

Кафедра ФВТМ ИФВТ ТПУ

Автоматизация и управление вакуумным оборудованием

Модуль 4

Разработчик:

Гончаренко И.М., к.т.н., доцент кафедры ФВТМ

ВЫБОР И СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ

8.1.1. Требования которым должны удовлетворять покрытия

1. Способность сопротивляться разрушению при напряжениях до 4000 МПа (при обработке максимальные контактные напряжения могут колебаться от 400-4000 МПа).
2. Способность сохранять свои свойства при температурах 200-1100 °С. (Одновременно необходимо учитывать разную зависимость свойств покрытия и инструментального материала от температуры: модуль упругости, коэффициенты Пуассона, линейного расширения, твердость и т.д.).
3. Необходимость обеспечения прочной адгезии между покрытием и инструментальным материалом.
4. Толщина покрытия

Классификация износостойких покрытий.

Все тугоплавкие, пригодные в качестве покрытия для режущего инструмента, можно разделить на ТРИ группы:

1. Металлоподобные, образующиеся в основном d – и f – переходными металлами (карбиды, нитриды, бориды)
2. Металлические тугоплавкие соединения (между собой)
3. Неметаллические (оксиды)

ТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Примеры наиболее распространенных технологий.

1. Хромирование изделий.

В настоящее время в промышленности применяют 9 составов электролитов. Один из наиболее распространенных включает: 350-400г/л хромового ангидрида техн., 2,5 – 3 г/л серной кислоты и 40-60г/л NaOH техн. Процесс ведут при комнатной температуре, $j = 10-60 \text{ А/дм}^2 \rightarrow$ скорость осаждения – 9 – 54 мкм/час. В качестве анода применяют свинцовую пластину. При высоких и низких температурах – покрытие серое, матовое, хрупкое. С увеличением температуры при $j = \text{const}$ – становится сначала блестящим и твердым, а далее

2. Оксидирование изделий из сталей и чугунов (“воронение”) – блестящий черный вид

В растворе: 500-700г/л NaOH (техн), 50-100г/л NaNO_3 (техн), 150-250г/л – нитрид натрия техн. Процесс – $T=135-145^\circ\text{C}$ высокоуглеродистой стали – 10-30мин, среднеуглерод – 30-50мин, низкоуглерод – 40-60мин и $145-155^\circ\text{C}$, низко-и среднеуглеродистые стали – 60-90 мин и $\uparrow \text{NaNO}_3$ не менее 150г/л.

После оксидирования промывка, сушка и пропитка лаками.

3. Анодное оксидирование или анодирование алюминиевых и титановых сплавов.

В этом случае изделие присоединяют наоборот к положительному полюсу источника питания гальванической ванны.

Для декоративных целей анодно-оксидные покрытия окрашивают адсорбционным методом в растворах красителей или электрохимическим методами в растворах солей металлов, а затем подвергают наполнению в растворе бихромата натрия или калия. Для зеркального блеска покрытий – предварительно полируется поверхность. Отражательная способность покрытий уменьшается для алюминиевых сплавов в следующем порядке:

A99, A97, A6, АД1, АМг1, АМг3, АД31, АД33.

В основном применяют электролит, содержащий 180-200г/л H_2SO_4 .

Обработку литейных алюминиевых сплавов проводят при $T = 15-23^\circ\text{C}$, $j = 0,5 - 2\text{A}/\text{дм}^2$, $U = 24\text{В}$ в течение 15-60 мин. В качестве катода применяют свинец или нержавеющую сталь. Процесс ведут при перемешивании электролита мешалками или струей очищенного воздуха.

При применении импульсного источника питания ванны с амплитудой напряжения до 5 – 10кВ и частотой 50-400Гц на поверхности изделий образуется оксидное покрытие в виде фазы – корунда с чрезвычайно высокой твердостью, так что Al сплав начинает царапать стекло. Такой процесс называется микродуговым оксидированием.

Недостатки, присущие электрохимическим методам нанесения покрытий.

