различных изделий, в частности, в производстве изделий с декоративными покрытиями.

Магнетрон устанавливается в стандартное окно установки вакуумного нанесения (в дальнейшем - установка), например, установки УРМ-3.279.026, УВН 75-Р-1.

Магнетрон изготовлен в исполнении УХЛ категории 4.2 по ГОСТ 15150-69 и предназначен для работы при атмосферном давлении от $8,66 \cdot 10^4$ до $10,68 \cdot 10^4$ Па (от 650 до 800 мм рт. ст.). Питание магнетрона осуществляется от блока питания (БП).

Магнетрон обеспечивает работу при подаче:

воды под давлением не ниже 2 кгс/см^2 и температурой не выше 25°C ;
аргона газообразного высшего или первого сорта по ГОСТ 10157-79.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ

1. Габаритные размеры магнетрона, не более:

диаметр, мм	220
высота, мм	200

2. Масса магнетрона не более 10 кг.

3. Магнитная индукция на поверхности мишени толщиной до 10 мм до 0,0150 Тл.

4. Температура подложки, помещенной на расстоянии до 100 мм от мишени, при толщине покрытия до 1 мкм не более 150°C .

5. Магнетрон обеспечивает работу в режиме:

напряжение мишени, В	600 ± 200
ток мишени, А	$5 \pm 0,5$
рабочее давление аргона, Па	0,1 - 0,4

Магнетрон состоит из следующих составных узлов: транспортный кожух, технологический кожух, экран, штуцер входа воды, штуцер выхода воды, катод, основание.

Конструкция источника распыления приведена на рис. 3.3.

Работа магнетрона основана на явлении распыления атомов материала

мишени при бомбардировке ее положительными ионами инертного газа. Ионы из плазмы газового разряда ускоряются отрицательным потенциалом мишени.

Особенностью магнетрона является высокая плотность плазмы, образованной в разряде магнетронного типа со скрещенными электрическими и магнитным полями. Высокая плотность плазмы магнетронного разряда определяется сложным движением вторичных электронов в скрученных полях, что приводит к увеличению длины свободного пробега электронов, увеличению вероятности ионизации рабочего газа, а, следовательно, и к повышению плотности плазмы.

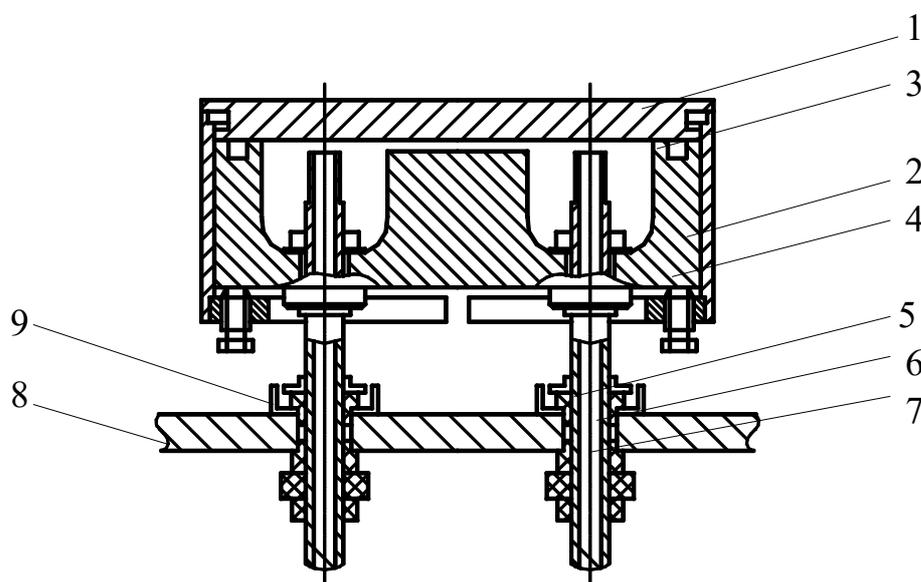


Рис. 3.3. Устройство магнетронного распыления.

1-мишень; 2-корпус; 3-прокладка; 4 –магнит; 5-ввод воды; 6-изолятор; 7-резиновое уплотнение; 8-фланец; 9-экран.

Высокая плотность плазмы обеспечивает высокую плотность ионов на мишень и высокую скорость нанесения покрытий.

Снижение температуры подложки при нанесении покрытий обусловлено особой конфигурацией магнитного поля в области мишени, приводящей к резкому снижению электронного потока на подложку.

Магнетрон работает следующим образом. Магнетрон устанавливают в стандартное смотровое окно вакуумной установки, например, УРМЗ.279.026, согласно указаниям по монтажу раздела 7. Из рабочей камеры установки откачивают давление не более $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем в магнетрон подают холодную

воду для охлаждения мишени, а в рабочую камеру установки подают газ, например, аргон до давления $0,1 - 0,4$ Па.

При подаче между анодом 1 и мишенью 2 постоянного напряжения от блока питания в области мишени загорается газовый разряд. Плазма 4 разряда ограничена магнитным полем 3 и имеет форму кольца, расположенного над мишенью 2. Ионы рабочего газа из плазмы 4 ускоряются в сторону мишени 2, бомбардируют ее, выбивают атомы металла с поверхности мишени 2, часть которых, осаждаясь на подложке 6, образуют покрытие.

Рабочий режим магнетрона: напряжение мишени (600 ± 200) В, ток мишени $(5 \pm 0,5)$ А, давление рабочего газа $0,1 - 0,4$ Па.

Напряжение мишени зависит от типа распыляемого материала, так как коэффициент вторичной эмиссии электронов, поддерживающих разряд, у различных металлов различен.

Ток мишени можно в небольшом диапазоне регулировать давлением рабочего газа.

При испытаниях, монтаже, эксплуатации и всех видах технического обслуживания может возникнуть электроопасность. Источниками электроопасности являются: мишень, вводы охлаждения, микропереключатели, водяные шланги, кабели.

Для защиты от электроопасности части магнетрона, которые могут быть под напряжением, закрыты кожухом. При снятии кожуха необходимо отключить напряжение с открытых токоведущих частей, расположенных за ним.

При отключении охлаждающей воды имеется блокировка на УВН, автоматически отключающая напряжение на магнетроне.

На кожухе магнетрона нанесены предупреждающие знаки: наличие магнитного поля и высокого электрического напряжения.

Кабели заключены в металлическую оплетку, которая заземляется.

Шланги водяного охлаждения и кабели при входе в магнетрон заключены в экран. Экран заземлен.

При работе с открытой рабочей камерой установки электропитание магнетрона отключено.

УСТРОЙСТВО И РАБОТА СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ

Катод магнетрона состоит из магнитной системы, мишени и вводов охлаждения. Мишень магнетрона изготавливается из материала покрытия. Мишень непосредственно охлаждается водой, поэтому она не должна иметь сквозных трещин и пор.

