

В.А. Рудніцький, к.ф.-м.н., доц.
Житомирський державний технологічний університет

МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ ТОВЩИНИ ВАКУУМНО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ, ЩО ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ У МАШИНОБУДУВАННІ

Наведено аналіз експериментальних даних, які показують можливість збільшення товщини плівки, що підвищує зносостійкість деталі. Найбільший позитивний ефект отримано в умовах тертя ковзання при обмеженій подачі мастила. В статті на прикладі електричних розрядів у вакуумі з катодом чи анодом, які випаровуються, показано, як отримати плівки підвищеної товщини і встановлено оптимальні значення основних параметрів режиму їх наплення.

Постановка проблеми. Вакуумні конденсати вважаються тонкими, бо практично вдається отримати якісну плівку не більше 10 мкм. Збільшення її товщини призводить до зростання ймовірності відлущування від основи [1]. У цьому важливу роль, крім поганої адгезії, яка є наслідком слабких зв'язків, що створились при зародкоутворенні плівки, відіграють механічні напруги в ній. Додержання правильних технологій при вакуумному осадженні дає можливість отримувати покриття з найвищим значенням адгезії. При формуванні плівки у вакуумі створюються умови для міцного зв'язку, оскільки адсорбовані молекули залишають поверхню основи в процесі підготовки до осадження. Важливим фактором отримання якісної плівки у випадку вакууму є можливість формувати її при підвищеній температурі. Це створює умови невеликої міграції атомів на поверхні після зародження попередніх молекулярних зв'язків, що допомагає утворюватись кристалу без великої кількості дислокацій та інших дефектів кристалічної решітки. Проте різні значення коефіцієнта розширення в основи і плівки неминуче призводить до виникнення механічних напруг при охолодженні виробу.

Фактором, який впливає на можливість одержання товстого вакуумного покриття, є також обмеження швидкості випаровування чи синтезу речовини без значного зростання енергетичних та інших затрат.

Зазначені проблеми пояснюють, чому на даний час у машинобудуванні товщина плівки, отриманої вакуумними методами, дає можливість модифікувати виріб, але не може використовуватись для відновлення зношеного шару деталі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. При створенні вакуумних конденсатів неминуче виникають внутрішні механічні напруги в них. Якщо ці напруги досягають величини межі міцності плівки, то відбувається руйнування шляхом розтріскування або відділення від підкладки. Механічні напруги у плівкових зразках складаються із частини термічного походження, обумовленої різними температурними коефіцієнтами лінійного розширення плівки (α) та підкладки (α_n), та частини, яка виникає при утворенні структурних дефектів. Залежно від відношення α і α_n , а також температури осадження вакуумного конденсату основний внесок у загальну величину механічної напруги σ дають термічні макронапруження σ_T або структурні σ_C . Незалежно від того, яку частку складають σ_T чи σ_C , записують:

$$\sigma = \sigma_T + \sigma_C.$$

Оскільки σ_T можуть бути стискувальні ("від'ємні") та розтягувальні ("додатні"), залежно від того, що більше – α чи α_n , то σ теж може бути як "від'ємною", так і "додатною". Загальна механічна напруга σ змінюється від температури підкладки. Знак і величину σ_C можна визначити при незмінній температурі осадження плівки, яка має товщини d на тонку підкладку (товщиною D) довжиною l , яка закріплена консольно, за відхиленням кінця підкладки на величину x :

$$\sigma_C = \frac{ED^2x}{3dl},$$

де E – модуль Юнга для речовини плівки.

Теорія внутрішніх напружень вакуумних конденсатів описана [2]. Проте дослідження, які давали б можливість удосконалювати технологію осадження з метою усунення цих напружень, не проводились.

Збільшення швидкості осадження вакуумного конденсату за даними існуючих наукових досліджень можливе тільки для деяких методів. Зокрема застосування вакуумних електронних гармат підвищеної потужності в електронно-пучковому розряді запропоновано Кучеренком Є.Т. і Саєнком В.А. ще в 1976 році [3]. Проте ефективно підвищити швидкість формування покриття в простіших і більш доступніших методах осадження (таких, як, наприклад, вакуумно-дуговий розряд чи розряд з випаровуванням анода) не вдалось. Збільшення потужності дуги призводить до погіршення якості плівки [4].