- 1) Наводороживание покрытия в процессе осаждения – требует термообработки.
- 2) Отсутствие экологической чистоты процесса. Требуется значительных финансовых средств на охрану труда персонала, а также на создание участков нейтрализации электролитов и их утилизацию.

ВАКУУМНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Защита материалов от износа и коррозии путем нанесения защитных покрытий в вакууме, позволяет резко, повысить качество и долговечность выпускаемых деталей, срок службы оборудования и машин.

Методы металлизации имеют дело со смесью паров или газов, в чем и состоит их коренное отличие от методов мокрых (гальванических). Сухие методы подразделяются на 2 группы — PVD и CVD. Первая — это аббревиатура английских слов Physical Vapor Deposition, что переводится приблизительно как физический процесс осаждения паров. CVD — Chemical Vapor Deposition — можно перевести как химический процесс осаждения паров.

В CVD-процессе тонкая пленка на поверхности изделия образуется в ходе химической реакции компонентов газовой или паровой смеси между собой или между ними и материалом изделия.

PVD также подразделяется на несколько видов:

вакуумная металлизация — нанесение слоя покрытия на металлические и неметаллические поверхности путем испарения наносимого металла в вакууме;

- ионное напыление не случайно выделено особо. Этот метод широко применяется производителями часов для нанесения покрытий, в том числе из золота. В данном процессе ионизированные частицы металла с анода ускоряются электрическим полем и оседают на мишени-катоде, образуя покрытие;

- при плазменном напылении поток ионов плазмы выбивает с катода ионы металла или сплава, которые затем осаждаются на поверхности изделия.

Схема вакуумного напыления.

Вакуумное напыление представляет группу способов получения покрытий, в которых атомарный поток осаждаемого вещества создается с помощью физических

процессов испарения материалов в вакууме или распыления атомов поверхности этих материалов путем бомбардировки ускоренными ионами или нейтральными атомами. Напыление осуществляется в вакуумной камере, в которой с помощью средств откачки воздуха достигается определенное разрежение обычно в интервале давлений 1 – 10⁻⁴Па. Благодаря этому обеспечивается перенос атомов и почти исключается их взаимодействие с газами.

Поток атомов, сталкиваясь с поверхностью изделия, конденсируется на ней в виде покрытия. Получение покрытия можно разбить на 3 стадии:

- преобразование напыляемого материала в парообразный поток атомов;
- распределение этого потока в направлении к поверхности изделия;
- взаимодействие потока атомов с поверхностью изделия, конденсация и формирование покрытия.

Каждый из этих этапов характеризуется рядом параметров, которые определяют свойства осажденных покрытий.

К основным параметрам относят – плотность атомов в потоке, энергию атомов в потоке, давление и состав остаточных газов в вакуумной камере, температуру поверхности изделия, активацию процессов зарождения и роста конденсата на поверхности.

1. Методы получения атомарного потока

В соответствии с физическим процессом, лежащим в основе процесса получения атомарного потока вакуумное напыление подразделяется на напыление с помощью термического испарения и напыление с помощью ионного распыления.

Первый метод (термическое испарение) заключается в нагреве осаждаемого материала с помощью какого-либо источника энергии до температуры испарения, испарении и конденсации паров на поверхности изделия в виде покрытия. Давление остаточных газов в этом процессе < 10⁻²Па. Энергия атомов потока составляет 0,1 - 0,3эВ. Движущей силой переноса атомов является перепад давлений паров над поверхностью испаряемого вещества и вблизи поверхности изделия, на которой он конденсируется. Распространение атомов подчиняется 2-м законам Ламберта-Кнудсена.

1- интенсивность потока пара в направлении угла φ, между нормалью к поверхности испарения и направлением потока пара, пропорциональна cosφ. Т.о. интенсивность потока пара максимальна в направлении, нормальном к поверхности испарения.

2 – количество осаждаемого вещества обратно пропорционально квадрату расстояния от испарителя до поверхности изделия.

По источникам энергии, применяемым для испарения вещества, метод подразделяется на следующие разновидности: резистивное испарение, индукционное испарение, лазерное испарение, электроннолучевое испарение, ионнолучевое испарение.