Мишень распыляется неравномерно. Необходимо следить за расходом мишени. Максимальная глубина зоны распыления не должна превышать $2/3$ общей толщины мишени. Срок службы мишени 10-100ч, непрерывной работы.

Конструкция крепления мишени позволяет просто и быстро ее менять. Для распыления хрупких материалов (хром, керметы и др.) необходимо под мишень подложить медную пластину диаметром равную диаметру мишени и толщиной 3-4мм, уменьшив соответственно толщину мишени.

Магнитная система изготовлена из специального сплава, вокруг которого циркулирует, охлаждающая мишень, вода.

Вводы охлаждения предназначены для подвода и слива охлаждающей мишень воды, подвода высокого напряжения к мишени и для крепления катода к основанию.

На трубке ВЫХОД ВОДЫ установили штуцер.

Основание предназначено для крепления всех составных частей магнетрона и для установки его в окно установки вакуумного нанесения.

Кожух служит для защиты от электроопасности.

Магнетрон предназначен для эксплуатации на установках вакуумного нанесения, имеющих окно стандартного размера и систему напуска рабочего газа.

Для монтажа магнетрона, например УВН, на установке необходимо :

- 1) снять фланец окна;
- 2) демонтировать ввод электропитания;
- 3) изнутри рабочей камеры установить анод;

- 4) установить магнетрон в окно;
 - 5) шланги для подвода и слива воды присоединить к штуцерам магнетрона, соблюдая соответствие надписям на основании ВХОД ВОДЫ, ВЫХОД ВОДЫ; водяные шланги заключить в экран;
 - 6) при вводе электропитания осветительной лампы установки просверлить осевое отверстие диаметром 3-4 мм и соединить его с натекателем «АРГОН» установки;
 - 7) установить на установке или рядом с ней блок питания;
 - 8) кабелем соединить блок питания с вводом охлаждающей воды магнетрона; металлическую оплетку кабеля соединить со шпилькой на основании, имеющей знак заземления;
 - 9) вилку, расположенную на основании магнетрона, соединить с блоком питания;
 - 10) кабель подсоединить к блоку питания и к сети 220В;
 - 11) кабель при необходимости получения зеркальных покрытий и снижения температуры подложки присоединить к блоку питания и изолированной от корпуса карусели или к подложкодержателю установки.
- Кабели, подходящие к магнетрону заключить в экран. Экран соединить с кожухом магнетрона гайкой и заземлить.

ПОРЯДОК РАБОТЫ

Магнетрон установить на установку вакуумного нанесения. Откачать рабочий объем установки до давления не выше $2 \cdot 10^{-3}$ Па согласно ТЗ на установку.

Подать в магнетрон холодную воду.

Натекателем «АРГОН» установки подать аргон в рабочую камеру до давления 0,1-0,4 Па.

Включить блок питания согласно его описания.

Установить режим работы магнетрона: напряжение мишени (600 ± 200) В, ток мишени (1-5) А, контролируя указанные величины по приборам, установленным на передней панели блока питания.

Регулировку тока мишени в небольшом диапазоне можно производить натекателем «АРГОН» и регулировкой блока питания.

3.3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА РАСПЫЛЕНИЯ И ПАРАМЕТРЫ ФОРМИРУЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Процесс распыления мишени (нанесения покрытий) проводился следующим образом:

1. Образцы из стали и стекла очищались от загрязнений на поверхности путем обезжиривания в ацетоне или обработке в кипящей перекисно-аммиачной смеси, с последующей промывкой в деионизованной воде и сушке.

2. Образцы помещались в вакуумную камеру установки, закреплялись на технологической оснастке, после чего создавалась "стартовая" степень вакуума не более 10^{-2} Па.

3. В камеру проводился напуск рабочего газа (аргона) давлением $8 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$ Па и зажигался разряд с параметрами: ток разряда 4А - 6А, напряжение 400-600В. В качестве источника питания использовался блок питания типа БП-196, обеспечивающий стабильный ток разряда за счет "падающей" характеристики силового трансформатора с магнитным шунтом.

4. Проводилось распыление рабочей мишени, в частности, циркониевого сплава типа Э-110, в течение заданного времени. Время напыления покрытий подбиралось экспериментально (обычно в интервале 1-30 минут) в зависимости от требуемой толщины защитного покрытия.

Для исследования характеристик магнетронного источника распыления был использован универсальный источник питания и определены вольт-амперные характеристики разряда. Основные характеристики разряда (ВАХ) приведены на рис. 3.4.

Из рисунка видно различие характеристик разряда для различных мишеней (металлов) при прочих равных условиях. Следует отметить, что в

начальные 10-20 секунд процесса возможно появление дуговых разрядов в различных частях мишени.

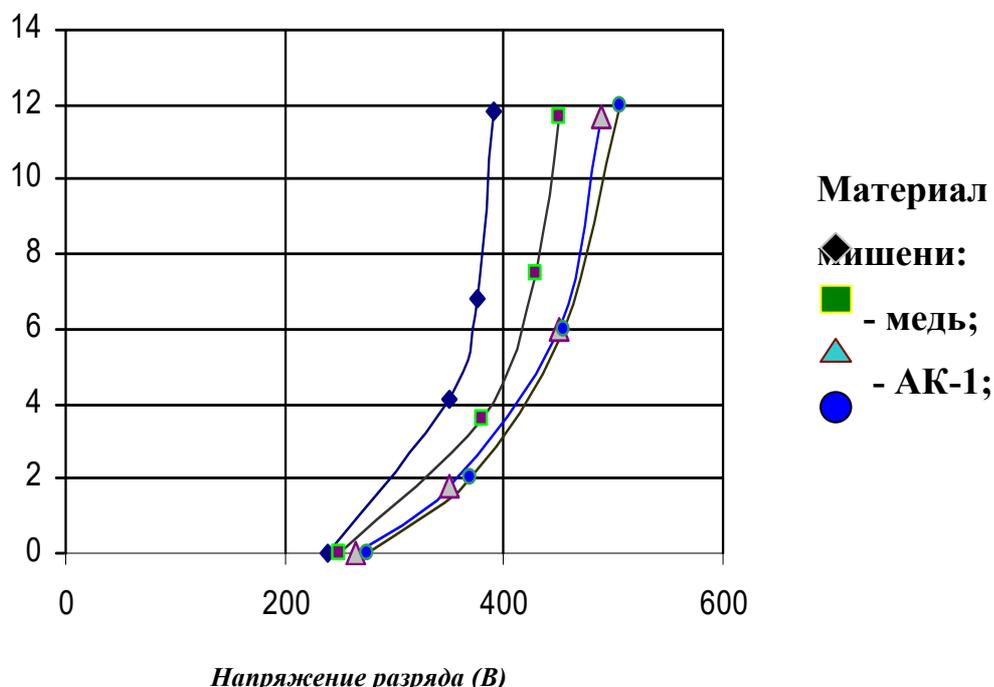


Рис. 3.4. Вольтамперная характеристика МРС

В случае различного намагничивания магнитной системы источника, что осуществляется за счет импульсного воздействия на магниты поля электрической катушки, ВАХ источника может меняться. При этом с увеличением магнитного поля магнитов, характеристика смещается в сторону меньших напряжений разряда. В случае увеличения токов разряда до значений, превышающих 25-30А возможно образование дугового разряда и разрушение мишени за счет неконтролируемого дугового распыления, что крайне нежелательно. В связи с этим источник питания должен иметь ограничение по току нагрузки на уровне менее 20А. Ток разряда источника магнетронного распыления зависит также от давления рабочего газа (аргона). Так при давлениях 10^{-2} - $5 \cdot 10^{-2}$ Па разряда не наблюдается и ток практически не

