

## Влияние технологических параметров на свойства ионно-плазменных композиционных покрытий

### Influence of technological parameters on properties of ionic-plasma composite coatings

Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х.

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: exciton@list.ru)*

Температура өскенде қабыршақтың материалының дәндік құрылымының ұсақталуы оның қаттылығының белгілі бір сындық мәнге дейін жоғарылауымен қатар жүреді. Буланғыштың доғалық тогының өсуімен микроқаттылықтың төмендейтіндігі көрсетілген. Бұл буланғыштың доғалық тогы өскенде қабыршақтың қалыңдығы жылдам өсуімен байланысты, ал ол дислокация тығыздығының жоғарылауына әкеледі. Экспериментте көрсетілгендей, қысым  $P = 0,081-0,81$  Па болғанда алынған үлгілердің тығыздығы ең жоғары. Мұндай жағдайда алынған үлгілерде тамшылық фаза минимум болады.

Crushing of grain structure of a material of a covering with increase in temperature of a substrate is accompanied by growth of hardness till some critical average size of nanograin. It is shown that in most cases, with increase in a current of an arch of the evaporator — microhardness decreases. It is connected by that with increase in a current of an arch of the evaporator the thickness of a covering increases quickly enough, and it results, in turn, in increase in density of dispositions in a formed covering. It is experimentally received, that the samples received at pressure of nitrogen  $P = 0,081-0,81$  Pa, have in regular most intervals distributed small dense structure. The minimum maintenance of a drop phase, a time, flows, and the greatest values of microhardness is under such circumstances observed.

#### *Введение*

Непосредственное влияние на структуру и физические свойства покрытий, полученных методом ионно-плазменного осаждения, оказывают следующие параметры [1–6]:

- давление реакционного газа в рабочей камере;
- потенциал основы;
- ток разряда дуги;
- свойства материала катода;
- температура подложки.

Из проведенных нами исследований следует, что потенциал основы в пределах 20–400 В не влияет на основные физико-механические характеристики покрытия, оказывая влияние только на толщину покрытия. При опорных напряжениях до 20 и выше 400 В микротвердость незначительно снижается, поэтому оптимальное значение опорного напряжения находится в пределах 20–400 В. В наших экспериментах мы придерживались среднего значения опорного напряжения, равного 200 В.

#### *Объекты и методика эксперимента*

В настоящей работе использовались композиционные катоды, полученные в ИСЭ СО РАН (г. Томск): (Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al), (Zn-Al), (Zn-Cu-Al), (Mn-Fe-Cu-Al), (Al-Fe).

С помощью этих катодов наносились покрытия на установке ННВ — 6.6И1 на стальную подложку при различных технологических режимах. Количественный анализ элементного состава композиционных катодов проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910 (Карагандинский индустриальный университет). Исследование микротвердости композиционных покрытий проводилось на микротвердомере ISOSCAN OD (Карагандинский государственный технический университет).

Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе нами использовался атомно-силовой микроскоп NT-206 международной кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева.

Контроль качества покрытий производился на установке ПККП — 1К-методом анодно-поляризационного инициирования дефектов (АПИД). Метод АПИД является формой испытания, которое включает в себя нагружение, моделирующее механические нагрузки в покрытии в процессе

эксплуатации и регистрации реакции покрытия на данное нагружение. В данном методе для возбуждения в покрытии механических напряжений использованы электрострикционные свойства существующей на поверхности покрытия окисной пленки. Вследствие эффекта электрострикции наложение на окисную пленку электрического поля приводит к возникновению в ней поля механических напряжений, которые передаются на покрытие. Для создания в окисной пленке электрического поля высокой напряженности поверхность покрытия подвергают анодной поляризации в среде электролита, содержащего хорошо адсорбируемые агрессивные анионы.

Для количественной интегральной оценки качества покрытий используется интегральный параметр качества  $K$ , где  $Q$  и  $Q_1$  — количества электричества, прошедшие через электрическую ячейку при поляризации поверхности образца без покрытия, а с покрытием — в интервале потенциалов — от потенциала начала растворения материала подложка до потенциалов на 10 ÷ 40 % меньше потенциала начала растворения материала покрытия:

$$K = (Q - Q_1) / Q_0.$$

Обычно верхний предел выбирается из интервала 3÷5 В. Параметр  $K$  является безразмерным и нормированным. Высшее качество покрытия соответствует значению  $K = 1$ , низшее —  $K = 0$ .

