

А. И. Коспиржицкий
О. В. Лебединский

МНОГО-
КОМПОНЕНТНЫЕ
ВАКУУМНЫЕ
ПОКРЫТИЯ



ББК 34.66

К72

УДК 621.793.016.61

Рецензент д-р техн. наук М. А. Шлугер

Костржицкий А. И., Лебединский О. В.

К72 Многокомпонентные вакуумные покрытия. — М.: Машиностроение, 1987. — 208 с.: ил.

(В пер.): 1 р. 10 к.

Изложены теоретические основы способов получения покрытий из сплавов в вакууме, приведены основы технологии нанесения различных покрытий из сплавов на металлы и неметаллы. Обобщены данные исследований влияния условий осаждения покрытий на их пористость и защитные свойства, а также электрохимического поведения покрытий в агрессивных средах. Рассмотрены методы получения вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий высокой проводимости.

Изложены основы технологии ионного осаждения, описано его применение для создания защитных вакуумных покрытий.

Для инженерно-технических и научных работников, занимающихся вопросами защиты металлов от коррозии, для специалистов в области вакуумной техники и технологии.

2704070000-279

К
038(01)-87

279-87

ББК 34.66

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ИЗДАНИЕ

Анатолий Игоревич КОСТРЖИЦКИЙ, Олег Всеволодович ЛЕБЕДИНСКИЙ

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ВАКУУМНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *О. В. Маргулис*

Художественный редактор *В. В. Лебедев*

Переплет художника *И. Д. Богачева*

Технический редактор *О. В. Куперман*

Корректоры *Т. В. Багдасарян, Л. Е. Солюшкина*

ИБ № 4925

Сдано в набор 23.04.87. Подписано в печать 28.07.87. Т-14905. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага офсетная № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 13,0. Усл. кр.-отт. 13,0. Уч.-изд. л. 15,29. Тираж 4600 экз.
Заказ 351. Цена 1 р. 10 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Машиностроение»,
107076, Москва, Стромнинский пер., 4.

Московская типография № 4 Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
129041, Москва, Б. Переяславская ул., 46.

© Издательство «Машиностроение», 1987

ПРЕДИСЛОВИЕ

Метод получения покрытий испарением и конденсацией в вакууме интенсивно развивается и получает широкое распространение в различных отраслях народного хозяйства. Универсальность технологии, высокая производительность процесса, малая энергоемкость, отсутствие загрязнения окружающей среды и ряд других показателей определяют конкурентоспособность метода по сравнению с традиционными методами получения покрытий (электроосаждением, плакированием, металлизацией распылением и др.).

Наряду с созданием вакуумных покрытий из чистых металлов актуальны и перспективны разработки в области нанесения многокомпонентных покрытий. В подавляющем большинстве случаев сплавы отличаются от чистых металлов улучшенными физико-химическими, механическими и эксплуатационными характеристиками. В полной мере это относится и к покрытиям. В то же время проблема создания многокомпонентных вакуумных покрытий как в научном, так и в техническом отношении решена далеко не полностью. Существует много задач, от успешного решения которых зависит широкое использование метода испарения и конденсации в вакууме для создания многокомпонентных покрытий.

Имеющиеся в периодической литературе сведения об особенностях технологии нанесения вакуумных многокомпонентных покрытий на различные материалы и изделия, механических и защитных свойствах покрытий, а также вопросы теории испарения сплавов в вакууме применительно к технологии нанесения покрытий освещены недостаточно подробно и носят, как правило, прикладной характер; это не позволяет определить общие рекомендации по технологии нанесения покрытий из различных сплавов. Постоянно возрастающий поток научной и технической информации в данной области определяет необходимость систематизации и выработки единых принципов подхода к решению научных и технологических задач при разработке новых многокомпонентных вакуумных покрытий.

В основу книги положены результаты экспериментальных и теоретических исследований, выполненных авторами в лаборатории вакуумных покрытий ОТИПП (Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова), а также исследований ряда лабораторий СССР, США, ФРГ, Великобритании и других стран.