Постановка завдання. Практика використання плівок диктує збільшення їх товщини. Це, в свою чергу, вимагає збільшення швидкості осадження, оскільки експлуатувати довгий час енергоємне вакуумне обладнання при невисокій швидкості осадження є неефективним. Одним із шляхів підвищення швидкості формування плівки – це раціональне використання речовини, яка випаровується, тобто наближення випарника до підкладки. Проте для багатьох випарників, особливо для вакуумно-дугових, наближення випарника до підкладки призводить до збільшення частки крапельної фази в конденсованій плівці. Перед нами постало завдання зменшити негативний вплив крапельної фази і визначити параметри для керування умовами осадження покриття з краплями.

Щоб використати переваги вакуумних методів осадження, потрібно конденсацію плівки проводити при температурі >600 К. Компенсація механічних напруг постала перед нами як одне із дуже важливих завдань.

Основна частина. Для нітридів і оксидів хрому і титану було помічено, що σ_c є додатною. Коефіцієнт лінійного теплового розширення для цих речовин збільшується при збільшенні вмісту кисню та азоту і може перевищувати коефіцієнт лінійного розширення сталі. Останнє дає змогу підбором α і α_n звести до нульового значення σ при температурах близьких до кімнатних. Для цього використовується те, що при охолодженні після осадження плівки σ_T зростає за модулем, але якщо $\alpha > \alpha_n$, то термічні макронапруження від'ємні.

Від температури осадження плівки залежать не тільки температурні макронапруги, але й структурні. Підвищення температури призводить до зменшення σ_c з причини відпалювання дефектів і механічних напруг, які їх супроводжують. Проте зі збільшенням температури, як було зазначено вище, зростає σ_T , що звичай відображається на загальній механічній напрузі у плівці. Отже потрібно шукати оптимальну температуру осадження. Для плівок хрому дослідним шляхом було встановлено, що температура має бути $250 \div 300$ °С.

Крапельна фаза призводить до неоднорідностей, в межах яких дуже повільно проходять корисні хімічні реакції азотування і окислення, а також погіршення механічних характеристик плівки.

Дослідним шляхом виявлено деякі закономірності осадження плівки в умовах існування крапельної фази. Плівка мала призначення захисту робочої поверхні від стирання.

Випробування зносостійкості проводилось на машині тертя. Установка М22П розрахована на визначення коефіцієнта тертя поверхонь, одна з яких – на торці паралелепіпеда (переріз 1×1 см²), а інша – по ободу диска із зовнішнім діаметром 40 мм і внутрішнім 20 мм, а також швидкості стирання (знос) поверхонь тертя в різних умовах змащування і при різних зусиллях стискання поверхонь. Тиск між диском і паралелепіпедом можна змінювати, змінюючи силу притискання нерухомого паралелепіпеда до рухомого диска. Поверхня однієї із торцевих граней паралелепіпеда притиралась до наждачного диска, зовнішній діаметр якого співпав із діаметром випробувального диска. Це було грубе притирання, а тонке проводилось після осадження на притерту поверхню покриття, яке підлягало випробуванню. Тонке притирання проводилось в умовах, які мали відповідати випробуванню, тобто притирались робочі поверхні з відповідними зусиллями притискання поверхні з покриттям до диска і у відповідних умовах змащування.

Після підготовки робочих поверхонь, яка проходила $10 \div 30$ % часу, що затрачався на випробування, нерухома деталь (паралелепіпед із підготовленою торцевою гранню) зважувалась на аналітичних терезах ВЛР-200. Аналітичне зважування (інструментальна абсолютна похибка маси складала 0,05 мг) проводилось після дослідження для визначення зносу покриття за різницею мас.

Виявилось, що в умовах достатнього змащування (деталі, які терлись, не нагрівались вище 70 °С) покриття із хрому і нітриду титану підвищували зносостійкість сталі 45 у $3 \div 5$ разів. В умовах обмеженої подачі мастила (видиме неозброєним оком випаровування мастила з поверхонь, які труться) ефективність для пористих поверхонь нітриду титану є ще більшою, і знос маси зменшувався у 8 разів.

