

УДК 621.793.7

О ВЛИЯНИИ ПОТЕНЦИАЛА И ДАВЛЕНИЯ ГАЗА В ВАКУУМНОЙ КАМЕРЕ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РАСПЫЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ ИОНАМИ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Рассмотрены вопросы, связанные с очисткой поверхности подложки путём бомбардировки ионами титана и циркония вакуумно-дуговым методом. Показано, что очистку подложек перед нанесением вакуумно-дуговых покрытий необходимо проводить в высоком вакууме (давление не более 0,004 Па) при отрицательном потенциале не менее 900 В

В. А. Столбовой

Инженер-исследователь

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108

Контактный тел.: 8-067-287-43-98, 335-68-31

E-mail: aandreev@kipt.kharkov.ua

1. Введение

В настоящее время широко применяется вакуумно-дуговой метод нанесения износостойких керамических покрытий на основе нитридов тугоплавких металлов, в частности, титана и циркония. Эти покрытия обладают высокой твёрдостью (до 27 ГПа) и успешно используются для увеличения стойкости режущих инструментов и оснастки [1].

Эти покрытия имеют высокий уровень сжимающих напряжений (3...8 ГПа) и после их нанесения на подложку с твёрдостью в несколько раз меньшей в её пограничных слоях создаются растягивающие напряжения, в результате чего создаются предпосылки для их отслоений [2]. Диффузионный слой между покрытием и подложкой существенно увеличивает адгезию, достаточную для функционирования этой системы.

Известно, что бомбардировка ионами испаряемого материала при отрицательном потенциале на подложке около 1000 В и последующем нанесении износостойкого покрытия обеспечивает взаимное проникновение атомов металлов покрытия и подложки, т.е. необходимый диффузионный слой [3]. Для его создания необходимо производить ионную бомбардировку в высоком вакууме (около 0,001 Па), чтобы обе-

спечить распыление поверхностных слоёв, содержащих различные окислы и другие загрязнения, которые могут препятствовать диффузии атомов испаряемого материала в подложку. При этом одновременно происходит интенсивный разогрев поверхностных слоёв, поскольку кинетическая энергия бомбардирующих ионов, в основном, превращается в тепловую. Эти слои обладают аномально низкой теплопроводностью, поэтому их температура может в несколько раз превышать температуру самой подложки [4], что, в свою очередь, интенсифицирует диффузионные процессы.

Однако в случае присутствия в вакуумной камере газов, способных создавать соединения с испаряемым металлом (азот, кислород и др.), эти соединения могут осаждаться на поверхности подложки, ограничивая диффузионные процессы. Кроме того, за счёт столкновений с молекулами газа и перезарядки уменьшается кратность заряда ионов, снижается их энергия [5], что уменьшает интенсивность распыления и, соответственно, ухудшаются условия для протекания диффузии.

В практической деятельности при больших нагрузках изделий в вакуумной камере и стремлению к сокращению времени проведения производственных процессов очистка поверхности изделий начинается

при более высоких давлениях в камере, что нередко приводит к отслоениям покрытий.

Целью данной работы является выяснение влияния величины потенциала подложки (энергии ионов) и давления азота в вакуумной камере на процессы распыления подложки при бомбардировке ионами титана и циркония вакуумно-дуговым способом.

2. Материалы и условия экспериментов

Эксперименты проводились с использованием вакуумно-дуговой установки «Булат-6». Испаряемые материалы – титан марки ВТ1-0 и цирконий марки КТЦ. Подложки диаметром 18 мм и толщиной 3 мм изготовлены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. После полирования и промывания в ультразвуковой ванне щелочным раствором и протирки бязью, смоченной нефрасом 80/20 С2 их взвешивали на аналитических весах ВЛР – 200. На этих же весах их взвешивали после проведения экспериментов.