В гл. 1, 2 обобщены и систематизированы существующие методы теоретического анализа различных способов получения многокомпонентных покрытий в вакууме. Рассмотрены новый подход к анализу фракционирования сплавов при испарении конечных

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРЯМЫМ ИСПАРЕНИЕМ СПЛАВОВ В ВАКУУМЕ

навесок, методы расчета режимов получения покрытий отдельным испарением компонентов, даны общие схемы расчета процесса получения покрытий диффузионными методами. Метод получения покрытий в стационарном режиме проанализирован с позиций возможных механизмов массопереноса компонентов в испарителе — бездиффузионного и диффузионного. Рассмотрены практические методы исследования фракционирования сплавов при их испарении в вакууме.

В гл. 3—5 детально проанализирована технология нанесения на сталь защитных медных, медно-цинковых, железохромовых, оловянно-свинцовых и двухслойных покрытий. Исследованы закономерности формирования покрытий при различных температурах конденсации, влияние состава покрытий на адгезию, пористость и защитные свойства покрытий. Особое внимание уделено применению метода математического планирования и статистической обработки данных эксперимента при анализе совокупного влияния технологических параметров металлизации на защитные свойства покрытий. Приведены экспериментальные данные по коррозионно-электрохимическому поведению покрытий в различных агрессивных средах.

В гл. 6, 7 систематизирован научный и производственный опыт в области создания многокомпонентных покрытий специального назначения, в частности токопроводящих покрытий для нужд электронной техники. Основное внимание уделено покрытиям из сплавов на основе меди, получаемых методом испарения конечных навесок. При выборе оптимальных составов исходных сплавов для получения пленок с заданными свойствами предложен комплексный расчетно-экспериментальный подход, основанный на математической обработке данных по электрофизическим, коррозионно-электрохимическим и эксплуатационным характеристикам конденсированных систем. Рассмотрены вопросы прогнозирования эксплуатационных показателей токопроводящих покрытий в некоторых изделиях электронной техники.

Гл. 8—10 отражают современное состояние исследований в области применения метода ионного осаждения при получении защитных покрытий. Проанализированы физические основы технологии ионного осаждения, влияние параметров процесса на формирование и защитные свойства покрытий. Приведены экспериментальные данные по электрохимическим характеристикам и коррозионному поведению ионных железохромовых покрытий в различных агрессивных средах. На основании обобщения обширного экспериментального материала, иллюстрирующего коррозионно-электрохимическое поведение различных покрытий, предложена модель развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали.

Гл. 1, 2, 3, 6, 7, 8 (пп. 3, 4), 9 (пп. 4, 5), 10 написаны А. И. Кострицким, гл. 4, 5, 8 (пп. 1, 2, 5, 6), 9 (пп. 1, 2, 3) — О. В. Лебединским.

В лаборатории ОТИПП с 1970 г. ведутся систематизированные исследования в области теории и практики получения многокомпонентных вакуумных покрытий. Обобщен научный и производственный опыт советских и зарубежных исследователей по нанесению покрытий из сплавов в вакууме, разработаны научно-практические основы технологии нанесения защитных, защитно-декоративных, функциональных и других многокомпонентных пленок и покрытий. Результаты экспериментальных исследований и теоретических разработок, выполненных авторами в период 1971—1985 гг., легли в основу настоящей книги.

Способы получения многокомпонентных покрытий методом испарения и конденсации в вакууме можно разделить на две основные группы: способы, основанные на использовании готовых сплавов в качестве исходного металлатора (испарение конечных навесок, стационарный режим испарения, взрывное испарение), и способы, в которых многокомпонентные покрытия формируют на подложке, а исходным металлатором являются составляющие сплава (раздельное испарение компонентов, диффузионный отжиг многослойных структур, насыщение в парах). Отдельные вопросы нанесения покрытий из сплавов в вакууме проанализированы в работе [22].

1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИСПАРЕНИЯ СПЛАВОВ В ВАКУУМЕ

При постановке задачи изучения закономерностей испарения сплавов в вакууме многие исследователи используют закон Рауля, установленный для сильно разбавленных растворов. Для бинарного сплава этот закон с высокой степенью точности можно записать в виде

$$(p_A - p)/p_A = N_B/(N_A + N_B) = n_B; \quad (1)$$

здесь p_A — давление паров чистого компонента A ; p — давление паров того же компонента при наличии примеси B ; N_A и N_B — число молей компонентов A и B ; n_B — молярная доля примеси B .

