

**КОЛОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ
ДЛЯ ДЕКОРАТИВНОЙ ОТДЕЛКИ МЕБЕЛЬНОЙ ФУРНИТУРЫ**

Results of study of titanium coating colourmetric characteristics are proposed. Titanium coatings on metal substrates are deposited by arc and magnetron sputtering methods.

Введение. Использование требуемого цвета мебельной фурнитуры для создания необходимых цветовых решений определяется функциональным назначением и условиями эксплуатации мебели, цветографической схемой ее внешнего вида, а также цветовыми предпочтениями моды. Последний фактор носит ярко выраженный характер динамичности и требует от работников оперативного решения задач декоративной отделки фурнитуры с помощью соответствующих материалов и технологий их получения. Для этих целей весьма перспективны тонкопленочные покрытия, формируемые вакуумно-плазменными методами [1].

1. Постановка задачи исследования. Характеристики поверхности самым непосредственным образом влияют, по крайней мере на начальном этапе осаждения, на состав, структуру и функциональные свойства покрытий. Результаты многочисленных исследований [2–5] однозначно указывают на генетическую зависимость свойств покрытий от начального состояния поверхности изделия. Именно поэтому при нанесении покрытий следует уделять особое внимание вопросу кондиционирования поверхности изделия с целью последующего формирования на ней композиции с регламентируемыми свойствами.

Мебельная фурнитура в большинстве своем выполняется из нержавеющей и черных сталей, а также сплавов цветных металлов (латунь, дюралюминий, ЦАМ и др.). В связи с большой номенклатурой материалов не существует универсального способа подготовки поверхности к нанесению декоративного покрытия. Обычно последовательность операций предусматривает внекамерный (атмосферный) и внутрикамерный (вакуумный) этапы очистки и активации поверхности изделия перед напылением. В наших исследованиях для снижения влияния материала изделия на цветовые характеристики формируемого покрытия во всех случаях сразу же после окончания внутрикамерного этапа подготовки поверхности наносится слой чистого титана. В связи с тем, что оптические свойства данного слоя самым непосредственным образом влияют на декоративные характеристики будущего покрытия, а также из-за возможности использования этого слоя в качестве декоративного покрытия для мебельной фурнитуры целью настоящей работы явилось изучение колориметрических

характеристик титановых покрытий.

2. Методы исследования. Титановые покрытия наносились на образцы из нержавеющей стали X18H10T, стали 08 кп и латуни ЛС-59, на которую предварительно электрохимическим способом осаждался слой хрома толщиной 6 мкм. Покрытия наносились вакуумным электродуговым методом из прямого и сепарированного плазменных потоков, а также магнетронным распылением. Во всех случаях распыляемый катод-мишень был изготовлен из титана ВТ1-0. При проведении экспериментов варьировался ток дугового разряда в пределах 70–190 А, магнетронного разряда от 0,8 до 2,2 А, а длительность процесса осаждения изменялась в интервале 3–30 мин. Анализируемыми параметрами выступали спектральный коэффициент отражения R , яркость Y , светлота L^* , красно-сине-зеленое соотношение в мониторной системе RGB и координаты цветности ($x, y; a^*, b^*$), а также значения шероховатости R_a и блеска B . Кроме того, рассчитывался так называемый индекс белизны WI (whiteness index) для нелюминесцирующих материалов по стандарту ASTM (American Society of Testing and Materials – Американское общество по испытанию материалов) и МКО (CIE) [6, 7]:

$$WI = Y + 800(x_0 - x) + 1700(y_0 - y),$$

где x_0, y_0 – координаты цветности излучения (белая точка), x, y, Y – координаты цветности и яркость образца, и индекс желтизны YI :

$$YI = \frac{100 \cdot (1,28 \cdot X - 1,06 \cdot Z)}{Y},$$

где X, Y, Z – координаты цвета при использовании излучения С и наблюдателя 1931 г.

3. Результаты и обсуждение. Результаты измерений и расчетов приведены на рисунке и в табл. 1, 2.

Из рассмотрения представленных данных следует, что с ростом тока дугового разряда коэффициент яркости титановых покрытий, осажденных в условиях сепарированной плазмы, увеличивается, в то время как для покрытий, полученных их прямого плазменного потока, наблюдается обратная тенденция. Однако максимальным значением анализируемый параметр обладает для конденсатов, сформированных магнетронным распылением.