превышает 10-20 мА. Далее (при давлении порядка $8 \cdot 10^{-2}$ Па) происходит зажигание разряда и ток устанавливается на фиксированном уровне, определяемым напряжением источника питания (по ВАХ). С дальнейшим ростом давления аргона ток разряда возрастает на 10-25% в диапазоне давлений $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1}$ Па. Дальнейшее повышение давления нежелательно в связи с переходом разряда в дуговой режим при давлениях порядка 1 Па.

Следует отметить, что наличие остаточных газов на уровне $2 \cdot 10^{-2}$ Па или напуск реактивных газов типа кислорода на том же уровне уменьшают напряжение разряда по ВАХ. В случае использования мишеней из алюминиевых сплавов наличие на поверхности оксидной пленки в первоначальный момент распыления мишени снижает напряжение разряда до 300-350 В с уровня 500 В. В течение 3-5 минут при этом распыления практически не происходит.

В рамках работы исследовался процесс распыления мишени из циркония (сплав Э-110), ВАХ разряда для этой мишени приведена на рисунке и не имеет каких-либо особенностей. Скорость осаждения покрытий из циркония определяется мощностью разряда и расстоянием от мишени до поверхности образца. Исследование толщины покрытия проводилось на поперечных микрошлифах с использованием микроскопа НЕОРНОТ-21.

При давлении рабочего газа 10^{-1} Па, напряжении разряда 450-480 В и токе разряда $5 \pm 0,5$ А для расстояния мишень - стеклянная подложка 250-270 мм исследования показали среднюю скорость нанесения покрытия 20-22 мм/мин. Равномерность нанесения покрытия в зоне напыления непосредственно под источником диаметром 200 мм не хуже $\pm 10\%$. В первоначальный момент распыления 20-30 с скорость распыления снижается в 3-4 раза и устанавливается на стабильном уровне через 1-2 минуты.

3.4. ПОДГОТОВКА МИКРОШЛИФОВ С ПОКРЫТИЕМ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Приготовление микрошлифов с покрытием различного состава состоит в

вырезании образца, шлифовке и полировке до зеркального блеска [13, 14].

Вырезанный образец затачивался на абразивном круге (зернистостью 46 и 60) с периодическим охлаждением, не допускающим перегрева образца.

Заточенный образец шлифовался шлифовальной бумагой с постепенным переходом от бумаги марки № 12 – 3 с зернистостью от 125 до 25 мкм к бумаге марки М-40 – М-5 микронной зернистостью от 28 до 3,8 мкм до полного удаления рисок. При переходе от одного номера зернистости к другому производилась очистка образцов от абразива и менялось направление шлифовки на 90°. При подготовке микрошлифов не допускался резкий переход с грубой шлифовки на мелкую, так как в результате этого часто создается ложное впечатление, что шлиф хорошо приготовлен. На самом деле происходит лишь сглаживание вершин гребней, возникающих после грубой шлифовки и заполнение впадин сошлифованным металлом и абразивом, что обнаруживается после травления образца, на котором четко проступают царапины.

Шлифовка образцов производилась вручную, при этом шлифовальная бумага кладется на ровные плоские плиты (стекло, мрамор), возможен также вариант шлифовки на специальных станках с закреплением шлифовальной бумаги на вращающихся дисках или лентах (см. рис. 3.5.), но в данном случае этот метод не использовался. После окончательной шлифовки образец тщательно очищался от абразива и полировался до полного исчезновения рисок. Для полировки образцов, кроме шлифовальной бумаги применялись специальные пасты. Паста ГОИ, в состав которой входит окись хрома, стеарин, олеиновая кислота, сода, керосин, наносилась на мягкое сукно. Полировка производилась вручную с периодическим контролем поверхности микрошлифа визуальным методом.

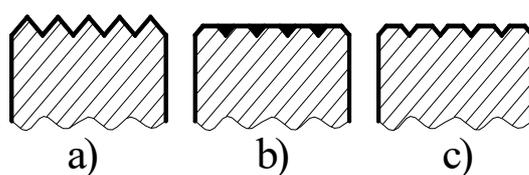


Рис. 3.5. Поверхность микрошлифа в процессе его приготовления.

- а) после грубой шлифовки;
- б) после резкого перехода на тонкую шлифовку;
- в) после травления.

Помимо механической полировки, существуют ряд прогрессивных методов, таких как: химико-механическое полирование, при котором в состав полирующей смеси вводится химически активное вещество, воздействующее на поверхность образца и ускоряющее процесс полирования; метод электрохимического полирования, при котором образец в качестве анода помещают в электролитическую ванну. Состав электролита (фосфорная, серная, хлорная кислота), материал пластины катода (свинец, медь, алюминий, цинк) и плотность тока на аноде (образце) зависят от полируемого материала. При пропускании тока все неровности оставшиеся после шлифовки образца, растворяются и образец приобретает ровную зеркальную поверхность. Так как эти методы более дорогостоящие, в данной работе они не использовались.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОКРЫТИЙ

4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ *Zr-Nb*

Исследование фазового состава покрытий проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 в излучении CoK_α с использованием железного селективно-поглощающего фильтра. Рабочий ток – 10 мА; высокое напряжение – 30 кВ; скорость перемещения детектора – 1 град/мин. При измерениях использовались три щели размерами $1 \times 2 \times 1$ мм. Масштаб дифрактограммы $1^\circ - 20$ мм. Межплоскостные расстояния покрытий на основе нитрида титана рассчитывались по центрам тяжести.

Качественный фазовый анализ покрытий проводили в соответствии с методикой, представленной в главе 3. Период кристаллической решетки для нитрида титана определяли исходя из следующего соотношения для

кубической кристаллической решетки:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2};$$

где d_{hkl} – набор значений межплоскостных расстояний; H, K, L – индексы; a – период кристаллической решетки.

Фрагменты дифрактограмм для соответствующих режимов нанесения покрытия приведены на рис. 4.1, расчет дифрактограмм в табл. 4.1.