Расстояние от испарителя до подложки 250мм. Ток дуги в испарителях составлял 100 А, давление в камере изменяли в пределах от 0,004 Па до 0,66 Па – путём напуска азота. При проведении экспериментов на подложку подавали отрицательный потенциал в диапазоне 50...1300В. Время бомбардировки во всех экспериментах составляло 10 минут. Температура подложки, измеряемая термопарой хромель-алюмель, составляла 450...550°С.

Морфология поверхности и характер распределения частиц капельной фазы исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840. Измерение микротвёрдости производили на микротвердомере ПМТ-3 принимая среднее значение по результатам трёх измерений.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

В табл.1 представлены результаты изменений толщины подложки в случаях осаждения покрытия (+Δh) и при распылении подложки (–Δh) после бомбардировки ионами титана. Они были определены путём взвешивания. В случае положительных значений Δh при расчёте принимали удельный вес титана или нитрида титана, при отрицательных значениях Δh принимался удельный вес нержавеющей стали.

Необходимо отметить, что при потенциалах –900 и –1300 В температура подложек возрастала до 550 и 600°С соответственно.

Для наглядности эти данные представлены в виде кривых (рис. 1).

Как видно из результатов исследований в высоком вакууме при потенциалах подложки в диапазоне –50...–300 В происходит осаждение титанового покрытия, толщина которого уменьшается по мере увеличения потенциала вследствие распыления. При потенциале –600 В наступает равновесие между процессами распыления и осаждения, а при дальнейшем увеличении потенциала превалирует распыление.

Твёрдость подложек перед ионной обработкой составляла около 0,160 ГПа.

Увеличение твёрдости после распыления свидетельствует о том, что присутствию на её поверхности тонкого слоя соединений титана с металлами, содержащимися в нержавеющей стали, и диффузии титана в поверхностный слой подложки [6-8]. Отрицательное значение Δh может свидетельствовать о том, что имеет место очистка поверхности подложки от различных загрязнений. Уменьшение твёрдости подложки при потенциалах –900 и –1300 В может быть следствием двух конкурирующих факторов: увеличения температуры и, как следствие, протекания фазовых превращений в стали, снижающие твёрдость, и присутствием атомов титана, способствующих её увеличению.

Таблица 1

Изменение толщины подложки и её микротвёрдость после бомбардировки ионами титана при различных потенциалах и давлениях азота

№	-U _п , В	P, Па	Δh, мкм	H _μ , ГПа
1	50	0,004	+0,3	H50=0,3
2	100	0,004	+0,39	H50=0,313
3	300	0,004	+0,17	H50=0,313
4	600	0,004	0	H50=0,370
5	900	0,004	-0,5	H50=0,286
6	1300	0,004	-1,1	H50=0,236
7	900	0,0665	+0,075	H50=0,435
8	1300	0,0665	-0,26	H50=0,500
9	900	0,4	+0,49	H50=0,345
10	1300	0,4	+0,23	H50=0,286

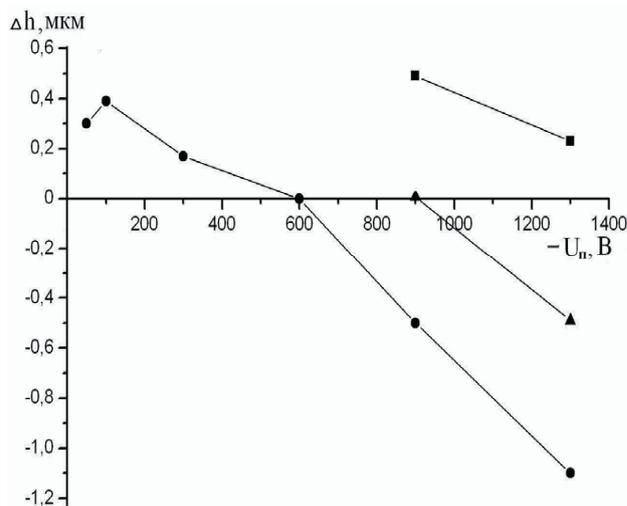


Рисунок 1. Зависимость изменений толщины подложки от её потенциала.