Недостатки:

- 1) загрязнение покрытия материалом тигля в процессе расплава испаряемого вещества;
- 2) трудность напыления тугоплавких материалов.

Преимущества:

отсутствие наводороживания и экологическая чистота процесса.

Применения:

- 1) напыление драгметаллов – серебра, золота;
- 2) декоративная отделка пластмассовых изделий хромом, никелем, и т.д.

Второй метод заключается в распылении вещества бомбардировкой ускоренными ионами поверхности мишени. В вакуумную камеру после откачки до давления остаточных газов $< 10^{-3}$ Па напускается рабочий газ аргон до давления 10^{-2} Па в зависимости от процесса ионизации газа, затем поджигается газовый разряд. При этом молекулы газа диссоциируют на атомы и ионизуются, превращаясь в положительные ионы, которые устремляясь к поверхности мишени, на которую подан отрицательный потенциал величиной от 300 до 5000 В, ускоряются в электрическом поле до энергии 300 - 5000 кэВ бомбардируют поверхность мишени. В результате соударений металлические атомы из поверхностного слоя мишени выбиваются и приобретая кинетическую энергию от 0,1 до 100 эВ образуют атомарный поток вещества мишени, распространяющийся нормально от поверхности мишени к поверхности изделия.

Характеристикой процесса распыления служит коэффициент распыления. Так для наиболее часто употребляемых для распыления ионов аргона:

Материал мишени	Cr	Ni	Al	СН	Ag	АН	Cd
K_{Ar}	1,32	1,86	1,94	3,64	3,8	3,08	11,2

Распыление сопровождается эмиссией вторичных электронов, которые ускоряясь в электрическом поле, вызывают дополнительную ионизацию атомов рабочего газа.

Коэффициент распыления определяется энергией и направлением падения иона, природой взаимодействующих ионов с атомами, кристаллографической структурой и атомным строением бомбардируемой поверхности. Влияние температуры – незначительно. Распыление твердого и жидкого вещества почти не различается. Основными преимуществами распыления являются:

- высокая энергия распыленных атомов, усиливающая адгезию и структуру и качество покрытий;
- исключение появления жидкой фазы и соответственно капельной фазы;
- одинаковая способность распыления как чистых металлов, так и сплавов.

3. Оборудование и технологии ионного распыления.

Разработка устройств ионного распыления ведется в двух направлениях:

- 1 - с использованием электрического разряда в разряженных инертных газах (аргон), в котором катодом служит напыляемый материал – ионно-плазменное распыление;
- 2 – с применением для распыления пучка ионов высокой энергии от автономных ионных источников – ионно-лучевое распыление.

1. Ионно-плазменное распыление.

Классической схемой ионно-плазменного распыления является диодная. Она состоит из двух электродов, отстоящих друг от друга на расстоянии 5 – 15 см. Катод изготавливается из напыляемого материала – Cr, Ni, Cu, ... Он электрически изолирован и соединен с отрицательным полюсом высоковольтного выпрямителя. В качестве анода используется изделие, расположенное на предметном столе, и которое соединяется с вакуумной камерой, находящейся под потенциалом земли. Камеры предварительно вакуумируются до 10^{-3} Па; затем в камеру напускается рабочий газ – аргон до определенного давления $1 \div 10$ Па. На катод подается потенциал 3-5 кВ. При определенном напряжении, которое зависит от геометрии электродов, расстояние между ними и рабочего давления газа аргона, происходит пробой и возбуждается тлеющий разряд в газе. Положительные ионы, усиленные прикатодной областью, бомбардируют и распыляют поверхность катода, изготовленного из распыляемого материала. Поток распыленных атомов осаждается на подложке-изделии в виде тонкой пленки.

Преимущество метода – можно создавать очень чистые атомарные потоки металлов и сплавов.

Недостатки – очень низкая скорость осаждения покрытий – 0,5 – 1 мкм/час.

Перегрев поверхности изделия из-за интенсивного облучения вторичными электронами 3-5 кэВ.