Информативность параметра  $K$  обусловлена тем, что каждый вид дефектов дает вклад в величину  $Q_1$ . Вследствие этого  $K$  может служить объективной количественной характеристикой общей дефектности износостойких покрытий. Расчет  $K$  можно производить по формуле

$$K = (N_0 - N_1) / N_0,$$

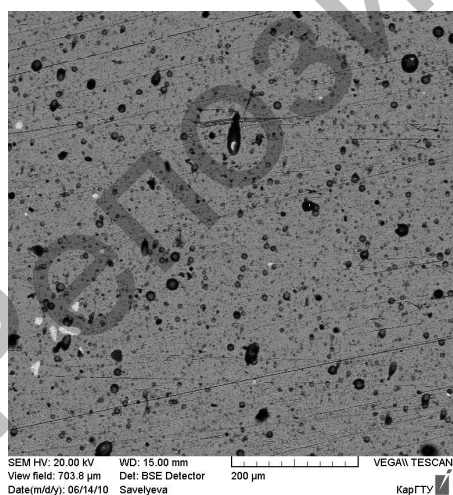
где  $N_0$  и  $N_1$  — показания счетчика при поляризации поверхности изделия без покрытия и с покрытием соответственно.

Нами использовалось осаждение многофазных покрытий в условиях ионного ассистирования. Перед нанесением покрытий в вакуумной камере производилась очистка подложек сначала тлеющим разрядом, для этого на подложку подавалось напряжение 1–3 кВ в течение 5–10 мин, затем — ионная очистка.

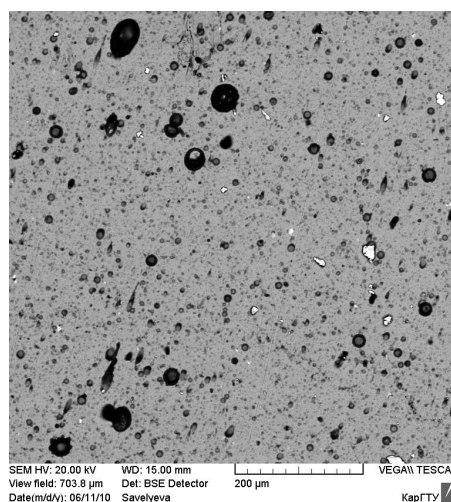
#### *Влияние температуры подложки на свойства композиционных покрытий*

Температура подложки контролировалась хромель-алюмелевой термопарой, прикрепленной непосредственно к подложке. На рисунках 1–3 в качестве примера показаны электронно-микроскопические и АСМ-изображения композиционных покрытий при температурах 350 и 450 °С.

Из рисунка 1 видно, что при температуре 450 °С происходит коагуляция цинковой фазы в более крупные фрагменты, причем остальная (большая) часть становится более равномерной. Это отчетливо видно на АСМ-изображении (рис. 2). Аналогичная ситуация наблюдается для покрытия Zn – Cu – Al (рис. 3) и других.