● – p = 0,004 Па, ▲ – p = 0,0665 Па, ■ – p = 0,4 Па.

В случаях присутствия азота в вакуумной камере равновесие между осаждением и распылением наступает при потенциале –900 В при давлении 0,0665 Па, при этом подложка имеет бледно-жёлтый цвет, свиде-

тельствующий о наличии нитрида титана. При давлении 0,4 Па на подложке образуется покрытие жёлтого цвета, характерного для нитрида титана.

Морфология поверхности подложек, обработанных ионной бомбардировкой в высоком вакууме при потенциалах -600 и -1300 В представлена рис. 2 и 3.

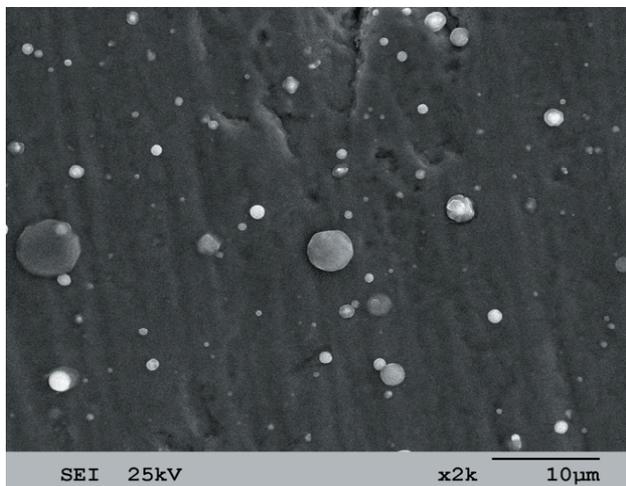


Рисунок 2. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами титана. $U_n = -600$ В, $p = 0,004$ Па

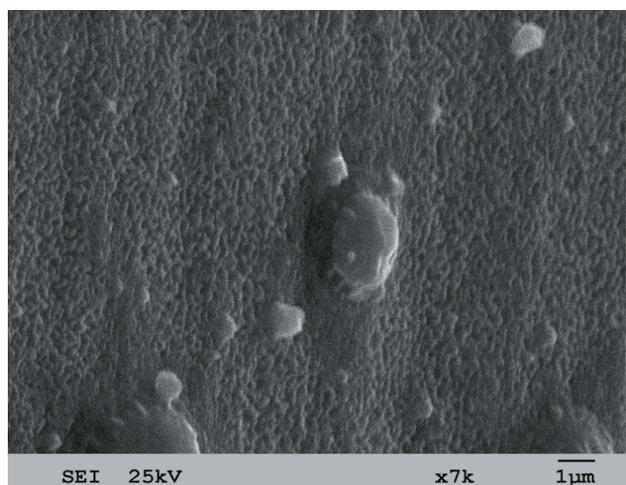


Рисунок 3. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами титана. $U_n = -1300$ В, $p = 0,004$ Па. (снято под углом 45°)

На рис. 2 видны следы травления, при этом нет изменения толщины подложки. Имеется значительное количество капель с размерами от 4 мкм и меньше. Большинство их имеет сферическую форму. Плотность расположения капель увеличивается по мере уменьшения их размеров.

Явные следы интенсивного травления видны на рис. 3. Форма капель отличается от сферической. Более крупные капли имеют неправильную плоскую форму. Видно, что капли были нагреты до высоких температур, частично расплылись.

Присутствие покрытий видно на рис. 4 и 5, несмотря на распыление подложки, представленной на рис. 4.