Усовершенствование метода привели к созданию триодной схемы ионного распыления. На рис. 6 приведена схема реализующая этот метод. Дополнительно вводится вспомогательная система электродов – вспомогательный анод и термоэлектронный катод. При этом между ними возбуждается низковольтный (50-100В) газовый разряд. Основной катод как бы погружается в плазму разряда, которая характеризуется высоким током в несколько ампер и высокой степенью ионизации. Небольшое продольное магнитное поле (25Э) поддерживает направленность потока электронов и повышает вероятность ионизации атомов аргона. Для повышения стабильности разряда и снижения ухода электронов на подложкодержатель с изделием вспомогательный анод относительно подложкодержателя находится под небольшим положительным смещением.

При подаче отрицательного высокого потенциала (2-5кв) на основной катод-мишень из распыляемого материала он интенсивно распыляется и поток распыленных атомов осаждается на поверхность изделия в виде покрытия. Эта система работает при более низком давлении $0,1 \div 0,05$ Па, что улучшает качество покрытий. При этом скорость осаждения покрытий увеличивается до $2 \div 5$ мкм/час. Однако из-за сложности этой системы – такие установки не приобрели широкого распространения.

Наиболее широкое использование получили, изобретенные позднее, магнетронные методы распыления. Эти методы сохраняют простоту диодных схем распыления, имеют высокую скорость осаждения покрытий, и незначительное неконтролируемое влияние заряженных частиц на подложку и покрытие.

Схема МРС с планарным катодом – мишенью приведена на рис. 7. Основными элементами являются плоский катод-мишень, в виде диска, изготовленного из распыляемого материала, анод в виде кольца, устанавливаемый по периметру катода, магнитная система обычно из постоянных высокоэффективных магнитов, корпуса, магнитопровода и системы водоохлаждения. Силовые линии магнитного поля, замыкаясь между полюсами, пересекаются с линиями электрического поля. В скрещенных полях электронов по циклоидальным траекториям эффективно ионизируют атомы аргона, которые ускоряясь в электрическом поле между катодом и анодом, выбивают из катода – мишени атомы распыляемого вещества, которые распространяясь по нормали от мишени к изделию осаждаются на его поверхности. Локализация плазмы в узкой прикатодной области позволила увеличить плотность разряда. На сегодня разработаны и изготавливаются различные МРС – планарные круговые $\varnothing 300$ мм и протяженные длиной до 300 мм, трубчатые \varnothing до 120 мм и длиной до 2000 мм, $0,3$ -1 Па, низковакуумные и высоковакуумные $0,01$ - $0,3$ Па, работающие на мишенях из различных сплавов металлов и неметаллов. Разработаны различные источники питания с дугогашением на постоянном токе и импульсном.

Способы магнетронного осаждения покрытий.

- на постоянном токе – наиболее простой метод. Используется источник постоянного тока, мощностью, зависящей от размеров МРС, так $\varnothing 100$ мм ~ 1 кВт и L ~ 2 м - ~ 20 кВт. Скорость осаждения зависит от мощности, дистанции, давления – для Cu, Ag ~ до 100 мкм/час, Ni ~ до 40 мкм/час, Cr – до 30 мкм/час;

- реактивные напыления на постоянном токе. Смесь газов: рабочий – аргон и реактивный – азот, кислород, гептан-азот, гептан, диборан – в зависимости от того, какие соединения мы хотим получить – нитриды, оксиды, карбиды, бориды или их смеси. Парциальное давление реактивного газа составляет обычно 5-20% от общего давления.

Недостаток: отравление мишени из-за образования пленки и затем микродуги или дуги.

Используют: - схемы источников питания с дугогашением.

- импульсные источники питания 30-60кГц.
Также улучшенная структура.
- высокочастотные источники питания 3-6 МГц.
Но низкая скорость напыления
- напыление с ионной бомбардировкой.
Потенциал смещения на стол.

Вакуумно-дуговые методы и оборудование.

Разработано и изготовлено большое количество напылительных установок, предназначенных для нанесения декоративных, защитных, теплоизолирующих покрытий на стекло, металлы, пластмассу, керамику и т.д.