350 °С



450 °С

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Zn – Al

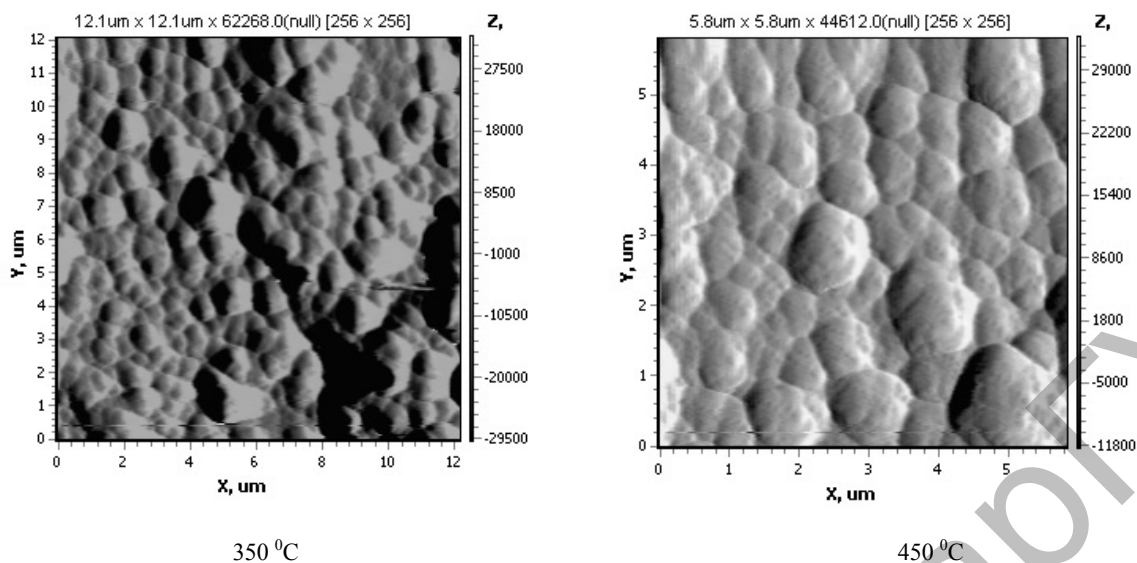


Рис. 2. АСМ-изображение покрытия Zn – Al

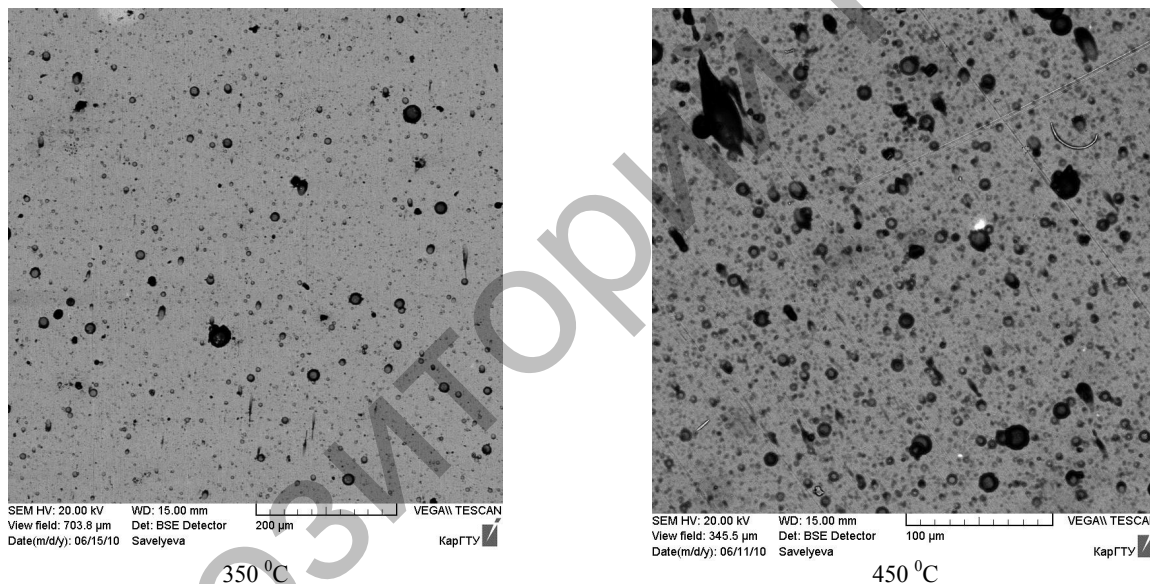


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Zn – Cu – Al

В таблице 1 представлены результаты измерения микротвердости покрытий при различных температурах подложки.

Таблица 1

**Зависимость микротвердости покрытия от температуры подложки**

Покрытие	Температура подложки, °С			Микротвердость покрытия, ГПа		
	350	400	450	36	42	37
Zn-Cu-Al	350	400	450	36	42	37
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	350	400	450	54	63	55
Zn-Al	350	400	450	41	47	42
Mn-Fe-Cu-Al	350	400	450	38	44	36

Оптимальная температура подложки для всех композиционных покрытий — около 400 °С. Измельчение зерновой структуры материала покрытия с увеличением температуры подложки сопрово-

ждается ростом твердости до некоторого критического среднего размера нанозерна. Снижение твердости при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна в покрытии происходит из-за проскальзывания по межзерненным границам (ротационный эффект). В этом случае для дальнейшего повышения твердости требуется затормозить процесс скольжения по межзерненным границам. Такое торможение может быть достигнуто за счет формирования соответствующей наноструктуры с упрочнением межзерненных границ.

*Влияние величины тока дуги на свойства композиционных покрытий*

Баланс мощности, выделяющийся на электродах вакуумно-дуговых испарителей, имеет существенное значение как для их конструктивного расчета, так и для реализуемых с их помощью технологических процессов.