Суть закона Рауля состоит в следующем. Если в испаритель, содержащий основной компонент сплава A , добавлять легирующий

компонент B , то давление паров основного компонента будет снижаться пропорционально росту молярной доли компонента B . Иными словами, при испарении сплавов в вакууме нельзя рассматривать характер испарения каждого компонента изолированно, без учета их взаимного влияния.

Экспериментальные данные, полученные многими авторами, показывают, что общие тенденции, устанавливаемые законом Рауля, при испарении сплавов в вакууме сохраняются. В то же время, точное соответствие расчетных и опытных данных выявлено для ограниченного числа двойных систем. Для большей части реальных сплавов характерно отклонение от закона Рауля. В этих случаях вводят коэффициенты активности компонентов f , представляющие собой отношение реального давления паров к давлению паров над идеальным раствором. При расчете скорости испарения в формулу Лэнгмюра вводят соответствующие поправки.

Особенно сильные отклонения характерны для многокомпонентных систем. Так, М. Шик в 1962 г. теоретически предсказал, что при испарении сплава $Ni-Cr-Cu-Al$ без догрузки тигля разделение компонентов должно происходить в следующем порядке: сначала испаряется Al , затем Cr , Cu и, наконец, Ni . Расчеты были выполнены в предположении справедливости закона Рауля. Более поздние исследования (Р. А. Свифт, 1968 г.) закономерностей испарения того же сплава выявили существенные отклонения от закона Рауля. На основании анализа экспериментальных данных предложена следующая модель испарения. При низких и высоких концентрациях Al испаряемое вещество при температуре $1400^\circ C$ находится в состоянии жидкость — твердое тело, что определяет скорости испарения компонентов. В этом случае Cu испаряется в основном в начальный момент. При температуре $1600^\circ C$ отклонение режима испарения меди от идеального уменьшается. Алюминий связан в жидком и твердом состоянии с элементами сплава, реальная скорость его испарения значительно ниже теоретической. Теоретически предсказанный ход испарения Ni и Cr почти не зависит от температуры испарения и составов. В результате установлено, что начальные слои формирующегося покрытия обогащены Cr и Cu , а завершающие слои — Al и Ni .

Сложности построения геометрической модели испарения многокомпонентных систем и проведения теоретического анализа закономерностей формирования покрытий отмечают многие авторы. Так, при исследовании закономерностей испарения сплавов $Si-Cr-Al-W$ и $Si-Cr-W$ установлено, что реальный порядок испарения компонентов (Al , Cr , Si) отличается от теоретического (Al , Si , Cr). Наблюдаемое отрицательное отклонение от закона Рауля для Si можно объяснить тем, что какая-то его часть находится в сплаве в связанном состоянии. Кроме того, при определении состава в отдельные моменты времени возможны методические ошибки, обусловленные наличием переходного режима в процессе разогрева испарителя. Наличие переходного режима отмечено авторами данной книги при исследовании сплавов $Sn-Pb$ (см. гл. 5).

При изучении испарения некоторых систем в вакууме обнаружен эффект аномального испарения компонентов [22]. Его объясняют недостаточной скоростью диффузии легколетучего компонента к поверхности испарителя. Отмечено, что при давлении паров более 10 Па градиентом концентрации компонентов в испарителе пренебрегать нельзя.

Аномальное испарение нелетучего компонента, обусловленное недостаточной скоростью диффузии легколетучего компонента к поверхности испарения, связано с температурным режимом испарения. Рассмотрим в качестве примера испарение сплава $Pb-Sn$. При неинтенсивных режимах испарения (температура испарителя порядка $1100^\circ C$) в начальной стадии сплав удовлетворительно подчиняется закону Рауля. В дальнейшем происходит аномальное испарение Sn , хотя система в целом соответствует идеальному расплаву ($f_{Pb}=f_{Sn}\approx 1$). Ориентировочный расчет коэффициента диффузии Pb в расплаве показывает, что вблизи поверхности испарения существует градиент концентрации (данные Л. С. Палатника). При более высокой температуре испарения сплава $Pb-Sn$ ($1500-1700^\circ C$) экспериментальные и теоретические кривые кинетики фракционирования, по данным авторов, практически совпадают. Достаточным условием исключения аномального испарения труднолетучего компонента является конвективное перемешивание расплава в тигле; это обеспечивается при небольшой глубине тигля по сравнению с линейными размерами поверхности испарения.