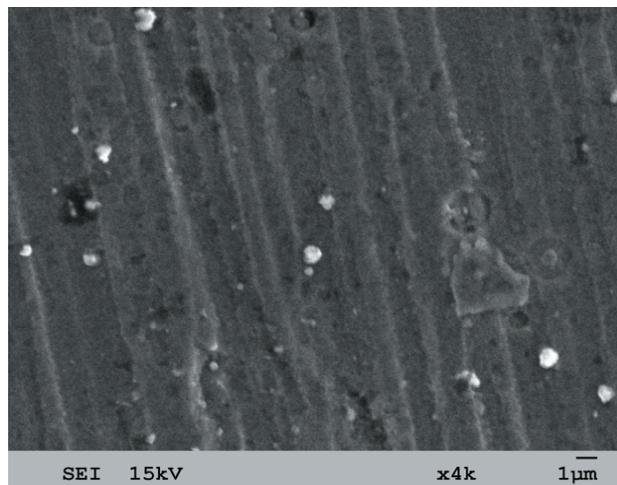


Рисунок 4. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами титана. $U_n = -1300$ В, $p = 0,0665$ Па

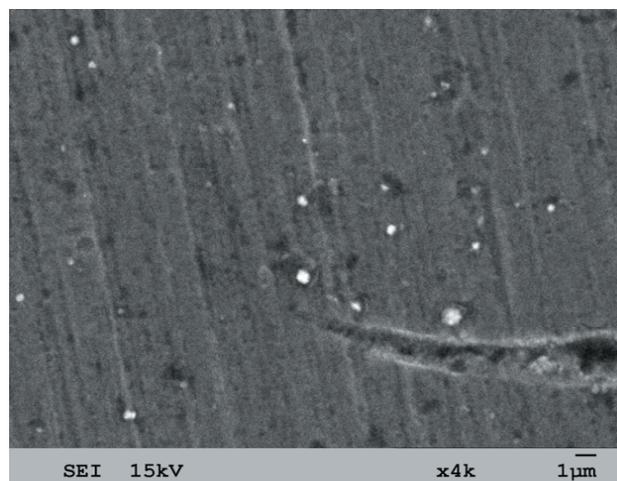


Рисунок 5. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами титана. $U_n = -1300$ В, $p = 0,4$ Па

Заметно, что плотность и размеры капель снижаются по мере увеличения давления азота

Обработка подложек бомбардировкой ионами циркония показывает аналогичные результаты.

В таблице 2 представлены результаты изменений толщины подложки в случаях осаждения покрытия ($+\Delta h$) и при распылении подложки ($-\Delta h$) после бомбардировки ионами циркония.

Заметно, что ход этих кривых подобен кривым, полученным при бомбардировке ионами титана (рис. 1). Также имеется уменьшение $+\Delta h$ при потенциале -50 В, вызванное шелушением покрытий, осаждённых на не подготовленную ионной бомбардировкой подложку. Наблюдается снижение Δh с увеличением потенциала подложки.

Равновесие ($\Delta h = 0$) в высоком вакууме имеет место при потенциале -500 В, а при $p = 0,0665$ Па оно также наступает при -900 В.

Таблица 2

Изменение толщины подложки и её микротвёрдость после бомбардировки ионами циркония при различных потенциалах и давлениях азота

№	-Uп, В	P, Па	Δh, мкм	Hц, ГПа
1	50	0,004	+0,368	H50=0,270
2	100	0,004	+0,645	H50=0,210
3	300	0,004	+0,184	H50=0,260
4	600	0,004	-0,08	H50=0,230
5	900	0,004	-0,782	H50=0,286
6	1300	0,004	-1,303	H20=0,336
7	300	0,0665	+0,26	H50=0,330
8	600	0,0665	+0,32	H50=0,386
9	900	0,0665	+0,12	H50=0,345
10	1300	0,0665	-0,72	H20=0,190
11	600	0,4	+0,41	H50=0,270
12	900	0,4	+0,645	H50=0,320
13	1300	0,4	+0,322	H50=0,370

Также для наглядности эти данные приведены в виде кривых на рис. 6.

