

А. К. Вершина, профессор; С. Д. Латушкина, ст. науч. сотрудник ФТИ НАН Беларуси

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКИМИ ЗАЩИТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

The main directions of advantage of vacuum plasma coatings providing of condensate forming with high protective properties have been analyzed

Современный уровень развития техники предъявляет высокие требования к изделиям и комплектующим, предназначенным для эксплуатации в заданных температурно-временных областях. Выполнение этих требований может быть обеспечено соответствующим подбором материалов. Одним из путей обеспечения высоких эксплуатационных качеств изделий и расширения области их применения является нанесение на их поверхности слоев с оптимальными физико-химическими характеристиками. В последние годы широкое распространение получили PVD-методы нанесения покрытий, среди которых наиболее перспективными являются вакуумно-плазменные. Последние чаще всего реализуются с применением вакуумных электродуговых источников плазмы и магнетронных распылительных систем. Причем более производительным и востребованным в силу своих технологических преимуществ является вакуумный электродуговой метод конденсации покрытий.

Техника и технология различных производств связана с использованием изделий с покрытиями, эксплуатирующимися в различных жидких и твердых агрессивных средах. При этом сплошность и плотность конденсатов являются основными показателями, характеризующими способность сопротивляться проникновению агрессивной среды к поверхности основы. Металлы и сплавы с функциональными покрытиями с точки зрения развития коррозионных процессов представляют собой сложные системы, поведение которых при эксплуатации определяется различными физико-электрохимическими механизмами. Наиболее распространенным типом коррозии является электрохимическая, которая имеет место при взаимодействии металлических систем с жидкими электролитами (водой, водными растворами солей, кислот и щелочей, расплавленными солями и щелочами) и является гетерогенной электрохимической реакцией электролитов с металлами. В этом случае существенную роль в обеспечении коррозионной защиты изделий играет как химическая инертность материала покрытия, так и дефектность последнего. Поэтому в настоящее время один из основных принципов совершенствования защитных покрытий — разработка композиционных покрытий, в наибольшей степени удовлетворяющих концептуальному подходу к покрытию, как промежу-

точной технологической среде между защищаемой поверхностью и агрессивной средой. Реализация указанного принципа возможна по следующим направлениям:

- осаждение покрытий сложного компонентного состава, каждый элемент которого отличается высокой коррозионной стойкостью ((Ti,Al)N, TiNC, (Ti,Cr)N) и др. [1–3];

- осаждение покрытий с градиентной и модулированной структурой, при наличии подслоя, аморфной составляющей, структуры «cauliflower» и др. [4–6];

- осаждение покрытий из плазменных потоков различной гетерофазности, что обеспечивает создание многослойных структур требуемого состава и с регламентированными свойствами.

При выборе состава многокомпонентного покрытия необходимо учитывать не только кристаллохимическую совместимость материалов покрытия и защищаемой поверхности, но и характер контактирования системы покрытие — основа с агрессивной средой. Обусловлено это различными механизмами протекания коррозионных процессов и, соответственно, их последствиями. В наибольшей степени указанному требованию удовлетворяет покрытие многослойно-композиционного типа. Такое покрытие должно быть, как минимум, трехслойным (внутренний, наружный и переходный слои). Высокая прочность адгезии внутреннего слоя покрытия и основы может быть обеспечена при отрицательном значении изобарного потенциала [7] реакции между ними, в то время как низкая химическая активность наружного слоя покрытия по отношению к агрессивной среде обеспечивается при высоком содержании в этом слое наиболее стабильных электронных конфигураций (типа sp^3 , s^2p^6 , d^5 и др.). С помощью промежуточных слоев покрытия должен осуществляться главный переход от свойств материала защищаемой поверхности к свойствам материала наружного слоя.

Важным направлением совершенствования защитных покрытий является также создание регламентированных структур с минимальным количеством дефектов.

Осаждение вакуумно-электродуговым методом покрытий требуемой структуры предполагает управление процессом формирования конденсатов уже на этапах предварительной подготовки защищаемой поверхности. При этом весьма важное значение имеет исходная шероховатость по-

следней. Ее значимость многократно усиливается при формировании коррозионностойких покрытий в виде тонкопленочных структур, что характерно для конденсатов, осаждаемых вакуумно-плазменными методами. Так, в частности, исследованиями установлено [5], что стационарные потенциалы коррозии образцов с различной шероховатостью могут отличаться более чем на 0,1 В. Объяснить такое различие только лишь структурными особенностями непосредственно конденсата не представляется возможным, поэтому нами предложена следующая модель, позволяющая проследить этапы зарождения, роста и коалесценции покрытий.