Фракционирование, характерное для метода испарения конечных навесок, в большинстве случаев является отрицательным явлением, которого на практике стараются избежать. Однако в последние годы появились работы, описывающие положительные стороны фракционирования. Это в первую очередь относится к технологическим процессам нанесения пленок и покрытий из сплавов на основе меди (см. гл. 6 и 7). Легирование основного компонента различными добавками благоприятно влияет на электрические свойства пленок, их адгезию к различным подложкам и структуру осаждаемых слоев. Поскольку легирующие добавки вводят в небольших количествах и по термодинамическим параметрам они резко отличаются от основного компонента, по электрической проводимости конденсированные пленки слабо отличаются от чистой меди. Это создает дополнительные резервы для легирования меди с целью поиска оптимальных составов сплава, применяемых в виде пленок в изделиях электронной техники.

В целом можно утверждать, что точные теоретические расчеты испарения сплавов в вакууме возможны только для ограниченного числа двойных систем. Л. Холлэнд [29] и С. Дэшман [4] считают, что хотя закон Рауля и позволяет получить приближенные количественные оценки закономерностей испарения реальных систем, но истинное поведение сплавов при их испарении в вакууме следует изучать только экспериментально, анализируя составы конденсатов, тигля и паровой фазы в различные моменты времени. Практические методы изучения фракционирования описаны ниже.

2. МЕТОД ИСПАРЕНИЯ КОНЕЧНЫХ НАВЕСОК

С точки зрения конструктивного решения испарение конечных навесок — наиболее простой метод получения покрытий из сплавов в вакууме. Теоретический анализ основных характеристик процесса формирования покрытий различные исследователи выполняют по-разному. Как правило, расчеты основаны на использовании формул Лэнгмюра для скоростей испарения компонентов при выполнении закона Рауля для двойных систем во всем диапазоне составов и температур испарения. Ниже рассмотрены закономерности формирования покрытий на неподвижных и движущихся подложках.

Неподвижные подложки. Автором предложен метод расчета фракционирования бинарных систем при испарении конечных навесок в вакууме. Пусть в момент времени $\tau=0$ в тигле находится бинарный сплав с массовым содержанием компонентов m_{10} и m_{20} (расчеты приведены к единичной поверхности испарения). В произвольный момент времени τ в тигле остается m_1 и m_2 г/см² каждого компонента. За время $d\tau$ с учетом выражения для скорости испарения компонентов [4] уменьшение массы каждого компонента можно определить так:

$$dm_1 = -kp_{10}f_1 \sqrt{\mu_1/(t+273)} n_1(\tau) d\tau; \quad (2)$$

$$dm_2 = -kp_{20}f_2 \sqrt{\mu_2/(t+273)} n_2(\tau) d\tau,$$

где μ_1 и μ_2 — молекулярные (атомные) массы компонентов; k — коэффициент, зависящий от системы единиц (в СИ $k=7,7 \cdot 10^4$); p_{10} и p_{20} — давление насыщенных паров чистых компонентов при температуре $t+273$; f_1 и f_2 — коэффициенты активности компонентов в сплаве; $n_1(\tau)$ и $n_2(\tau)$ — молярные доли компонентов.

Принимаем следующие допущения. Во-первых, все расчеты проводим для случая конвективного перемешивания расплава в тигле (так называемый бездиффузионный механизм массопереноса компонентов в испарителе). При этом составы поверхностного слоя расплава и всего объема испаряемого сплава одинаковы в любой момент времени; в противном случае необходимо учитывать процессы диффузии компонентов в испарителе. Во-вторых, предполагаем, что $f_1=f_2=1$. При необходимости можно задать определенную зависимость f_1 и f_2 от температуры и концентрации, но тогда ход расчетов несколько изменяется: зависимость f от концентрации разбивают на интервалы, в пределах каждого из которых постоянно значение f . В-третьих, плотность конденсатов сплавов различных составов есть аддитивная функция плотностей компонентов.

