

УДК 538.95.405

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н.

*Казахстанский государственный университет
им. Е.А. Букетова, Караганда, e-mail: exciton@list.ru*

В работе рассмотрены методы определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий, перспективных для модификации поверхности различных материалов и изделий из них. Предложенными способами предусматривается измерение поверхностного натяжения путем определения зависимости микротвердости или электропроводности от толщины осаждаемого покрытия. Предложенные методы использовались при определении поверхностного натяжения композиционных покрытий, осаждаемых на металлическую подложку при различных технологических режимах. Показано, что поверхностное натяжение покрытий весьма чувствительно к условиям их осаждения. Это позволяет направленно изменять свойства покрытий, изменяя технологические параметры их осаждения.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, покрытие, температура подложки, давление газа

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF SEDIMENTATION ON THE SUPERFICIAL TENSION OF COMPOSITE COVERINGS

Jurov V.M., Laurinas V.C., Guchenko S.A., Zavatskaja O.N.

Karaganda state university of E.A. Buketov, Karaganda, e-mail: exciton@list.ru

In work methods of definition of a superficial tension of besieged coverings, perspective for updating a surface of various materials and products from them are considered. The offered ways provide measurement of a superficial tension by definition of dependence of microhardness or electric conductivity from thickness of a besieged covering. The offered methods were used at definition of a superficial tension of the composite coverings besieged on a metal substrate at various technological modes. It is shown, that a superficial tension of coverings rather sensitively to conditions of their sedimentation. It allows directed to change properties of coverings changing technological parameters of their sedimentation.

Keywords: superficial tension, covering, temperature of a substrate, pressure of gas

Непосредственное влияние на структуру и физические свойства покрытий, полученных методом ионно-плазменного осаждения, оказывают следующие параметры [1-2]:

- 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 Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al, Zn-Cu-Al и Mn-Fe-Cu-Al. С помощью этих катодов наносились покрытия на установке ННВ-6.6И1 на стальную подложку при различных технологических режимах.

Количественный анализ элементного состава покрытий проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910. Исследование микротвердости композиционных покрытий проводилось на микротвердомере ISOSCAN OD. Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе нами использовался атомно-силовой микроскоп NT-206.

Контроль качества покрытий производился на установке ПККП-1К методом анодно-поляризационного инициирования дефектов (АПИД).

Нами использовалось осаждение многофазных покрытий в условиях ионного асистирирования. 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.

Существуют различные методы определения поверхностного натяжения твердых тел, обзор которых дан, например, в работах [3-5]. Там-же отмечается, что в настоящее время отсутствует метод, который мог бы быть использован для определения поверхностного натяжения в твердой фазе в широком диапазоне температур. Каждый из методов практически ограничен либо температурой, либо величинами, которые

экспериментально определяется с малой точностью.

Недавно нами предложено 3 новых метода экспериментального определения поверхностного натяжения твердых тел – диэлектриков и магнитных материалов [6-8]. Для осаждаемых покрытий методы экспериментального определения поверхностного натяжения не существуют и предложены нами в работах [9, 10].

В настоящей работе эти методы используется нами для определения поверхностного натяжения нитридных покрытий.

В первом методе предусматривается изменение поверхностного натяжения путем определения зависимости микротвердости от толщины осаждаемого покрытия. Зависимость микротвердости осаждаемого покрытия от его толщины описывается формулой [9]:

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \quad (1)$$

где μ – микротвердость осаждаемого покрытия; μ_0 – «толстого» образца; h – толщина осаждаемого покрытия.

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой [9]:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}. \quad (2)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение массивного образца; v – объем одного моля; R – газовая постоянная; T – температура.

В координатах $\mu \sim 1/h$ ($1/h$ – обратная толщина осаждаемого покрытия) получается прямая, тангенс угла наклона которой определяет d , и по формуле (2) рассчитывается поверхностное натяжение осаждаемого покрытия (σ). Во втором методе измеряется зависимость электропроводности Ω осаждаемого покрытия от его толщины h , которая описывается формулой, аналогичной (1):

$$\Omega = \Omega_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \quad (3)$$

где Ω_0 – электрическая проводимость массивного образца, а d определяется по формуле (2).