Пориста поверхня створювалась із осадженого покриття нітриду титану в умовах підвищеної концентрації крапельної фази. Як було зазначено вище, збільшення швидкості осадження плівки здебільшого призводить до збільшення крапельної фази. Краплі можуть бути відсіяні від підкладки сепараторами крапель. Ми ж доводимо, що для поверхонь, які труться, крапельна фаза при формуванні плівки може давати переваги.

Виявлено, що метал в краплях дуже слабо реагує із газом, який напускається в камеру (N_2 , CH_4 , O_2 , N_2O), порівняно з металом, який осідає з парової фази при наявності іонів. Це призводить до того, що в синтезованій плівці (нітриди, карбіди, оксиди) є наявні вкраплення металу катода. Після травлення в активних кислотах метал вимивається, залишивши пори в більш інертній плівці. Найкращий результат травлення – у плавиковій кислоті, трохи гірший – у соляній. Додаток до 5 %-ної азотної кислоти до плавикової збільшує швидкість травлення і ефективність підтравлення тонких плівок нітриду титану над вкрапленням чистого титану.

Під час експлуатації поверхонь, які змащуються при терті, пори ефективно утримують мастило. Це призводить до зменшення коефіцієнта тертя і підвищення зносостійкості плівок. Наші дослідження показують кращі результати, ніж пористі покриття, отримані гальванічним способом [5]. Крім того, у випадку вакуумного покриття можливе керування густиною пор і їх розмірів. Для різних механізмів умови змащування можуть суттєво змінюватись. Це говорить про необхідність мати можливість підбирати оптимальну кількість пор на одиницю площі (густина пор), а також середній розмір пори. Збільшення цих величин до певного значення покращує зносостійкість через збільшення мастила, яке заповнює пори. Проте після перевищення критичного розміру пори починають відігравати негативну роль [6]. При цьому зносостійкість різко падає. Це пояснюється підвищенням шорсткості покриття. У пори потрапляють продукти зносу і тверді частинки, які служать абразивом при подальшій роботі поверхні в умовах зменшеного змащування. Таким чином, можна говорити про оптимальні значення густини пор і їх розміри, які диктуються механізмами адгезійного утримання мастила в порах. Для установлення закономірностей потрібні додаткові дослідження. Наші дослідження були спрямовані на закономірності створення пористих плівок підвищеної товщини і керування густиною пор і їх розмірами.

Збільшення товщини плівки, отриманої вакуумним методом, можливе перш за все за умови підвищення швидкості напilenня. Вакуумні технології енергомісткі, і неефективно дороге обладнання довгий час використовувати для одержання одного покриття. Оскільки для більшості розрядів з електродом, який випаровується, коефіцієнт корисного використання робочої речовини не перевищує 20 %, крім тліючого розряду з катодом, який випаровується із тигля з насадкою у вигляді сопла Лавалю, то підвищення швидкості осадження плівок і покриттів можливе перш за все при зменшенні втрат робочої речовини. Наближення підкладки до електрода, який випаровується, і підбір його форми може значно підвищити швидкість конденсації і енергетичний потік на підкладці. Проте для багатьох вакуумних технологій це призводить до збільшення крапельної фази. Наші дослідження проводились на вакуумно-дуговому розряді й розряді з анодом, який сублимується (робоча речовина спечена із порошку, або порошок безпосередньо завантажується в тигель-анод). Такі розряди на практиці цінуються простотою обладнання і його обслуговування. Проте для них характерні краплі речовини в потоці плазми.

Джерелом пари і крапельної фази у вакуумній дузі служать катодні плями. Вони можуть розглядатись точковими джерелами, але такими, що мають виражену діаграму направленості, тобто залежність інтенсивності потоку від кута до нормалі робочої поверхні катода. Ця залежність більш виражена для потоку крапельної фази, тобто інтенсивність потоку крапель швидше спадає із збільшенням кута між нормаллю катода і напрямом на підкладку, ніж інтенсивність всього потоку (потоку пари). Відносна інтенсивність потоку крапельної фази визначалась як відношення інтенсивності при відповідному куті α до інтенсивності при $\alpha = 0$. Інтенсивність потоку крапельної фази визначалось в експерименті як величина кількості крапель на одиницю поверхні підкладки, які були полічені в оптичному мікроскопі при 90÷150 кратному збільшенні плівки, товщина якої сягала 0,2÷0,6 мкм. Товщина підбиралась такою, щоб була найменшою, але плівка при цьому була суцільною. Інтенсивність потоку пари визначалась за швидкістю осадження маси робочої речовини, тобто зважуванням підкладки, яка розміщувалась на відстані 25 см від катода і мала площу 1 см², до і після напilenня при відомому часі технологічного процесу; струм розряду для титанового катода, який охолоджується проточною водою – 100 А, робоча поверхня катода мала площу 34 см². На рис. 1 наведено залежність відносної інтенсивності потоку крапельної фази як функції від кута між нормаллю до поверхні катода і напрямком на підкладку (ряд 1), а ряд 2 відповідає залежності відносної інтенсивності потоку всієї речовини, яка випаровується, від того ж кута.