Все процессы испарения, плазмохимических реакций, ионной бомбардировки и конденсации покрытия происходят в вакуумной камере, металлический корпус которой служит анодом. Вакуумно-дуговые методы основаны на генерации вещества катодным пятном вакуумной дуги: сильноточного, низковольтного разряда, развивающегося исключительно в парах материала катода. Для вакуумной дуги характерны низкое напряжение горения разряда, сравнимое с ионизационным потенциалом атомов материала катода, большая плотность тока в области катодной привязки, высокая концентрация плазмы в прикатодной области, испускание высокоскоростных плазменных струй из катодного пятна. Электрический дуговой разряд в вакууме состоит из трех стадий: пробой, искра и дуга.

При приложении к вакуумному промежутку напряжения между электродами появляется заметный ток, получивший название темнового или предпробойного тока. Установлено, что этот ток в условиях тщательно очищенных электродов в сверхвысоком вакууме обусловлен только электронной компонентой. Доля ионной компоненты растет по мере увеличения загрязнений обоих электродов. В чистых условиях темновой ток экспоненциально возрастает с ростом приложенного напряжения и не зависит от температуры катода, что однозначно определяет его как ток автоэлектронной эмиссии. Центрами эмиссии являются микроострия на поверхности катода.

Автоэлектронная эмиссия играет решающую роль в возникновении пробоя между электродами в вакууме. При достаточно высокой плотности эмиссионного тока, связанной с напряженностью электрического тока, джоулев нагрев вершины приводит к переходу от чистой эмиссии к термоавтоэмиссии. Увеличение тока способствует дальнейшему росту температуры кончика эмиттера и т.д. Процесс развивается лавинообразно. Начинаящееся испарение материала катода в присутствии электронного потока ведет к появлению ионов и компенсации пространственного заряда электронов. Это приводит к резкому броску тока и развитию пробоя.

Для различных материалов электродов и различных степеней вакуума величина пробивного напряжения разная и может достигать сотен вольт. Разряд между электродами, находящимися в вакууме, может быть вызван вспомогательной искрой на одном из электродов, даже если пробивное напряжение для данного расстояния между

электродами при отсутствии поджигающей искры значительно больше приложенного напряжения. Для создания поджигающей искры обычно используют дополнительный поджигающий электрод. Напряжение на этот электрод подают от отдельного источника питания.

В момент подачи напряжения на катод включается импульсное питание электрода поджига дуги. Импульсы поджига подаются до тех пор, пока не загорается дуга на катоде. После чего питание электрода поджига прекращается. Дуга проходит вдоль катода, совершая вращение по поверхности катода. Удержание дуги на катоде происходит за счет магнитного поля, наводимого протекающим током катода. При подходе дуги к электроду гашения дуги включается блок гашения дуги и она гаснет. Процесс повторяется вновь с поджига дуги до тех пор, пока не будет выключено напряжение на катоде испарителя.

Подача в вакуумное пространство реагирующих газов (азота, метана и др.) в условиях ионной бомбардировки приводит к конденсации покрытия на рабочих поверхностях благодаря протеканию плазмохимических реакций. Применительно к образованию нитридов плазмохимическая реакция имеет вид: $Me^+ + N^+ \rightarrow MeN$

Важнейшими параметрами метода являются плотность потока и энергия ионов. Энергия ионов определяется атомным строением испаряемого материала, значением ускоряющего напряжения, приложенного к деталям.

Недостаток метода – наличие в плазменном потоке и на поверхности конденсации капельной фракции.