Фазовый рентгеноструктурный анализ показывает, что при нанесении покрытий на основе Zr-Nb состоит из фазы – Zr с решеткой ГПУ. Экспериментальное значение периода кристаллической решетки больше табличного ($a_{\text{табл.}} = 0,4235\text{нм}$, $c_{\text{табл.}} = 0,5147$). Таким образом, можно заключить, что покрытие на образцах состоит из Zr.

Исследование химического состава покрытий проводилось согласно методике, представленной в главе 2, методом электронной Оже-спектроскопии. Энергия первичных электронов составляла 3 кэВ, плотность тока $5 \cdot 10^{-6}$ А/см², анодное напряжение 200 В, давление в камере $\sim 10^{-7}$ мм.рт.ст.

Качественный анализ элементов в покрытии производился путем сравнения значения энергии вторичных электронов, снятой с Оже-спектра с табличными данными для энергий Оже-электронов для различных элементов [27].

Количественный состав элементов в покрытии определялся по формуле:

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} / \sum_{\alpha} \frac{I_{\alpha}}{S_{\alpha}};$$

где I_x, I_{α} – интенсивности Оже-пиков искомого элемента и элемента присутствующего в спектре исследуемого образца;

S_x, S_{α} – элементная чувствительность искомого элемента и элемента присутствующего в спектре исследуемого образца.

За интенсивность Оже-пика принимается интенсивность максимального пика. Значения элементной чувствительности для каждого элемента

присутствующего в спектре находились по графику в зависимости от атомного номера и возможности соответствующего энергетического перехода (KLL, LMM, MNN-переходы) [27].

ОЖЕ спектроскопия покрытий показал, что в покрытии присутствует цирконий 94,2 %, а также ниобий 1,3 %.

Результаты химического анализа покрытий на основе Zr-Nb представлены на рис. 4.2.

1. Расчет фазового состава.

Межплоскостные расстояния для каждой плоскости следующие:

$$1) d_{100} = \frac{1,79278}{2 \cdot \sin(19,5)} = 2,77;$$

$$2) d_{002} = \frac{1,79278}{2 \cdot \sin(20,25)} = 2,58;$$

$$3) d_{101} = \frac{1,79278}{2 \cdot \sin(21,3)} = 2,46;$$

$$4) d_{102} = \frac{1,79278}{2 \cdot \sin(44,5)} = 1,49.$$

Период кристаллической решетки находился исходя из следующего соотношения для Г.П.У. решетки, свойственной Zr:

$$a^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{(B_2/d_{H_1 K_1 L_1}^2) - (B_1/d_{H_2 K_2 L_2}^2)};$$

$$c^2 = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{(A_1/d_{H_2 K_2 L_2}^2) - (A_2/d_{H_1 K_1 L_1}^2)}.$$

где d_{hkl} – набор значений межплоскостных расстояний; $A=N^2+HK+K^2$ и $B=L^2$; а, с- периоды кристаллической решетки.

$$1) a_1 = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{1 \cdot 4 - 0 \cdot 0}{(4/2,77^2) - (0/2,58^2)}} = 3,19852 \text{ \AA};$$

$$c_1 = \sqrt{\frac{1 \cdot 4 - 0 \cdot 0}{(1/2,58^2) - (0/2,77^2)}} = 5,16 \text{ \AA}.$$

$$2) a_2 = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{0 \cdot 1 - 1 \cdot 4}{(1/2,58^2) - (4/2,46^2)}} = 3,23143 \text{ \AA};$$

$$c_2 = \sqrt{\frac{0 \cdot 1 - 1 \cdot 4}{(0/2,46^2) - (1/2,58^2)}} = 5,16 \text{ \AA}.$$

За истинное значение периода кристаллической решетки принято значение, соответствующее углу $2\Theta = 41,3$ град. Расчет периода кристаллической решетки для остальных режимов формирования покрытия аналогичен, полученные результаты сведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1.

Межплоскостные расстояния параметров кристаллической решетки покрытия на основе Zr-Nb

Zr-Nb					
HKL	d_{hkl}	I_{hkl}	фаза	Период решетки	
				(a, нм)	(c, нм)
100	2,77	0,3	Zr	0,3198	0,516
002	2,58	1,0	Zr	0,3231	0,516
101	2,46	0,15	Zr	-	-
102	1,49	0,2	Zr	-	-

2. Расчет химического состава на основе оксида Zr-Nb.

Интенсивность, элементная чувствительность, отношение $\frac{I_x}{S_x}$ для

каждого элемента, присутствующего в покрытии представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2.

Интенсивность Оже-пигов, I_x для покрытий на основе Zr-Nb

Элемент	Интенсивность Оже-пигов, I_x	Элементная чувствительность, S_x	Отношение $\frac{I_x}{S_x}$
Zr	22	0,033	666,67
Nb	2,5	0,27	9,26
N	1	0,15	6,67

Ti	1,1	0,25	4,4
Cr	1,2	0,28	4,29
O	2,3	0,35	6,57
Mn	0,8	0,23	3,48
Fe	0,7	0,16	4,38
Ni	0,7	0,22	2,72

Сумма отношений $\frac{I_x}{S_x}$ для всех элементов $\Sigma \frac{I_x}{S_x} = 573,44$.

Тогда количественный состав в ат. % для каждого элемента следующий:

$$1) Zr = \frac{666,67}{708,42} \cdot 100\% = 94,2 \text{ ат. \%}; \quad 6) O = \frac{2,3}{708,42} \cdot 100\% = 6,57 \text{ ат. \%};$$

$$2) Nb = \frac{9,26}{708,42} \cdot 100\% = 1,3 \text{ ат. \%}; \quad 7) Mn = \frac{3,48}{708,42} \cdot 100\% = 0,5 \text{ ат. \%};$$

$$3) N = \frac{6,67}{708,42} \cdot 100\% = 0,6 \text{ ат. \%}; \quad 8) Fe = \frac{4,38}{708,42} \cdot 100\% = 0,6 \text{ ат. \%};$$

$$4) Ti = \frac{4,4}{708,42} \cdot 100\% = 0,6 \text{ ат. \%}; \quad 9) Ni = \frac{2,72}{708,42} \cdot 100\% = 0,4 \text{ ат. \%};$$

$$5) Cr = \frac{4,29}{708,42} \cdot 100\% = 0,9 \text{ ат. \%};$$

4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ Zr-Nb

Фазовый анализ покрытий на основе нитридов циркония и ниобия проводили на дифрактометре ДРОН-2. На диффратограмме не обнаружена нитриды Zr-Nb, так как толщина покрытия приблизительно 1мкм, рентгеновские лучи проходят на сквозь и дает отражение (на диффратограмме) только подложка (12X18Н10Т).