Следует иметь в виду, что по мере работы катода вследствие эрозии материала длина его уменьшается. За счет улучшения теплоотвода снижается температура рабочей поверхности катода. Следовательно, в конце ресурса работы электрода практически вся мощность, выделяющаяся на катоде (без вычета мощности излучения), должна отводиться в систему охлаждения. Благоприятные, с точки зрения уменьшения микрокапельной фракции продуктов эрозии катода, условия его работы при снижении температуры по мере уменьшения толщины могут отрицательно сказаться на свойствах покрытий. Изменение количества и размера микрокапель в слоях по мере наращивания толщины покрытия может привести к различному фазовому составу покрытия по толщине и к внутренним напряжениям, ухудшающим адгезию покрытия. Поэтому в ряде случаев целесообразно в процессе нанесения покрытий поддерживать температуру катода на заданном уровне.

Увеличение тока разряда дуги приводит к увеличению толщины покрытия, однако при возрастании тока свыше 130 А снижается совершенство структуры и резко повышается количество капельной фазы, которая является причиной снижения прочности сцепления подложки с покрытием (рис. 4). При малой мощности разряда (ток дуги < 20–30 А) из-за уменьшения коэффициента ионизации плазмы в пленку «замуровываются» нейтральные частицы реакционного газа и катода, что способствует повышению концентрации дефектов покрытия (рис. 5).

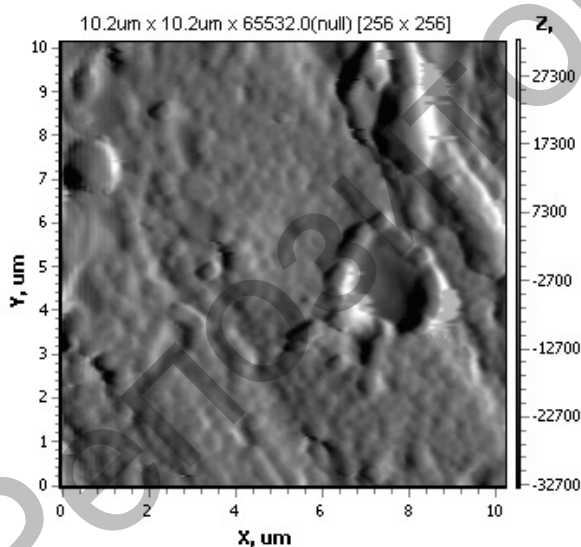


Рис. 4. Возникновение капельной фазы при возрастании тока свыше 130 А для композиционного покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al (АСМ-изображение)

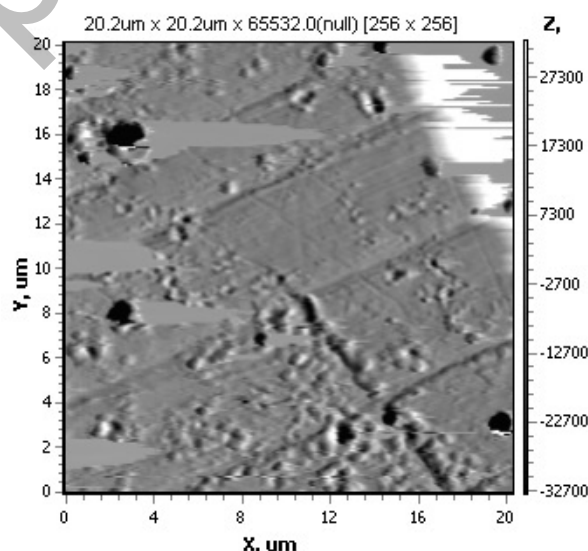


Рис. 5. Повышение концентрации дефектов покрытия Mn — Fe — Cu — Al при малой мощности разряда (АСМ-изображение)

Проведенные нами исследования микротвердости композиционных катодов при различных значениях тока дуги приведены в таблице 2.

Зависимость микротвердости покрытия от тока дуги

Композиционный катод	Ток дуги испарителя, А				Микротвердость по Виккерсу, НВ			
	30	50	70	90	144,2	136,9	135,9	134,6
Zn-Cu-Al	30	50	70	90	144,2	136,9	135,9	134,6
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	30	50	70	90	136,5	133,8	137,3	133,1
Zn-Al	30	50	70	90	136,5	138,6	137,1	142,4
Fe-Al	30	50	70	90	144,3	134,0	140,0	138,5

Из приведенных результатов видно, что в большинстве случаев с увеличением тока дуги испарителя микротвердость уменьшается. Это связано с тем, что с увеличением тока дуги испарителя толщина покрытия возрастает довольно быстро, а это приводит, в свою очередь, к увеличению плотности дислокаций в формируемом покрытии. В то же время для получения антифрикционных покрытий их микротвердость должна быть минимальной, в отличие от наноструктурируемых сверхтвердых покрытий.