Шероховатость поверхности можно охарактеризовать кроме общепринятых шаговых и высотных параметров также геометрическими показателями, учитывающими геометрию формы микронеровности (радиус закругления микронеровности r и угол α , образованный базовой линией и касательной к профилю этой микронеровности (рисунок)).

При механической обработке поверхности подложки (шлифование, полирование, притирание и т. д.) размер среднего шага неровностей профиля практически сохраняется, а величины r и α изменяются. В частности, при уменьшении R_a происходит увеличение r и уменьшение α .

При малых значениях параметра R_a

($< 0,01$ мкм) значения угла α близки к нулю, а радиус закругления в пределе стремится к бесконечности. На такой поверхности интенсивная ионная бомбардировка создает существенно большее (по сравнению с другими рассматриваемыми классами шероховатости) количество дефектов, предопределяющих образование и последующий рост центров кристаллизации. При этом наблюдается равномерный рост покрытия столбчатой структуры, растущие «столбы» не оказывают влияния друг на друга.

При больших значениях R_a ($> 0,3$ мкм) радиус закругления r является величиной конечной, угол α растет, для морфологии поверхности подложки характерны ярко выраженные выступы и впадины. При ионной бомбардировке наблюдается частичное разрушение выступов. В процессе формирования покрытия на срезанном выступе происходит рост «столбов» в направлении, перпендикулярном базовой линии микронеровностей. На поверхности выступа из-за изменения угла падения ионов рост покрытия замедляется. На впадинах из-за их меньшей энергонасыщенности и затененности уже выросшим покрытием также уменьшается скорость роста. В результате, несмотря на различную ориентировку роста столбов, сквозная пористость остается, хотя равномерность осаждения покрытия несколько улучшается.

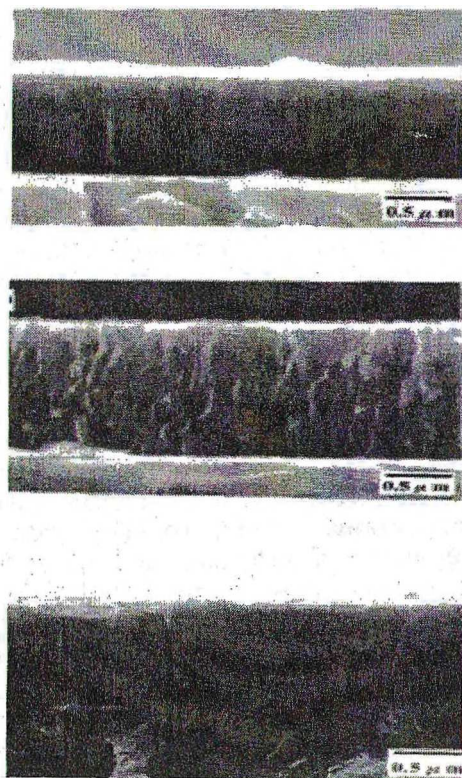
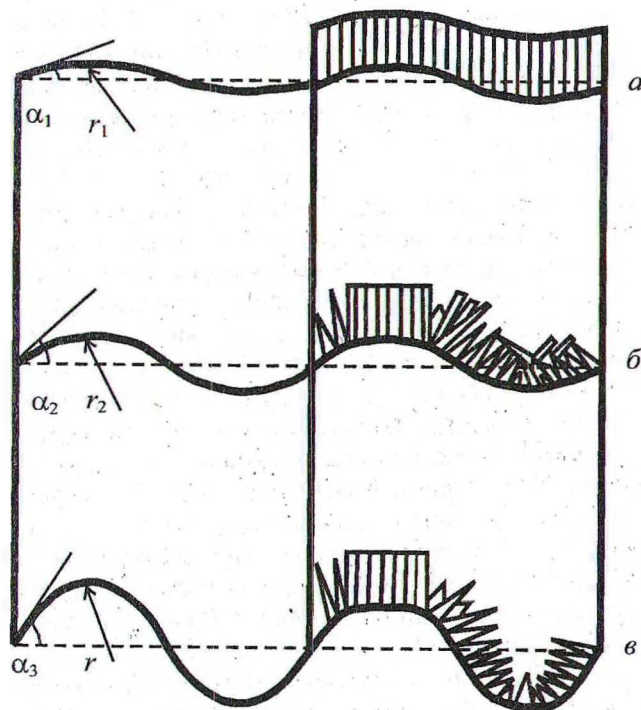


Рисунок. Схема формирования структуры покрытия в процессе осаждения на подложку с различной шероховатостью (а — $R_a < 0,08$ мкм; б — $0,08$ мкм $< R_a < 0,10$ мкм; в — $R_a > 0,10$ мкм)

На поверхности со средней начальной шероховатостью R_a в пределах 0,01–0,25 мкм столбцы также растут под различными углами в соответствии с топографией. Однако при определенном соотношении между r и α происходит встреча столбцов, их коалесценция и дальнейший рост покрытия, что обеспечивает большую вероятность образования покрытия со структурой «cauliflower» (сросшиеся столбчатые кристаллиты с замкнутой пористостью).