После решения системы (2) и несложных преобразований зависимости между содержанием n_2 легирующего элемента в покрытии и временем испарения τ , а также между n_2 и относительной толщиной h покрытия записывают в следующем виде:

$$\tau = \tau_0 - B_1(1/n_2' - 1)^{\alpha_1} - B_2(1/n_2' - 1)^{\alpha_2}; \quad (3)$$

$$h = 1 - A_1(1/n_2' - 1)^{\alpha_1} - A_2(1/n_2' - 1)^{\alpha_2}; \quad (4)$$

здесь $B_1 = A/(\alpha^{\alpha_1} k_1)$; $B_2 = A/(\alpha^{\alpha_2} k_2)$; $A = m_{20}^{\alpha_2} / m_{10}^{\alpha_1}$; $\alpha_1 = \alpha/(\alpha - 1)$;

$$\alpha_2 = 1/(\alpha - 1); \quad \alpha = (p_{10}/p_{20}) (\sqrt{\mu_2}/\sqrt{\mu_1}); \quad A_1 = A/(h_0 \rho_{Fe} \alpha^{\alpha_1});$$

$$A_2 = A/(h_0 \rho_{Ni} \alpha^{\alpha_2}); \quad k_1 = kp_{10} \sqrt{\mu_1/(t+273)}; \quad k_2 = kp_{20} \sqrt{\mu_2/(t+273)}; \quad \tau_0 = m_{10}/k_1 + m_{20}/k_2; \quad h_0 = m_{10}/\rho_{Fe} + m_{20}/\rho_{Ni}.$$

Эту методику расчета функционирования можно применять для любого бинарного сплава при испарении в вакууме конечной навески и при условии выполнения закона Рауля. Расчеты выполняются, как правило, на ЭВМ, поскольку получить в явном виде зависимости $n_2' = f(\tau)$ и $n_2' = \varphi(h)$ из формул (3) и (4) сложно.

Практическое применение предложенной методики ограничено в основном принятыми допущениями. Для бинарных систем, мало отличающихся от идеальных, изменение состава по толщине и во времени можно рассчитать с большой точностью. При отсутствии данных об активности компонентов в расплаве методика позволяет получить приближенную информацию о характере испарения бинарных систем и формирования покрытий при испарении конечных навесок. Практический интерес предложенных формул заключается в следующем. При исследовании распределения компонентов по толщине тонких покрытий возникают значительные трудности, связанные с ограниченными возможностями аппаратуры для исследования и сложностью приготвления образцов. С помощью формул (3) и (4) можно получить полуколичественные оценки фракционирования и распределения состава по толщине.

Схему расчетов, предложенную авторами для двойных систем, можно использовать и для систем с числом компонентов более двух. В качестве примера рассмотрим закономерности испарения тройного сплава Fe—Ni—Cr. Проведя преобразования, получим расчетные формулы для кинетики фракционирования и распределения состава по толщине покрытия в виде

$$\tau = \tau_0 - C_1 \left(\frac{n_{Fe}}{n_{Ni}} \right)^{\alpha_1} - C_2 \left(\frac{n_{Fe}}{n_{Ni}} \right)^{\alpha_2} - C_3 \left(\frac{n_{Fe}}{n_{Ni}} \right)^{\alpha_3}; \quad (5)$$

$$h = 1 - A_1 \left(\frac{n_{Fe}}{n_{Ni}} \right)^{\alpha_1} - A_2 \left(\frac{n_{Fe}}{n_{Ni}} \right)^{\alpha_2} - A_3 \left(\frac{n_{Fe}}{n_{Ni}} \right)^{\alpha_3}; \quad (6)$$

здесь $\tau_0 = m_{Fe}/k_{Fe} + m_{Ni}/k_{Ni} + m_{Cr}/k_{Cr}$; $\alpha_1 = 1/(1 - \alpha)$ и $\alpha_3 = \alpha/(1 - \alpha)$;

где $\alpha = k_{Ni} \mu_{Fe} / (k_{Fe} \mu_{Ni})$; $\alpha_2 = \alpha_3 k_{Cr} \mu_{Ni} / (k_{Ni} \mu_{Cr})$; $C_1 = \alpha^{\alpha_1} m_{Ni}^{\alpha_1} / (k_{Fe} m_{Fe}^{\alpha_1 - 1})$;

$C_2 = \alpha^{\alpha_2} m_{Cr} / (k_{Cr} m_{Fe}^{\alpha_2} m_{Ni}^{\alpha_2})$; $C_3 = \alpha^{\alpha_3} m_{Ni}^{\alpha_3} / (k_{Ni} m_{Fe}^{\alpha_3})$; $A_1 = \alpha^{\alpha_1} m_{Ni}^{\alpha_1} / (h_0 \rho_{Fe} m_{Fe}^{\alpha_1 - 1})$;