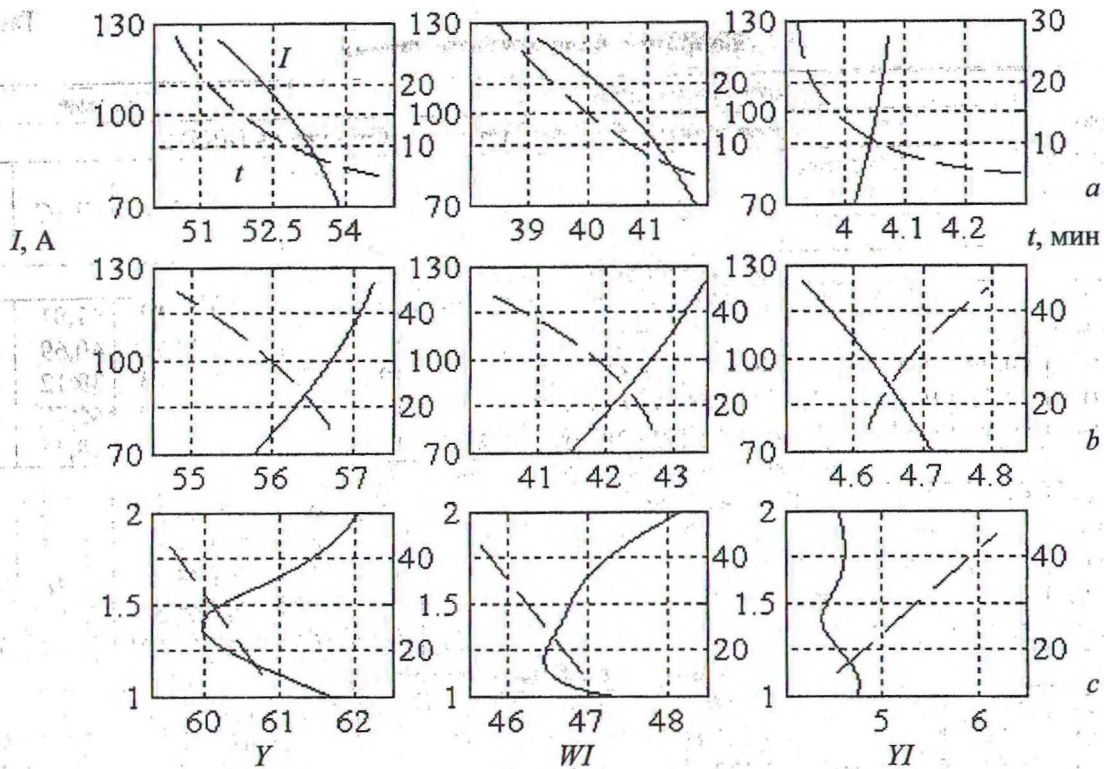


Рисунок. Изменение яркости Y , белизны WI , желтизны YI титановых покрытий при варьировании тока (I , А – непрерывные линии) и времени напыления (t , мин – пунктир) при дуговом (a – прямой, b – очищенный потоки) и магнетронном (c) способах нанесения

Таблица 1

Координаты цветности титана

№ образца (I,A/t,min)	Координаты цветности, излучение А, стандартный наблюдатель МКО 2°									Желтизна, C/2°	
	Система Yxy			Система L*a*b*			Длина волны/ чистота цвета			YI _{ASTM}	YI _{CIE}
	Y	x	y	L*	a*	b*	λ_d	λ_o	p		
Дуговой испаритель, прямой поток											
1 (70/10)	53,87	0,4531	0,4082	78,39	1,45	2,43	590	492	4,3	4,0161	5,7889
2 (100/10)	52,82	0,4529	0,4083	77,77	1,34	2,41	590	492	4,3	4,0529	5,7726
3 (125/10)	51,33	0,4530	0,4083	76,88	1,37	2,42	590	492	4,3	4,0731	5,8146
4 (100/5)	54,69	0,4534	0,4082	78,86	1,53	2,60	590	492	4,6	4,2915	6,1374
5 (100/30)	50,34	0,4529	0,4082	76,28	1,37	2,31	590	492	4,2	3,9231	5,6401
Дуговой испаритель, очищенный поток											
6 (70/15)	55,78	0,4540	0,4083	79,49	1,70	2,89	590	492	5,1	4,7125	6,7680
7 (100/15)	56,73	0,4538	0,4083	80,03	1,66	2,84	590	492	5,0	4,6223	6,6185
8 (125/15)	57,28	0,4540	0,4082	80,34	1,77	2,84	591	493	5,0	4,5224	6,6449
9 (100/25)	56,27	0,4539	0,4083	79,77	1,67	2,85	591	493	5,0	4,6556	6,6449
10 (100/45)	54,78	0,4541	0,4083	78,92	1,72	2,92	591	493	5,1	4,7982	6,8884
Магнетрон несбалансированный											
11 (1,0/15)	61,64	0,4542	0,4082	82,72	1,86	3,03	591	493	5,2	4,7315	6,8807
12 (1,2/15)	60,54	0,4542	0,4081	82,13	1,86	2,95	591	493	5,1	4,6261	6,7605
13 (1,4/15)	59,99	0,4539	0,4081	81,83	1,79	2,77	591	493	4,8	4,3746	6,4099
14 (1,6/15)	60,77	0,4541	0,4081	82,25	1,86	2,90	591	493	5,0	4,5386	6,6787
15 (2,0/15)	62,04	0,4541	0,4081	82,93	1,86	2,92	591	493	5,0	4,5405	6,6538
16 (1,6/45)	59,45	0,4539	0,4082	81,54	1,74	2,86	591	493	4,9	6,2225	6,5830