На эксплуатационные возможности покрытий и их защитные свойства оказывает существенное влияние степень аморфизации формируемой композиции [6]. Наличие аморфной фазы в конденсате может быть обусловлено рядом причин, среди которых доминирующими являются [8]: наследование структуры подложки, кристаллическая решетка которой нарушена на преднапылительной стадии в режиме очистки высокоэнергетическими ионами; разрушение формирующейся кристаллической решетки в процессе осаждения в условиях саморадиации низкоэнергетическими ионами при высокой ($\sim 10^{20}$ см $^{-2}$) дозе облучения; сверхбыстрое $\sim 10^5$ К/с) охлаждение вследствие теплоотвода преимущественно в подложку; энергетический дефицит для реализации стадии кристаллизации при переходе от островковой к сложной пленке при образовании химического соединения.

В плане рассмотренных двух первых из указанных направлений совершенствования защитных покрытий формирование последних из плазменных потоков различной гетерофазности (различное соотношение составляющих плазменного потока: ионы, нейтральная фаза, капли и твердые осколки материала катода) открывает дополнительные перспективы осаждения покрытий регламентированного состава, структуры и свойств благодаря возможности варьирования процентного состава пароплазменного потока, взаимодействующего с упрочняемой поверхностью.

Так, в частности, осаждением покрытий из сепарированного плазменного потока, содержащего только ионную компоненту, благодаря снижению дефектности конденсатов [9], достигнуто увеличение коррозионной стойкости изделий до 2-х раз при существенном снижении толщины покрытий.

Итак, дальнейшие пути совершенствования вакуумно-плазменных покрытий защитного назначения имеют несколько направлений. В частности, это использование в качестве основы для осаждения покрытий материалов, свойства которых должны в наибольшей степени удовлетворять оптимальным условиям формирова-

ния конденсатов. При этом существенное значение имеют не только физико-механические свойства материала основы, но и ее топография поверхности. Еще одно направление совершенствования коррозионностойких покрытий базируется на разработке многослойно-композиционных структур, в наибольшей степени отвечающих требованиям промежуточной среды между защищаемой поверхностью и агрессивной средой. Многослойно-композиционные покрытия, имеющие гетерофазное строение и переменные свойства по толщине, являются высокоустойчивыми к процессам химико-окислительного характера.

Литература

1. J.V. Romana, Sanj.v Kumar, Christopher David, V.S. Raju. Structure, composition and microhardness of (Ti,Zr)N and (Ti,Al)N coatings prepared by DC magnetron sputtering // *Materials Letters*, vol. 58, 2004, p. 2553–2558.
2. Hitoshi Uchida, Masato Yamashita, Satoshi Hanaki, Takeaki Ueta. Characterization of (Ti,Al)N films prepared by ion mixing and vapor deposition // *Materials Science and Engineering A*, vol. 387–389, 2004, p. 758–762.
3. M. Kathrein, C. Michotte, M. Penoy, P. Polcik, C. Mitterer. Multifunctional multi-component PVD coatings for cutting tools // *Surface and Coating Technology*, vol. 200, 2005, p. 1867–1871.
4. S. Pal Dey, S.C. Deevi. Properties of single layer and gradient (Ti,Al)N coatings // *Materials Science and Engineering A*, vol. 361, 2003, p. 1–8.
5. Вершина А. К., Изотова С. Д. Влияние шероховатости поверхности подложки и времени ионной очистки на защитные свойства ионно-плазменных покрытий // *Физика и химия обработки материалов*. – 1992. – № 3. – С. 69–72.
6. Вершина А. К., Изотова С. Д., Плещачевский И. Ю., Фигурин Б. Л. Структура и защитные свойства титановых покрытий, полученных из сепарированных потоков низкотемпературной плазмы // *Физика и химия обработки материалов*. – 1994. – № 2. – С. 53–58.
7. Верецака А. С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1993. – 336 с.
8. Латушкина С. Д., Агеев В. А., Вершина А. К. Структурные особенности и защитные свойства титановых покрытий, осажденных в вакууме из сепарированных потоков электродуговой плазмы // *Теория и практика машиностроения*. – 2003. – № 2. – С. 9–12.
9. Вершина А. К., Агеев В. А. Ионно-плазменные защитно-декоративные покрытия. – Гомель: ИММС НАНБ, 2001. – 172 с.