Использование электродуговых распылителей в вакуумных напылительных установках объясняется следующими причинами:

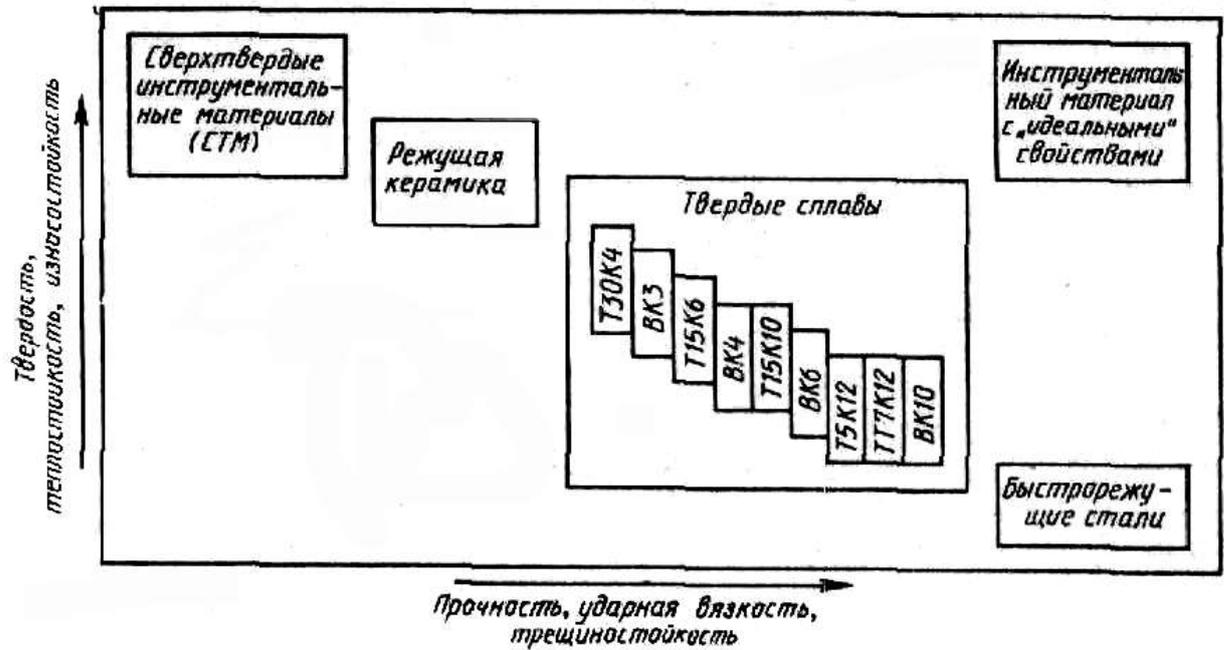
- сравнительная дешевизна оборудования
- сравнительная простота изготовления длиномерных распылителей
- пониженные требования к точности поддержания рабочего давления реакционного газа при реактивном распылении
- возможность увеличения расстояния от мишени до подложки

Адгезия покрытия к подложке и требуемая структура покрытия достигается за счет нагрева подложек, обработки в тлеющем разряде или, в случае металлических подложек, применения метода конденсации ионной бомбардировкой – КИБ-метода.

В настоящее время в России используют несколько модификаций вакуумно-плазменных установок на основе технологии вакуумно-дугового нанесения покрытий: ННВ-6.6-И1, ВДН-5 «Дельта», ВУ-2М «Дуэт».