Сказанное выше подтверждают и результаты, полученные методом АПИД (рис. 6) и электронно-микроскопическими исследованиями (рис. 7).

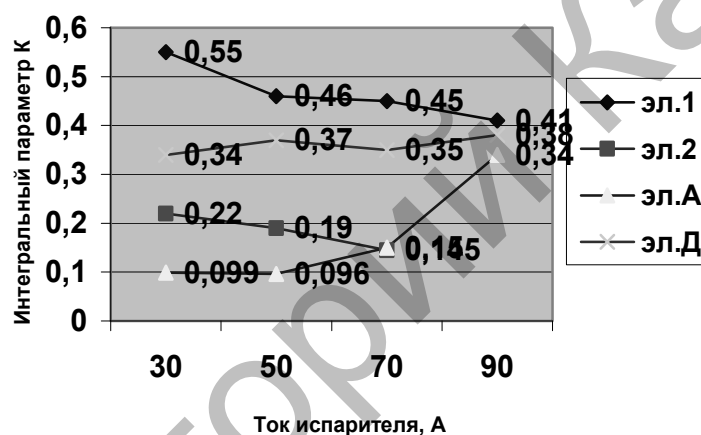


Рис. 6. Изменение интегрального параметра К в связи с изменением тока испарителя

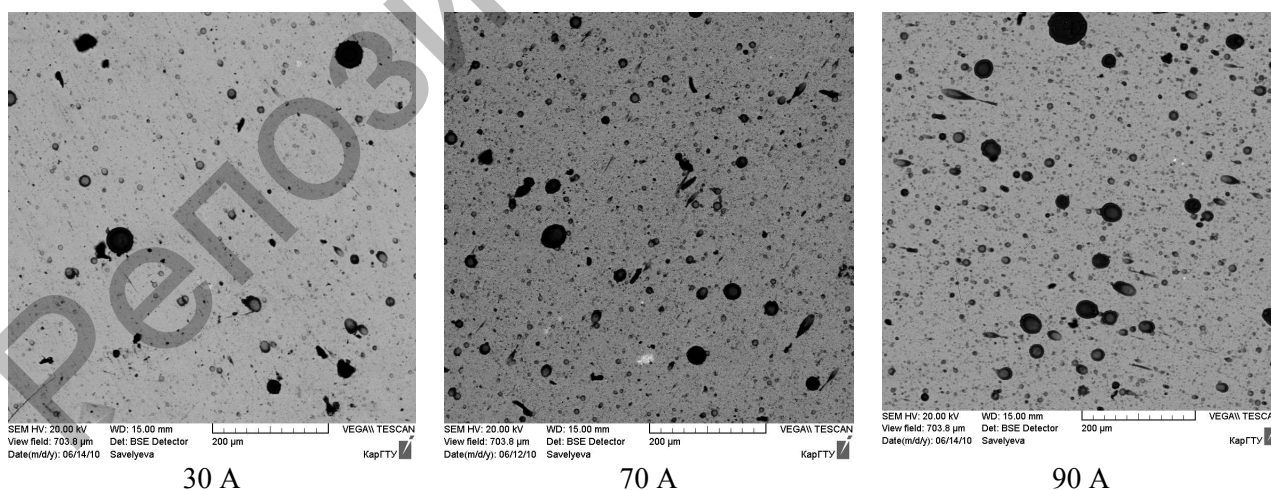


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Al – Fe

#### Влияние остаточного давления на свойства композиционных покрытий

Время процесса напыления в соответствии с островковой моделью нанесения покрытий нелинейно увеличивает толщину покрытия: в начальный момент роста пленка формируется в виде остров-

ков, и интенсивность отражения частиц от подложки сравнительно мала; при дальнейшем росте островки начинают сливаться, доля покрытой поверхности увеличивается и увеличивается равновероятность прохождения процессов осаждения и распыления покрытия. Следовательно, толщина покрытия интенсивно возрастает в течение первых 1,5–2 минут, а в дальнейшем ее рост замедляется. При увеличении толщины пленки ухудшаются морфологические свойства покрытия, поэтому максимум прочностных характеристик приходится на ее размер в пределах 5...10 мкм.

Таким образом, создаются жесткие условия для нанесения покрытий, и единственным параметром, который допускается варьировать для изменения физико-механических свойств данных покрытий, является давление рабочего газа — азота во время напыления.