Координаты цветности титана

№ образца (I,A/t,min)	Координаты цветности									Белизна		
	излучение D65, стандартный наблюдатель МКО 2°											
	Система CIEYxy			Система CIEL*a*b*			Adobe RGB			WI	WIC	WIO
	Y	x	y	L*	a*	b*	R	G	B			
Дуговой испаритель, прямой поток												
1 (70/10)	53,51	0,3184	0,3333	78,17	0,42	2,20	194	191	188	44,83	41,81	46,77
2 (100/10)	52,48	0,3183	0,3334	77,57	0,65	2,20	192	190	186	43,92	40,69	45,83
3 (125/10)	50,99	0,3184	0,3334	76,67	0,66	2,20	190	187	184	42,63	39,12	44,23
4 (100/5)	54,30	0,3188	0,3336	78,64	0,75	2,36	196	193	189	44,90	41,77	47,09
5 (100/30)	49,91	0,3183	0,3332	76,08	0,67	2,09	188	186	182	42,43	38,46	43,29
Дуговой испаритель, очищенный поток												
6 (70/15)	55,35	0,3194	0,3341	79,24	0,85	2,62	197	194	190	59,35	41,49	47,42
7 (100/15)	56,30	0,3193	0,3340	79,78	0,82	2,57	199	196	192	45,82	42,69	48,49
8 (125/15)	56,83	0,3194	0,3338	80,08	0,93	2,55	200	197	193	46,39	43,48	48,95
9 (100/25)	55,84	0,3193	0,3340	79,52	0,83	2,59	198	195	191	45,36	42,23	48,03
10 (100/45)	54,35	0,3196	0,3342	78,66	0,86	2,65	196	193	188	43,83	40,16	46,19
Магнетрон несбалансированный												
11 (1,0/15)	61,13	0,3196	0,3340	82,45	0,99	2,71	207	203	199	49,49	47,28	53,00
12 (1,2/15)	60,05	0,3195	0,3339	81,86	1,01	2,63	205	201	197	48,85	46,45	52,04
13 (1,4/15)	59,52	0,3192	0,3336	81,58	0,95	2,48	204	201	197	49,04	46,67	51,88
14 (1,6/15)	60,27	0,3194	0,3338	81,99	1,02	2,59	205	202	198	49,27	46,92	52,38
15 (2,0/15)	61,54	0,3194	0,3338	82,67	1,02	2,60	207	204	200	50,30	48,19	53,65
16 (1,6/45)	58,99	0,3193	0,3339	81,29	0,86	2,59	203	200	196	48,11	45,55	51,20

Аналогичным образом ведет себя и коэффициент зеркального осаждения, предопределяющий блескообразующие свойства (блеск) поверхности покрытий. Однако здесь прослеживается следующая закономерность. Блеск покрытий, осажденных из потока электродуговой плазмы различной гетерофазности (с применением и без применения сепарирующих систем) и имеющих равную толщину, выше для конденсатов из сепарированного потока, хотя время для формирования равнотолщинных покрытий в этом случае требуется гораздо больше. Следовательно, температура поверхности конденсации при использовании систем сепарации плазменного потока будет выше (при одном и том же значении тока дугевого разряда) и обеспечит высокую подвижность поступающих на подложку атомов, что должно приводить к сглаживанию возвышенных участков и заполнению впадин. Последнее будет способствовать снижению шероховатости и, соответственно, росту блескообразующих свойств конденсатов. Однако, как следует из приведенных результатов, описанный механизм уменьшения шероховатости поверхности конденсации возможен при определенных значениях тока разряда, т. е. при определенной плотности падающих частиц. Причем наиболее отчетливо эта зависимость проявляется для магнетронного способа осаждения покрытий.