Фрагмент диффрактограммы для соответствующего режима нанесения покрытия приведен на рис. 4.3.

ОЖЕ спектроскопия покрытий показал, что в покрытии

присутствует азот в количестве 2,9 % и цирконий 91,6 %, а также ниобий 1,1 %.

На основании химического анализа можно предположить, что покрытие содержит нитриды Zr-Nb.

Результаты химического анализа покрытий на основе нитрида Zr-Nb представлены на рис. 4.4.

1. Расчет химического состава на основе оксида Zr-Nb.

Интенсивность, элементная чувствительность, отношение $\frac{I_x}{S_x}$ для каждого элемента, присутствующего в покрытии представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3.

Интенсивность Оже-пиков, I_x для покрытий на основе нитрида Zr-Nb

Элемент	Интенсивность Оже-пиков, I_x	Элементная чувствительность, S_x	Отношение $\frac{I_x}{S_x}$
Zr	19	0,033	575,76
Nb	1,7	0,27	6,29
N	2,8	0,15	18,67
Cr	0,5	1,79	1,79
O	2	0,35	5,71
Mn	0,9	0,23	3,91
Fe	0,8	0,16	5
Co	1	0,18	5,56
Ni	1,3	0,22	5,91

Сумма отношений $\frac{I_x}{S_x}$ для всех элементов $\sum \frac{I_x}{S_x} = 628,6$.

Тогда количественный состав в ат. % для каждого элемента следующий:

$$1) Zr = \frac{575,76}{628,6} \cdot 100\% = 91,6 \text{ ат. \%}; \quad 6) Mn = \frac{3,91}{628,6} \cdot 100\% = 0,6 \text{ ат. \%};$$

$$2) Nb = \frac{6,29}{628,6} \cdot 100\% = 1,1 \text{ ат. \%}; \quad 7) Fe = \frac{5}{628,6} \cdot 100\% = 0,8 \text{ ат. \%};$$

$$3) N = \frac{18,67}{628,6} \cdot 100\% = 2,9 \text{ ат. \%};$$

$$4) Cr = \frac{1,79}{628,6} \cdot 100\% = 0,3 \text{ ат. \%};$$

$$5) O = \frac{5,71}{628,6} \cdot 100\% = 0,9 \text{ ат. \%};$$

$$8) Co = \frac{5,56}{628,6} \cdot 100\% = 0,9 \text{ ат. \%};$$

$$9) Ni = \frac{5,91}{628,6} \cdot 100\% = 0,9 \text{ ат. \%};$$

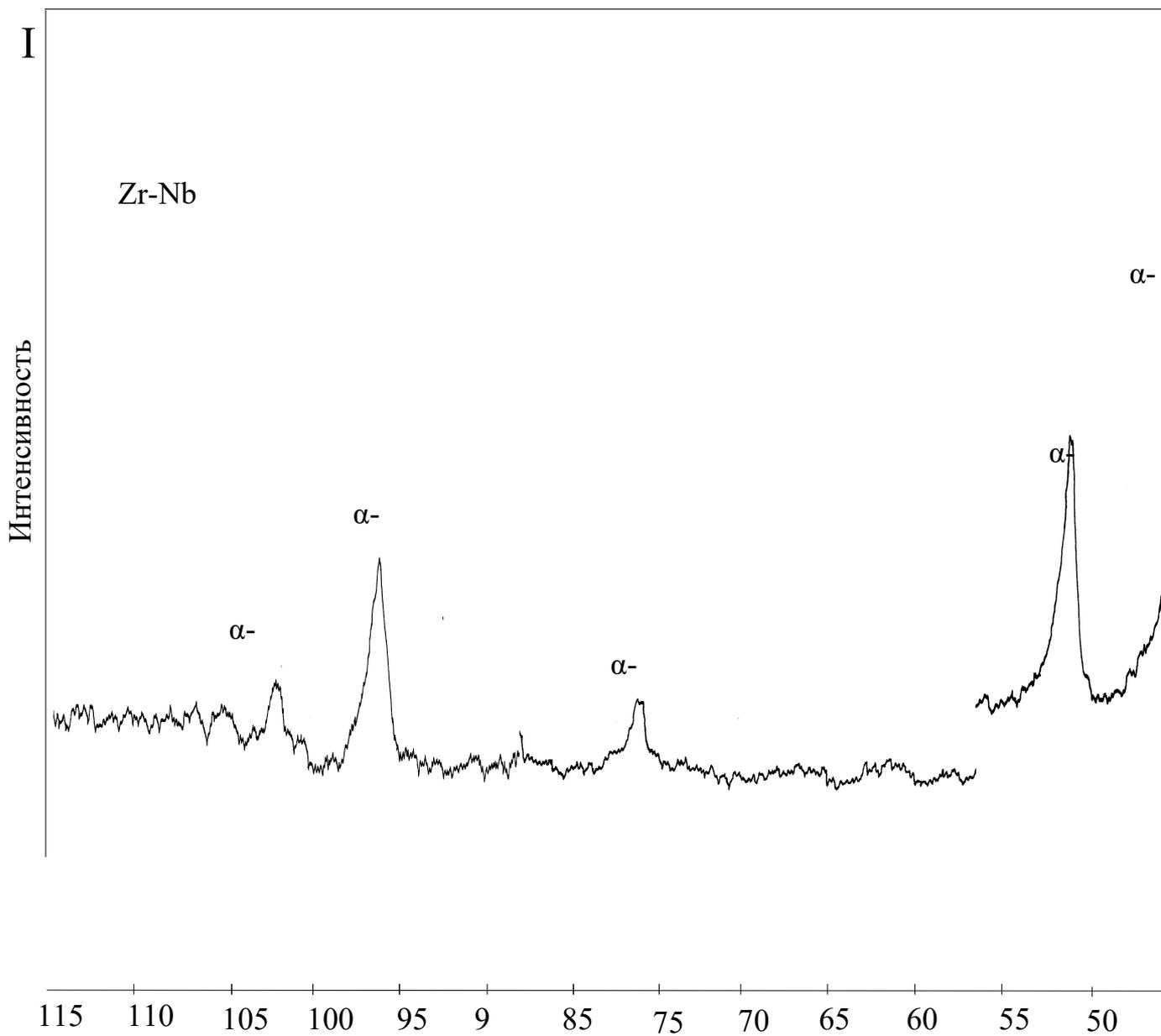


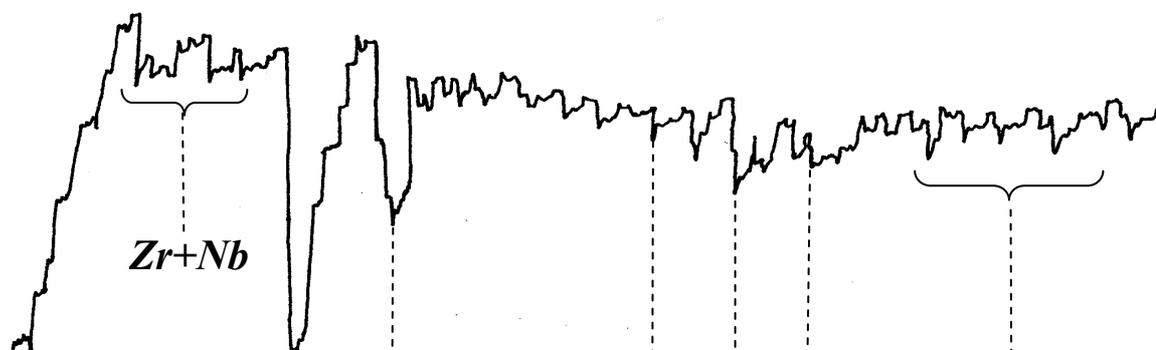
Рис. 4.3. Дифрактограмма покрытий на основе