Нами была исследована зависимость свойств композиционных покрытий от давления азота в рабочей камере; при этом сила тока, опорное напряжение, материал катода, условия закрепления и теплоотвода, время процессов очистки и напыления оставались постоянными. Температура в процессе нанесения покрытия менялась, но поскольку время очистки, ток дуги катода, величина потенциала подложки для всех образцов были одинаковыми, то незначительное изменение температуры не сказывалось на результатах эксперимента.

В таблице 3 представлены результаты по микротвердости, а на рисунке 8 — по методу АПИД.

Таблица 3

Зависимость микротвердости покрытия от давления газа в камере

Остаточное давление газа в камере	Микротвердость по Виккерсу, HV			
	Al – Fe	Zn – Cu – Al	Zn – Al	Al – Fe
$10^{-8}$	0,662			0509
$10^{-7}$	0,66			0,512
$10^{-6}$	0,60	0,573	0,569	0,514
$10^{-5}$	0,61	0,600	0,520	0,470



Рис. 8. Изменение интегрального параметра К с изменением тока испарителя

При давлении азота  $P = 0,058–0,81$  Па формируется мелкая плотная текстура, близкая к стехиометрическому составу, которая характеризуется оптимальным, с точки зрения металлических свойств, соотношением металлической и ионной составляющих связи. При этом содержание капельной фазы уменьшается, а количество пор и отслоений увеличивается. При дальнейшем повышении давления большое число свободных ионов приводит к резкому увеличению количества пор и отслоений.

Проанализировав результаты исследования, можно сделать вывод о том, что образцы, полученные при давлении азота,  $P = 0,081–0,81$  Па, имеют наиболее равномерно распределенную мелкую

плотную структуру, минимальное содержание капельной фазы, пор, наплывов, отслоений и наибольшие значения микротвердости (рис. 9).

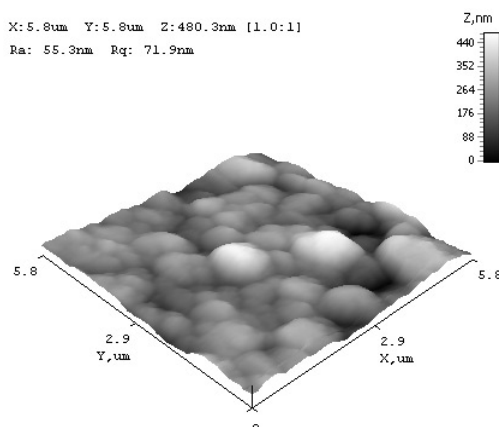


Рис. 9. АСМ-изображение покрытия Al – Zn при давлении азота  $P = 0,41$  Па

### Заключение

Несмотря на то, что делаются попытки теоретического описания плазменных методов осаждения покрытий, однако на сегодняшний день они носят качественный и рекомендательный характер. Последнее слово за экспериментом, и для отработки того или иного метода получения покрытий с заданными свойствами необходима большая трудоемкая работа по определению оптимальных технологических параметров с учетом свойств катодов, реактивных газов и материала самой подложки. Иллюстрацией сказанному и явилась настоящая работа.

### References

1. *Mihajlov A.N., Mihajlov V. A., Mihajlova E.A.* A ionic vacuum coverings - a basis of wide improvement of quality of products of mechanical engineering // *Progressive technologies and mechanical engineering systems: International of Proceedings.* — Donetsk: DNTU, 2004. — Vol. 28. — P. 108–115.
2. *Movchan B.A., Demchishin A.V.* Research of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, the titan, tungsten, the oxidised aluminium and the oxidised zirconium // *FMM.* — 1969. — Vol. 28. — No. 4. — P. 23–30.
3. *Thornton J.A.* Structure and topography of sputtering coatings // *Ann. Rev. Material Sci.* — 1977. — Vol. 7. — P. 239–260.
4. *Barna P.B., Adamik M.* Formation and characterization of the structure of surface coating // *In protective coatings and thin Films?* Edited Pfleau Y., Barna P.B. — 1977. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands. — P. 279–297.
5. *Vlasek J.* Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties // *J. Surf. Coat. Technol.* — 2001. — Vol. 142–144. — P. 557–566.
6. *Psachye S.G., Zolnikov K.P., Konovalenko I.S.* Synthes and properties nanocrystfls and substructural materials. — Tomsk, 2007. — 264 p.