Действительно, поверхность осаждения можно представить себе в виде некоторого потенциального рельефа, испещренного впадинами и буграми, масштаб которых в случае полированных поверхностей может значительно превышать межатомные расстояния. Атомы и ионы металла, входящие в состав облучающего поверхность пароплазменного потока, достигнув поверхности, либо отражаются от нее, либо отдав ей избыток своей кинетической энергии, аккомодируются поверхностью. В силу непрочности межатомных связей, удерживающих атомы металла на поверхности осаждения, известная доля атомов вскоре покидает поверхность, т. е. десорбируется. Остальные атомы, попадая в ямы потенциального рельефа, будут удержаны поверхностью и примут участие в тепловом движении. При этом в результате многократного обмена энергией с атомами основы адсорбированные атомы металла могут приобрести энергию активации, достаточную для преодоления поверхностных потенциальных барьеров и оказаться в состоянии мигрировать по поверхности (величина перемещений мигрирующих атомов метал по металлу ~ сотые доли микрона). Мигрируя по поверхности, адсорбированные атомы металла получают возможность встречаться друг с другом, причем в результате неупругих соударений могут возникать двойники и тройники. Поскольку при об-

разовании последних происходит выделение кристаллитов, постольку испарение этих воссоединившихся атомов оказывается уже затрудненным.

Образование слоя очевидным образом обусловлено требованием, чтобы количество атомов металла, аккомодируемых поверхностью, превышало количество атомов, десорбируемых с поверхности. Учитывая существенную зависимость скорости процесса испарения от вероятности образования двойников и тройников, т. е. вероятности соударений мигрирующих по поверхности атомов металлов, для образования металлического покрытия в вакууме необходимо, чтобы плотность падающих частиц превышала некоторое критическое значение.

Если n — число атомов, находящихся на единице поверхности после установления динамического равновесия между пароплазменной (в объеме V) и адсорбированной фазами, и N — число атомов, адсорбированных из пароплазменной фазы единицей поверхности в единицу времени, то среднее время миграции атома по поверхности:

$$\tau = n/N.$$

Если объемная концентрация атомов в пароплазменной фазе равна n' и нормальная к поверхности составляющая средней скорости этих атомов v , то из распределения Максвелла следует:

$$N = \frac{n' \cdot v}{2} = \sqrt{\frac{k \cdot T}{2\pi \cdot m}}.$$

Из условия равновесия пароплазменной и адсорбированной фаз:

$$\frac{n}{n'} = \tau_0 \sqrt{\frac{k \cdot T}{2\pi \cdot m}} \cdot e^{u_0/kT},$$

(предполагалось, что адсорбированный атом осциллирует нормально к поверхности с периодом τ_0 около положения с потенциальной энергией u_0 , и определялось соотношение фазовых объемов, занимаемых адсорбированными и свободными атомами).

Отсюда

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-u_0/kT}.$$

Если адсорбированный атом не изолирован, а находится под воздействием другого адсорбированного атома, то его нулевая потенциальная энергия оказывается измененной на величину Δu_0 , что влечет за собой изменение и среднего времени его пребывания на поверхности:

$$\tau' = \tau_0 \cdot \exp\left[\frac{(u_0 + \Delta u_0)}{k \cdot T}\right] = \tau_0' \cdot \exp\left(\frac{u_0}{k \cdot T}\right),$$

где $\tau_0' = \tau_0 \cdot e^{\Delta u_0/kT}$.

Если атом находится под воздействием не одного, а нескольких соседей, то в первом приближении изменение его нулевой потенциальной энергии равно $r \cdot \Delta u_0$, где r — число активных соседей, т. е. число адсорбированных атомов, находящихся в сфере действия данного атома. Положим теперь, что сфера действия данного адсорбированного атома охватывает площадь S_0 и что $S_0 \ll S$, где S — общая площадь поверхности.

Эффективная площадь, занимаемая парой эффективно взаимодействующих атомов:

$$S_0' = S_0 \cdot \exp(\Delta u_0/k \cdot T).$$

Тогда число атомов, попадающих в сферу действия своих соседей, т. е. число двойников, равно:

$$n_1 = n \cdot (n-1) \cdot \frac{S_0'}{S} \cong n^2 \cdot \frac{S_0''}{S}.$$

Вероятность десорбции изолированного атома равна $1/\tau$, а атома, входящего в состав двойника, соответственно $1/\tau'$. Быстрота изменения поверхностной плотности адсорбированных атомов определяется выражением

$$\frac{dn}{dt} = N - \frac{n_1}{\tau'} - \frac{n - n_1}{\tau},$$

где $(n - n_1)$ — число изолированных атомов.