Наші дослідження діаграм направленості потоку крапельної фази і його інтенсивності проводились також для інших відстаней до підкладки. Експерименти показали підтвердження діаграм направленості й залежності відносної інтенсивності потоку крапельної фази як такої, що є обернено пропорційною квадрату відстані від центра поверхні катода до підкладки.

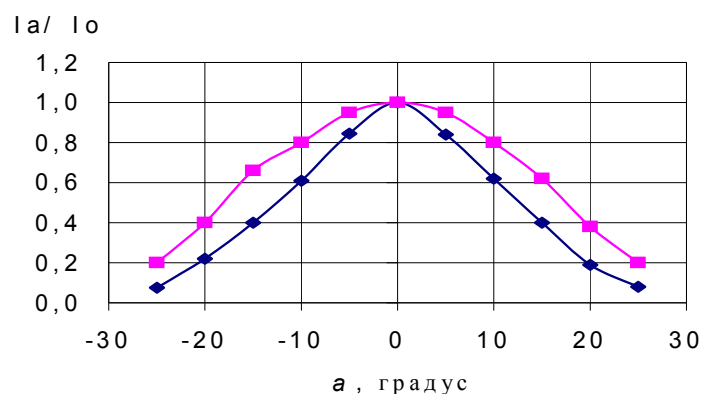
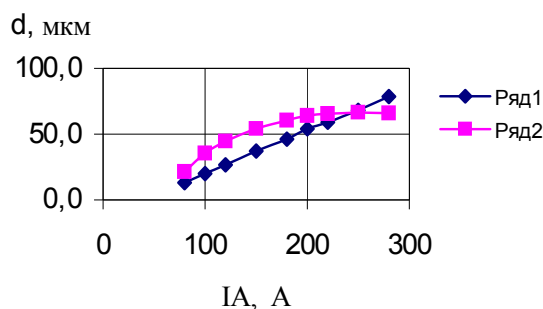


Рис. 1. Розподіл відносної інтенсивності потоку крапельної фази

Нами були проведені дослідження залежності інтенсивності потоку крапельної фази і середніх розмірів крапель від струму вакуумної дуги. Дослідження проводились при таких же умовах, які подано до рис. 1.

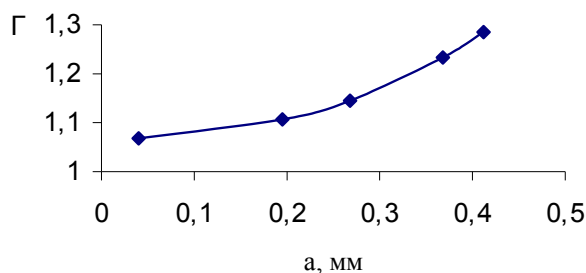
Відносна кількість крапельної фази k визначалась як відношення кількості крапельної фази (кількість крапель на одиницю площі підкладки за одиницю часу) при відповідному розрядному струмі дуги I_A до кількості при струмі $I_A = 100$ А. Як видно із рис. 2 (ряд 1) величина $20k$ від I_A залежить майже лінійно. Це пояснюється пропорційним збільшенням кількості катодних плям на робочій поверхні при збільшенні струму I_A . Не такою очевидною є залежність середнього розміру крапель у конденсаті d від струму вакуумної дуги. Виходячи із експериментальних даних (рис. 2, ряд 2), спочатку збільшення струму розряду призводить до зростання середнього розміру крапель у конденсаті з причини збільшення частки великих крапель. Але при струмах $I_A > 200$ А частка великих крапель і розміри найбільших стабілізуються, що відображається у незмінному середньому розмірі крапель.