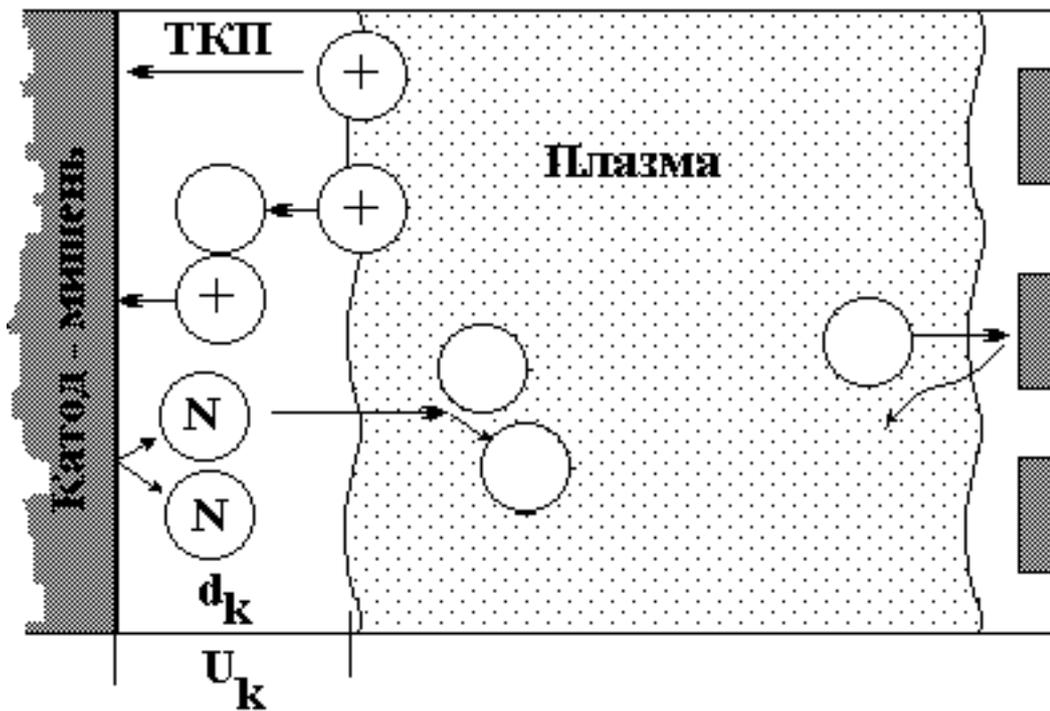
Демонстрационный материал

ТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ



Классификация инструментальных материалов по их основным свойствам.

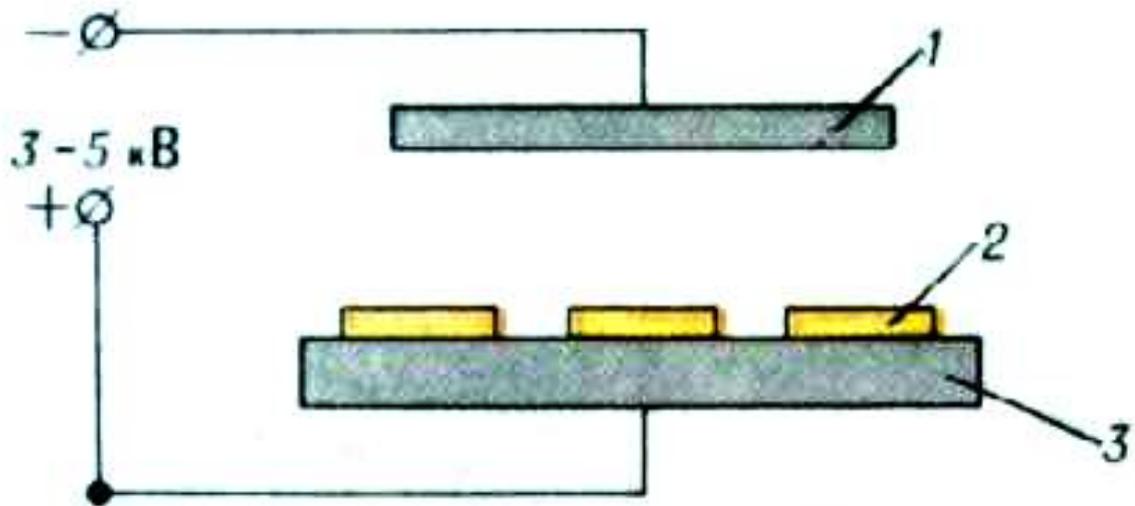
Схема процессов в системах ионно-плазменного распыления.



Некоторые значения коэффициентов катодного распыления (КР)