Влияние температуры подложки на поверхностное натяжение композиционных покрытий

Температура подложки контролировалась хромель – алюмелевой термопарой, прикрепленной непосредственно к подложке. Результаты измерения поверхностного натяжения, полученные обоими методами, описанными выше приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость поверхностного натяжения покрытия от температуры подложки

Покрытие	Температура подложки, °С			Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м ²		
	350	400	450	0,206	0,243	0,214
Zn-Cu-Al	350	400	450	0,206	0,243	0,214
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	350	400	450	0,606	0,711	0,621
Mn-Fe-Cu-Al	350	400	450	0,324	0,367	0,309

Оптимальная температура подложки для всех композиционных покрытий оказалась равной около 400 °С. Измельчение зерновой структуры материала покрытия с увеличением температуры подложки сопровождается ростом твердости и поверхностного натяжения до некоторого критического среднего размера нанозерна. Снижение твердости при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна в покрытии происходит из-за проскальзывания по межзеренным границам (ротационный эффект). В этом случае для дальнейшего повышения поверхностного натяжения требуется затормозить процесс скольжения по межзеренным границам. Такое торможение может быть достигнуто за счет формирования соответствующей наноструктуры с упрочнением межзеренных границ.

Влияния 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.

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. 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.

Проведенные нами исследования поверхностного натяжения композиционных покрытий при различных значениях тока дуги приведены в табл. 2.

Из приведенных результатов видно, что, в большинстве случаев, с увеличением тока дуги испарителя – поверхностное натяжение 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.

Таблица 2

Зависимость поверхностного натяжения покрытия от тока дуги

Покрытие	Ток дуги испарителя, А				Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м ²			
	30	50	70	90	0,243	0,231	0,229	0,227
Zn–Cu–Al	30	50	70	90	0,243	0,231	0,229	0,227
Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al	30	50	70	90	0,711	0,697	0,695	0,692
Mn–Fe–Cu–Al	30	50	70	90	0,367	0,342	0,312	0,308

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 островков и интенсивность отражения частиц от подложки сравнительно мала; при дальнейшем росте островки начинают сливаться, доля покрытой поверхности увеличивается и увеличивается равномерность 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 табл. 3 представлены результаты экспериментов.

Таблица 3

Зависимость поверхностного натяжения покрытия от давления газа в камере

Остаточное давление газа в камере	Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м ²		
	Zn–Cu–Al	Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al	Mn–Fe–Cu–Al
10 ⁻⁸	0,202	0,632	0,328
10 ⁻⁷	0,211	0,654	0,343
10 ⁻⁶	0,243	0,711	0,367
10 ⁻⁵	0,238	0,687	0,342

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 приво-

дит 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 поверхностного натяжения.

Заключение

Поверхностное натяжение входит во многие уравнения физики, физической и коллоидной химии, электрохимии и т.д. Оно определяет адсорбционные свойства поверхности, ее трибологические характеристики.

Из приведенных в настоящей работе результатов исследований следует, что поверхностное натяжение покрытий весьма чувствительно к технологическим параметрам их осаждения. Это следует учитывать при получении функциональных покрытий на детали различных машин и механизмов с заданными свойствами.

Работа выполнена по программе 120 МОН РК.

Список литературы

1. Михайлов А.Н., Михайлов В.А., Михайлова Е.А. Ионно-плазменные вакуумные покрытия – основа широкого повышения качества изделий машиностроения // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: Международный сб. научных трудов. – Донецк: ДонНТУ, 2004. – Вып. 28. – С. 108–115.
2. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.
3. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. Методы определения поверхностной энергии твердых тел // УФН. – 1962. – Т.76. Вып. 2. – С. 283-305.
4. Гошштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Наука, 1976. – 256 с.
5. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 508 с.
6. Юров В.М., Ещанов А.Н., Кукетаев А.Т. Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел: патент РК №57691. Оpubл. 15.12.2008, Бюл. №12.
7. Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения и плотности поверхностных состояний диэлектриков: патент РК №58155. Оpubл. 15.12.2008, Бюл. №12.
8. Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения магнитных материалов: патент РК №58158. Оpubл. 15.12.2008, Бюл. №12.
9. Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Способ измерения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий: патент РК №66095. Оpubл. 15.11.2010, Бюл. №11.
10. Юров В.М., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. Экспериментальное определение поверхностного натяжения наночастиц и нанопленок // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – Т. 54. №1/3. – С. 335-340.