Полагая $1/\tau = \alpha$; $\frac{S_0'}{S} \cdot \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau'}\right) = \beta$, находим,

что если $N < \frac{\alpha^2}{4\beta}$, то n растет до некоторого

предельного значения $n = \alpha/2\beta$, т. е. отложения

слоя не происходит. Если же $N > \frac{\alpha^2}{4\beta}$, то

$dn/dt > 0$ и происходит отложение слоя. Иными словами, отложение слоя начинается только при условии достижения некоторой критической плотности облучающего поверхность пароплазменного потока. Величина этой критической плотности зависит как от природы осаждаемого материала, так и от природы и состояния покрываемой поверхности (в том числе от качества ее обработки, чистоты и температуры), а также от угла наклона падающего потока к поверхности и скорости частиц в потоке.

Таким образом, ход процесса формирования слоя, а также структура последнего должны существенно зависеть от всех названных факторов. В частности, должна существовать критическая температура, выше которой отложение слоя при данной плотности пароплазменного потока не происходит. Величина этой критической температуры зависит от величины S_0 , а, следовательно, и β .

Для критической плотности пароплазменного потока, как функции температуры, тогда получаем:

$$N_{\text{крит}} = \frac{e^{\frac{u_0 + \Delta u_0}{k \cdot T}}}{4S_0 \cdot \tau_0}$$

По достижении критического значения плотности пароплазменного потока металл осаждается на поверхности в виде отдельных, изолированных друг от друга гранул, сравнительно большого размера, причем дальнейшее накопление металла поверхностью происходит исключительно за счет роста уже образовавшихся гранул, без увеличения их числа, т. е. без появления новых центров конденсации. Это и приводит к росту шероховатости покрытия, сопровождающегося снижением его декоративных свойств.

Выводы. 1. Показано, что титансодержащие покрытия, формируемые вакуумными ионно-плазменными методами (электродуговым осаждением и магнетронным распылением), могут быть использованы для декоративной отделки мебельной фурнитуры вследствие высокой чувствительности светоотражающих свойств конденсатов к изменениям поверхностного рельефа основы.

2. Установлено, что коэффициенты яркости и зеркального отражения титановых покрытий, осажденных в условиях сепарированной плазмы, увеличиваются, в то время как для покрытий, полученных из прямого плазменного потока, имеет место обратная зависимость. Однако максимальные значения указанных характеристик наблюдаются у конденсатов, сформированных магнетронным распылением.

3. Показано, что блескообразующие свойства покрытий, осажденных из потоков электродуговой плазмы различной гетерофазности и имеющих одинаковую толщину, выше у конденсатов, сформированных с использованием сепарирующих систем, что обусловлено различием температур поверхности конденсации.

Литература

1. Вершина А. К. Ионно-плазменные защитно-декоративные покрытия / А. К. Вершина, В. А. Агеев. – Гомель: ИММС НАНБ, 2001. – 172 с.
2. Трусов, Л. И. Островковые металлические пленки / Л.И. Трусов, В. А. Холмянский. – М.: Металлургия, 1973. – 320 с.
3. Ройх, И. Л. Особенности адгезии вакуумноосажденных слоев к стеклу и ситаллу, обработанных тлеющим разрядом / И. Л. Ройх, В. А. Жаров, О. Н. Горелова // Электронная обработка материалов. – 1975. – № 5. – С. 31–34.
4. Иевлев, В. М. Структурные превращения в тонких пленках / В. М. Иевлев, Л. И. Трусов, В. А. Холмянский. – М.: Металлургия, 1982. – 248 с.
5. Gabriel H. M. Morphology and structure of ion plated TiN, TiC and Ti(NiC) coatings / H. M. Gabriel, K.H. Kloos // Thin Solid Films. – 1984. – V. 118, № 3. – P. 243–254.
6. Пенова, И. В. Стандартизация цвета за рубежом. Вып. 1: Формы нормирования и методы контроля / И. В. Пенова. – М.: ВНИИТЭ, 1976. – 160 с.
7. E 313-05 Standard Practice for Calculated Yellowness and Whiteness Judies from Instrumentally Measured Color Coordinatates – West Conshohocken, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1998. – 45 p.