Рис. 2. Характеристики крапельної фази



Нами були проведені дослідження з підвищення швидкості випаровування металів, які сублимують, (Mg, Mn, Cr) при використанні дрібних фракцій у порошку, який завантажується в тигель. Нами отримано залежність при деяких температурах сублимації для швидкості випаровування від середнього лінійного розміру частинок у порошку. Температури були вибрані такі, щоб швидкість випаровування не змінювалась у часі (рис. 3).

На рис. 3 величина швидкості випаровування представлена в 10^{-4} г/см²•с при температурі магнієвого порошку $T=700$ К.

Рис. 3. Залежність швидкості випаровування Γ від середнього розміру фракції

Виявлено, що зменшення фракції порошку призводить до появи крапельної фази в потоці, який осаджується на підкладку. Установлена закономірність між швидкістю напilenня і кількістю крапель на одиницю площі осадженої плівки із дугового розряду з випаровуванням анода (катод використовується плазмовий). Ця закономірність дуже подібна до тієї, що виявлена у вакуумно-дуговому розряді (випаровування із плям катода, який охолоджується) при наближенні підкладки до поверхні, з якої йде випаровування. Швидкість конденсації пропорційна кількості крапель в степені $3/4$ при розрядних струмах до 100 А і переходить в лінійну залежність при більших струмах.

Висновок. Наші дослідження показують, що оптимальну температуру осадження вакуумного покриття слід шукати як таку, що дає можливість взаємної компенсації температурних і структурних напруг. Тільки для такого випадку можливе значне підвищення товщини покриття. Необхідною умовою

збільшення товщини плівки і покриття є збільшення швидкості осадження. Для цього треба підвищувати коефіцієнт використання робочої речовини. Один з методів полягає в наближенні випаровувача до підкладки і збільшення його потужності. Крапельна фаза, яка при цьому може стати дуже відчутною в конденсаті, стає основою створення пористого покриття і нею можна керувати.

Виявлено основні закономірності керування крапельною фазою в потоці плазми і в конденсаті. Інтенсивність потоку крапель швидше спадає від кута до осі катода, ніж інтенсивність потоку всієї речовини. А середній лінійний розмір крапель робочої речовини як для розряду з катодом, який випаровується, (вакуумно-дуговий розряд з катодною плямою), так і для розряду з анодом, який сублімується, має тенденцію зростати при збільшенні розрядного струму. Проте це відбувається до певного значення сили струму, вище якого середній розмір крапель стабілізується.

Синтез прошарків між підкладкою і основною плівкою спеціально підібраних речовин дає можливість підвищити рівень молекулярних зв'язків і значно зменшити температурні механічні напруги. Останнє виявлено на прикладі експериментально підбраного відношення концентрацій оксидів і нітридів титану. Отримані нами плівки товщиною близько 100 мкм мають низький коефіцієнт тертя ковзання в парі з більшістю марок сталі й високу твердість, що дає зносостійкість не гіршу, ніж для тонких плівок, отриманих за традиційними технологіями.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Технологія та обладнання для відновлення автомобільних деталей / Під ред. В.В. Таболіна. – К.: Вища школа, 1993. – 380 с.
2. *Проценко І.Ю., Саєнко В.А.* Тонкі металеві плівки. – СумДУ, 2002. – 187 с.
3. *Кучеренко Е.Т., Саєнко В.А.* Термоионное осаждение тонких пленок // Приборы и техника эксперимента. – 1976. – № 3. – С. 261–263.
4. Технология тонких пленок: Справочник / Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга. – Т. 1. – М.: Сов. Радио, 1977. – 664 с.
5. *Богорад Л.Я.* Хромирование. – Л.: Машиностроение, 1985. – 85 с.
6. *Козаев В.П., Дроздов Ю.Н.* Прочность и износостойкость деталей машин. – М.: Высшая школа, 1991. – 319 с.

РУДНИЦЬКИЙ Валентин Анатолійович – кандидат фізико-математичних наук, доцент, докторант кафедри технології машинобудування та конструювання технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- нові технології;
- детонаційно-плазмове наплення;
- плазма газового розряду.

Подано 28.09.2007