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

$\frac{dN}{dE}$

5.1. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ *Zr-Nb*, (*Zr-Nb*)*N*, (*Zr-Nb*)*O*

ность Оже пиков



Исследованы влияния технологических параметров, таких как ток разряда I и продолжительность напыления T на толщину и микротвердость покрытий на основе ниобия и циркония, а также их нитриды и оксиды.

Покрытия на основе Zr-Nb и их оксиды и нитриды сформированы на установке ионного распыления. Ток разряда изменялась от 1 до 3А, продолжительность напыления от 20 до 100мин (см. рис. 5.1-5.4. и табл. 5.1.).

Для определения микротвердости покрытий использовали прибор ПМТ-3. В Испытания на микротвердость проводили при нагрузках 0,196Н (20гс) и 0,490Н (50гс). Продолжительность времени выдержки под нагрузкой составлял ~ 5с. Толщина покрытий замерена на поперечных микрошлифах с помощью микроскопа «NEOPHOT 21» при увеличении 830^x.

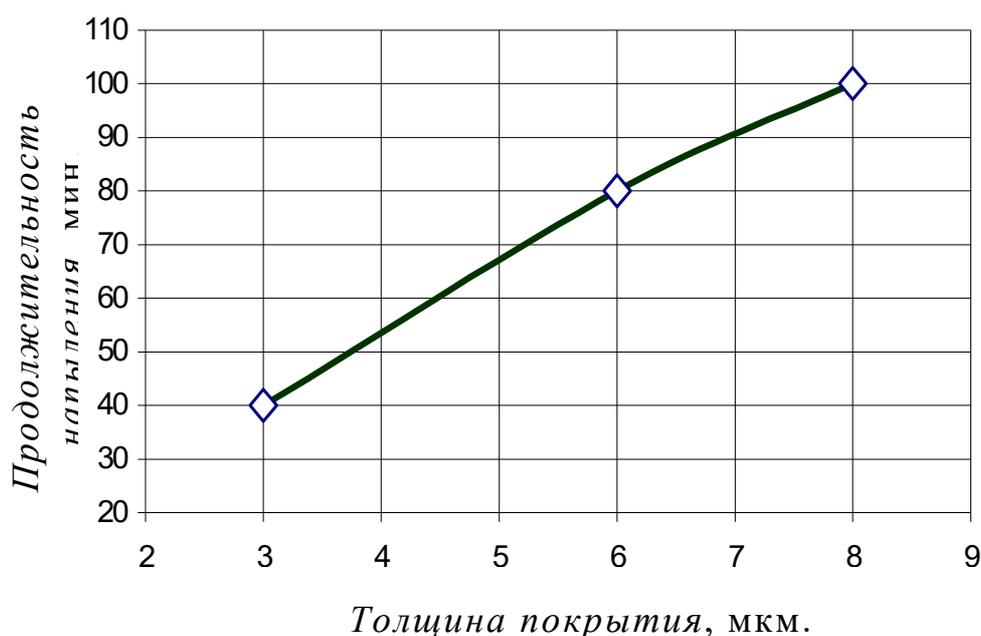


Рис. 5.1. Влияние продолжительности магнетронного распыления на толщину покрытия Zr-Nb.

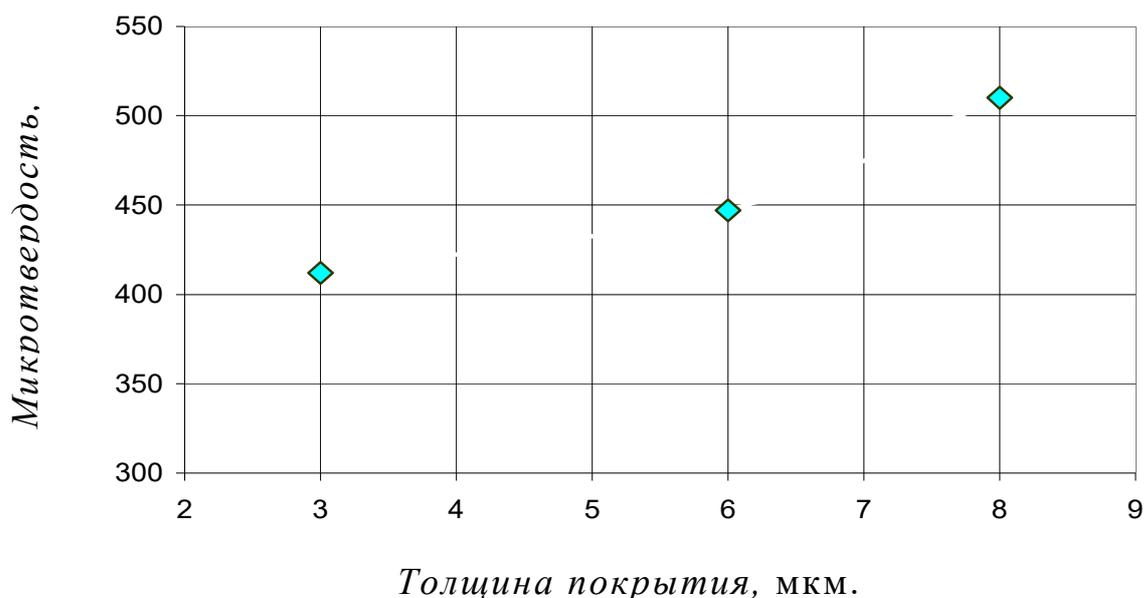


Рис. 5.2. Влияние толщины на микротвердость покрытий на основе Zr-Nb

5.2. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ

Экспериментальные исследования коррозионной стойкости покрытий проводились в соответствии с методикой, приведенной в главе 2 следующим образом.

Для возможности сравнения поверхности пораженной и не пораженной коррозионно-активной средой, образцы частично (~50 % исследуемой поверхности) покрывались слоем покрытия (хлорвинил 84) и высушивались при температуре $80 \div 100$ °С в течение 30-60 мин. После погружения и выдержки в течение заданного времени (1÷60 мин) в агрессивном растворе образцы промывались в воде и высушивались на инфракрасной лампе марки КГТ-400-220. Площадь поражения коррозией рабочей поверхности и глубина травления производилась на микроскопе с интерферометром МИИ-4. На основании этих данных вычислялся процент поражения коррозией исследуемой поверхности.

В качестве агрессивной среды использовался раствор следующего состава: $\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2$ – по объему (по весу 3 : 3 : 4). Испытания проводились в таре из фторопласта Ф-4. Результаты исследований приведены на рис. 5.5. и сведены в таблицу 5.2.

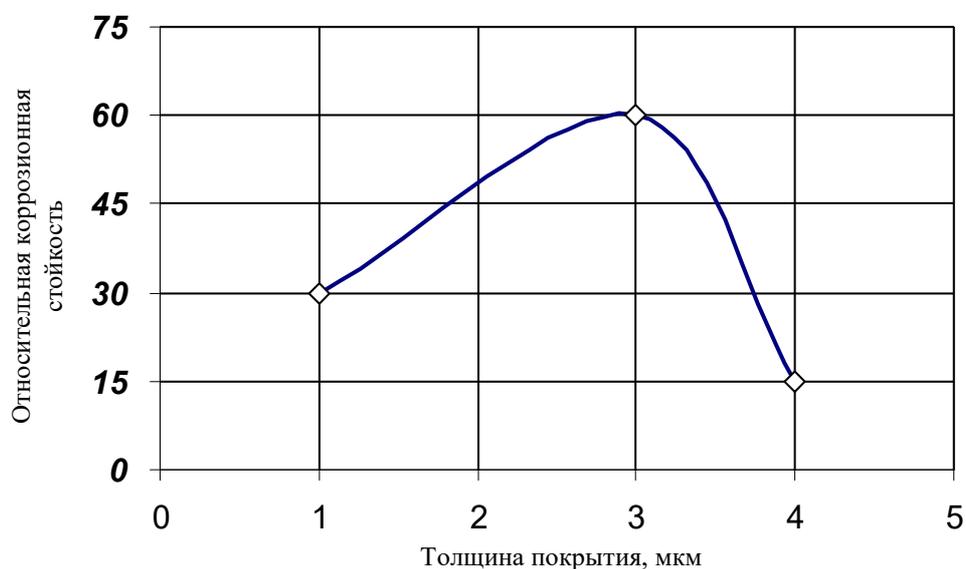


Рис.5.5. Влияние толщины покрытий на основе оксида Zr-Nb на коррозионную стойкость.

Таблица 5.2.

Физико-химические свойства покрытий на основе Zr-Nb

№	Состав покрытий	Толщина покрытия, мкм	Относительная коррозионная стойкость	% поражения участка
1	Zr-Nb	~3	Стойкий через 15 минут, после 30 минут частичное отслоение	1
		~6		
		~8		
2	Нитрид Zr-Nb	1	Не стойкий	100
		1		
		1		
3	Оксид Zr-Nb	1	Стойкий через 30 минут, 20% поражения	20
		3	Стойкий через 60 минут, без изменений	0
		4	Стойкий через 15 минут, после 30 минут частичное отслоение	1

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

Установлено что микротвердость исследованных покрытий больше чем у подложки из стали 12Х18Н10Т

Выявлено, что из рассматриваемых покрытий более коррозионностойким является оксид Zr-Nb.

Ток дуги, А

Рис. 5.3. Влияние тока дуги на толщину покрытия на основе оксидов Zr-Nb.

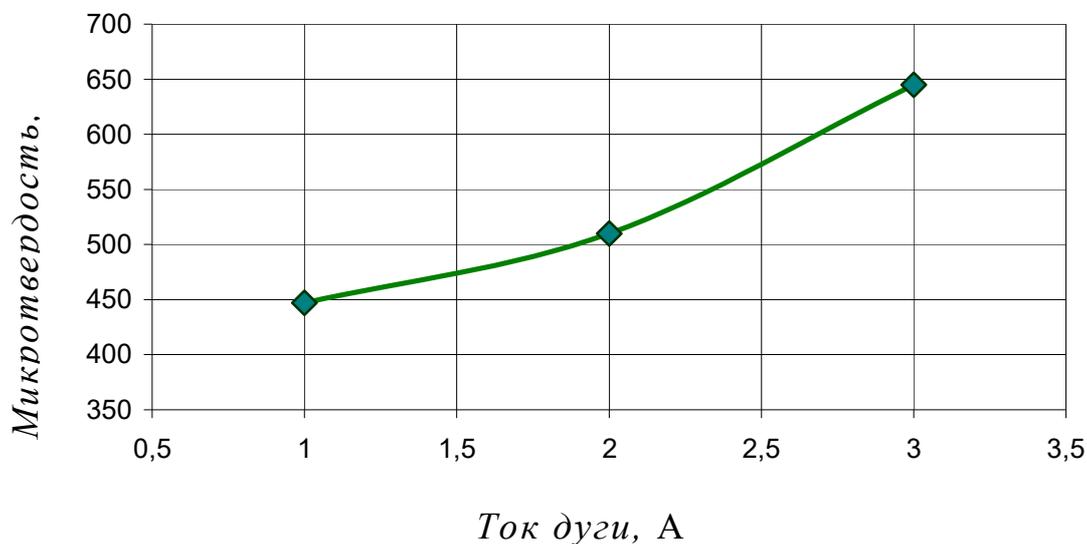


Рис. 5.4. Влияние тока дуги на микротвердость покрытия на основе оксидов Zr-Nb.

Таблица 5.1.

Влияние технологических параметров на свойства покрытий

№	Покрыт	Номер	Т, мин	I, А	Микротвердость	h _{пок}
---	--------	-------	--------	------	----------------	------------------

	ие	образц а			P=0,196 Н (20гс)	P=0,490Н (50гс).	МКМ
1	Zr-Nb	1111	40	2,5	428-458	412-447	~3
		1122	80	2,5	428-458	412-447	~6
		1133	100	2,5	458-490	487-510	~8
2	Нитрид Zr-Nb	3333	20	2	412	412-429	~1
		3311	30	2	412-428	412-429	~1
		3322	50	2	490	429-510	~1
3	Оксид Zr-Nb	2233	40	1	458	447	~1
		2211	40	2	510	466-510	~2-3
		2222	40	3	526-660	495-645	~3-4

Примечание: Т-продолжительность; I-ток дуги; U-напряжение на мишени равна 400В; t=100 °С; давление в камере $2 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.; подложка нержавеющей сталь 12Х18Н10Т $H_{\mu=20} = 336$ кг/мм², $H_{\mu=50} = 340$ кг/мм²

На основе проведенных исследований установлено, что с увеличением толщины от 3 до 8 мкм микротвердость покрытий на основе Zr-Nb повышается от 400-500 кгс/мм² соответственно. Микротвердость покрытий на основе оксидов ниобия и циркония примерно в два раза больше чем подложка сталь 12Х18Н10Т. Высокая микротвердость достигается при толщине покрытий 3-4 мкм. Микротвердость покрытий на основе нитрида Zr-Nb при толщине покрытий ~ 1мкм, существенно не отличается от микротвердости подложки. Это связано с небольшой толщиной покрытия так как алмазный индентор при такой толщине не дает объективной оценки микротвердости (рекомендуется измерение микротвердости при толщине более чем 3-4 мкм). Ток дуги оказывает влияние на толщину покрытия, так с увеличением тока дуги от 1 до 3А толщина покрытия изменяется в 4 раза.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Магнетронным распылением получены покрытия на основе циркония легированные ниобием, а также их нитридов и оксидов. Исследовано влияние технологических параметров магнетронного распыления на свойства покрытий.

2. Установлено, что с увеличением толщины покрытия на основе Zr-Nb от

3 до 8мкм микротвердость повышается примерно на 100 кгс/мм², такое же влияние оказывает ток дуги.

3. Выявлено, что при формировании покрытий на основе оксида Zr-Nb с увеличением тока дуги от 1 до 3А толщина покрытия увеличивается в 4 раза.

4. Установлено, что самой высокой твердостью обладают оксиды Zr-Nb.

5. Выявлено, что самым стойким в коррозионной среде является покрытие на основе оксида Zr-Nb. Исследовано влияние толщины покрытий на основе оксида Zr-Nb на коррозионную стойкость.

6. Установлено, что с увеличением толщины покрытия до 3мкм коррозионная стойкость достигает своего максимального значения, а затем уменьшается.

7. Установлена связь эксплуатационных свойств с технологическими режимами их формирования. Разработана технология формирования покрытий на основе Zr-Nb и их нитридов и оксидов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аль-Жаруди М.И., Хентцель Х.Т.Г, Сонг С., Бентгсон А. Влияние реакционного магнетронного напыления нитрида титана на поверхность закаленной инструментальной стали. // Thin Solid Films, 195(1991), p.63-76.
2. Бушуев Ю.Г., Розинский Д.В., Просвириков В.М., Малышева Е.Б., Александровская Г.Ю., Костяев А.В. Нанесение пленок методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе. //Физика и химия обработки материалов. 1992, №2. С.87-93.
3. Барвинок В. А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. М.: Машиностроение, 1990. 384с.
4. Верещака А. С., Третьяков И. П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986. 192с.

5. Волин Э. М. Ионно-плазменные методы получения износостойких покрытий//Технология легких сплавов. 1984. N 10. С.55-74.
6. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М. Металлургия, 1970. 368 с.
7. Гордиенко А. Анализ влияния фазового состава покрытий из нитрида титана на эксплуатационные характеристики режущих инструментов. // Zesz. nauk. Prozn. Mech, 1991. №36, p.101-109.
8. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72с.
9. Кальнер В. Д., Зильберман А. Г. Практика микрондовых методов исследования металлов и сплавов. М. Металлургия, 1981. 215 с.
10. Карлсон, Томас А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Перевод с англ. Л. Машиностроение, 1981. 431 с.
11. Кузнецов А. А. и др. Ионная Оже-спектроскопия. М., 1983. 68 с.
12. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М. Наука, 1961. 863 с.
13. Моисеев В.Ф., Досбаева Г.К., Фукс-Рабинович Г.С., Шаурова Н.К., Зайцева Е.Я. Структура и свойства ионно-плазменных покрытий TiN для формообразующего инструмента. //Сборник научных трудов НПО ВНИПП, 1989. №1.С.91-98.
14. Нанесение износостойких покрытий на быстрорежущий инструмент./ Под общ. ред. Ю. Н. Внукова Киев.: Техника, 1992. 143с.
15. Парилис Э. С. Эффект Оже. Ташкент «Фан», 1969. 210 с.
16. Прогрессивный обрабатывающий инструмент и методы повышения его качества / Под общ. ред. Кершенбаума В. Я. Центр «Наука и техника». М., 1991. 377с.
17. Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П. Многокомпонентные покрытия, формируемые ионно-плазменным методом. Ташкент: Фан, 1999. 132 с.

18. Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П. Многокомпонентные нитридные ионно-плазменные покрытия на основе титана, ванадия и хрома. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1993. N 9. С. 8 – 10.
19. Фокин М. Н., Жигалова К. А. Методы коррозионных испытаний металлов. М. *Металлургия*, 1986. 78 с.
20. Knotek O., Bohmer M., Leyendecker T. J. *Vac. Sci. Technol.* A4 (1986), №6, p.2695-2700.
21. Клоцман С.М., Трахтенберг И.Ш., Бакунин О.М. и др. Получение покрытий из нитрида титана в цилиндрической камере магнетронного распыления. // *Физика и химия обработки материалов*, 1988. №3. С. 138-139.
22. Кадлец С., Мусил И., Валвода В., Выскочил И. Реактивное напыление тонких пленок нитрида титана. // *Archives of metallurgy*, 1988. 33, №4, p.547-555.
23. Колмаков А. Г., Терентьев В. Ф., Бакиров М. Б. Методы измерения твердости. Справочное издание. М. : «Интермет инжиниринг», 2000. 128с.
24. Рэмэлингэм С., Шимацаки И., Винер В.О. Магнетронное напыление нитрида титана защищает от износа цветные сплавы, применяемые в аэрокосмической технике. // *Thin Solid Films*, 1981, v.80, N4, p.297-303.
25. Родионов М.К., Евтушенко Н.П, Бондарь Е.А., Лобанов В.И., Кацан И.И. Пленки оксинитрида алюминия, полученные магнетронным распылением. // *Физика и химия обработки материалов*. 1989, N4. С.67-71.
26. Прогрессивный обрабатывающий инструмент и методы повышения его качества / Под общ. ред. Кершенбаума В. Я. Центр «Наука и техника». М., 1991. 377с.
27. Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics Industries, Inc. 1972, 1976.

28. Gabriel H. M., Kloos K. H. Morphological structure of ionplated TiN, TiC and Ti(C, N) coating. // Thin Solid Films. 1984. 118. N3. P.243-254.
29. Hatochek P. American Machinist, 1983, V. 127, N3, p. 129 – 144.
30. Machining performance of coated tools Shobaik Aly H. “Curr. Adv. Mech. Des and Prod. Proc ist Int Conf Cairo, 27-29 Dec. 1979” Oxford e.a, 1981, 387-395.
31. <http://designinisite> – Process PVD - Physical Vapour Deposition.
32. <http://ir.misis.ru> – Использование и нанесение покрытий.