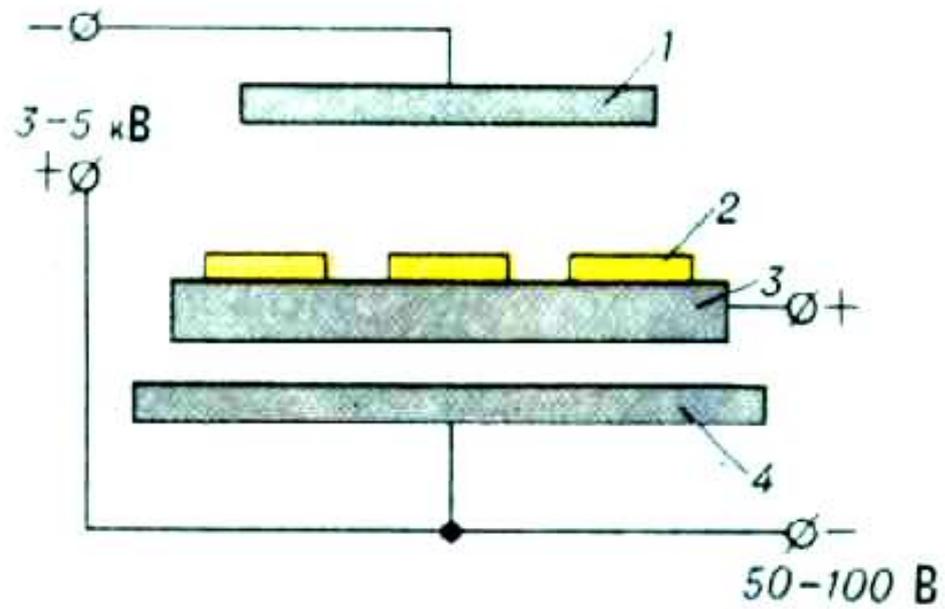
Материал мишени	Cr	Ni	Al	CH	Ag	AN	Cd
K_{Ag}	1,32	1,86	1,94	3,64	3,8	3,08	11,2

Схема процессов в системе "диодного" распыления



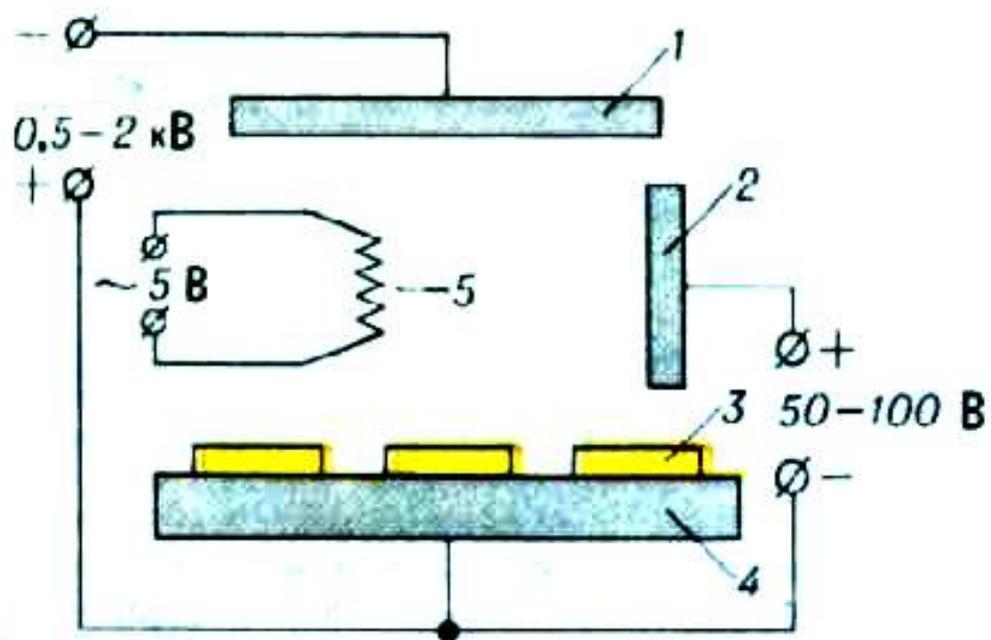
1 - катод-мишень, 2 - подложка,
3 - подложкодержатель, 4 - анод.

Схема процессов в системе распыление "со смещением"



1 - катод-мишень, 2 - подложка,
3 - подложкодержатель, 4 - анод

Схема процессов в системе "триодного" распыления



- 1- катод-мишень, 2 - вспомогательный анод,
3 - подложка, 4 - анод-подложкодержатель,
5 - вспомогательный катод (термоэмиттер электронов)

МАГНЕТРОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ