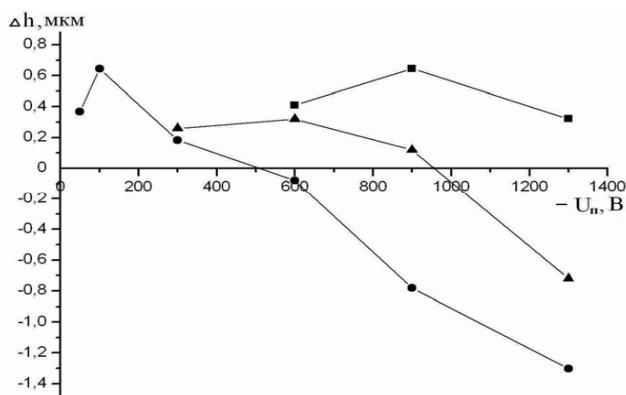


Рисунок 6. Зависимость величины изменений толщины подложки от её потенциала. ● – p = 0,004 Па, ▲ – p = 0,0665 Па, ■ – p = 0,4 Па.

Необходимо отметить, что в производственных условиях, в особенности при больших нагрузках изделий в вакуумной камере, при достижении исходного высокого вакуума в начальный момент ионной бомбардировки давление резко повышается почти на порядок. Поэтому обычно требуется импульсная обработка, чтобы во время пауз восстанавливался высокий вакуум. Однако в это время частично осаждаются соединения испаряемого металла с остаточными газами, для распыления которых требуется потенциал подложки больший, чем значение равновесного, определённого в условиях высокого вакуума. Исходя из этих соображений, потенциал для ионной очистки подложек при использовании титана или циркония следует устанавливать на уровне не менее -1000 В.

Морфология поверхности подложек аналогична подложкам, обработанным бомбардировкой ионами титана.

Выводы

1. Для обеспечения высокой адгезии вакуумно-дуговых покрытий на основе титана или циркония подготовку поверхности подложки ионной бомбардировкой нанесением необходимо проводить в высоком вакууме (давление не более 0,004 Па) и при отрицательном потенциале не менее -1000 В.

2. С увеличением отрицательного потенциала на подложке плотность и размеры капель металла уменьшаются, однако они присутствуют во всём диапазоне потенциала.

Литература

1. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия: Монография / [А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев]. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005.– 236с.
2. Y. Sun and T. Bell. Combined Plasma Nitriding and PVD Treatments. // Transaction Inst. of Met. Finishing.– 1992.– Vol.70(1).– P.38–44.
3. А.А. Андреев, В.В. Кунченко, В.М. Шулаев, К.М. Китаевский, А.Н. Челомбитко О повышении износостойкости изделий из стали с низкой температурой отпуска // Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (13)».– 2003.– №5.– С.1-36–138.
4. Harrington R.E. Anomalous Surface Heating Rates // Journal of Applied Physics.– 1966.– Vol.37, №5.– P.2028–2034.
5. Исследование плазмы стационарного вакуумного разряда. II. Влияние температуры катода / И.И. Аксёнов, В.Г. Брень, И.И. Коновалов, Е.Е. Кудрявцева, В.Г. Падалка, Ю.А. Сысоев, В.М. Хороших // Теплофизика высоких температур.– 1983.– Т.21, №4.– С.646–651.
6. Аксёнов И.И., Андреев А.А., Брень В.Г. и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // Украинский физический журнал. 1979. – Т. 24, № 4. – С. 515–525.
7. Ю.Т. Мирошниченко, Е.Е. Кудрявцева, Л.И. Сопрыкин, В.В. Кунченко. Исследование свойств молибденовых конденсатов, полученных методом вакуумно-плазменного осаждения (способ КИБ). Ч. 1. Влияние энергии ионов на микроструктуру и уровень макронапряжений. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: радиационные повреждения и радиационное материаловедение. 1983.– вып.2(25). – С. 83–87.
8. Ю.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов, В.В. Кунченко, И.М. Нелюдов. Влияние условий вакуумно-дугового осаждения покрытий и материала подложки на свойства переходного слоя. // Труды 16-й Межд. конф. По физике радиационных явлений и радиационного материаловедения. Алушта, 2004, С. 293.