$A_2 = \alpha^{\alpha_2} m_{Cr} / (h_0 \rho_{Cr} m_{Fe}^{\alpha_2} m_{Ni}^{\alpha_2})$; $A_3 = \alpha^{\alpha_3} m_{Ni}^{\alpha_3} / (h_0 \rho_{Ni} m_{Fe}^{\alpha_3})$; $h_0 = m_{Fe} / \rho_{Fe} +$

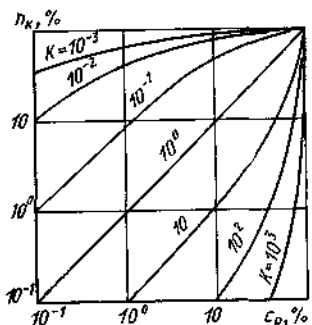


Рис. 1. Зависимость массовой доли легирующего элемента в конденсате от его доли в расплаве при различных значениях K

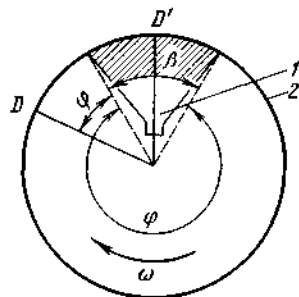


Рис. 2. Схема к расчету параметров режима нанесения вакуумных многокомпонентных покрытий в установках барабанного типа:

1 — испаритель; 2 — металлируемая поверхность; заштрихованная область — зона напыления

$$+ m_{Ni}/\rho_{Ni} + m_{Cr}/k_{Cr}; k_{Fe} = k p_{Fe} \sqrt{\mu_{Fe}/(t + 273)}; k_{Ni} = k p_{Ni} \sqrt{\mu_{Ni}/(t + 273)}; k_{Cr} = k p_{Cr} \sqrt{\mu_{Cr}/(t + 273)};$$

m_k — начальное содержание каждого компонента в испарителе (аналог m_{0i} для бинарной системы).

Анализ расчетов, выполненных по формулам (5) и (6) на ЭВМ «Минск-32», показал, что молярная доля железа и никеля по толщине покрытия меняются монотонно — n_{Fe} уменьшается, а n_{Ni} увеличивается по мере испарения навески. Зависимость содержания хрома от толщины покрытия имеет немонотонный характер; максимум при $h = 0,86$.

В самом общем виде зависимость состава покрытия от времени исследована Ю. Д. Клебановым с сотрудниками [7]. Полученные общие формулы в частном случае при $n = 2$ совпадают с данными авторов с точностью до коэффициента активности, а при $f_1 = f_2 = 1$ данные совпадают при всех значениях n .

Приведенные методы расчета фракционирования и распределения состава по толщине можно рекомендовать для анализа систем, близких к идеальным растворам (например, Fe—Cr, Pb—Sn и др.), либо при отсутствии данных об активности компонентов в сплаве. Если значения f известны или их определение не представляет практических трудностей, можно рекомендовать методику расчета фракционирования, разработанную Л. М. Островской и О. С. Серебрянниковой и экспериментально проверенную на системе Cu—Al. Приведенные формулы связывают в общем виде состав конденсата с составом расплава в любой произвольный промежуток времени, выбранный из полного цикла испарения конечной навески. Полный цикл испарения разбивают на i интервалов; для каждого интервала определяют коэффициенты конденсации α_A , α_B и коэффициенты активности f_A , f_B (рассматривают бинарный сплав).

С учетом выражений для скоростей испарения компонентов [29] и численных значений $\alpha_{A, B}$ и $f_{A, B}$ выведена формула, устанавливающая взаимосвязь между содержанием (в % по массе) легирующего компонента в конденсате n_k^i и в расплаве c_p^i в любой произвольный промежуток времени:

$$n_k^i = 100 \left\{ 1 + \frac{\alpha_A f_A p_A}{\alpha_B f_B p_B} \sqrt{\frac{\mu_B}{\mu_A}} \left[\frac{100 (1 - i/i_{max})}{\left(1 - \frac{i-1}{i_{max}}\right) c_p^{i-1} - \frac{n_k^i}{i_{max}}} - 1 \right] \right\}^{-1}, \quad (7)$$

причем $\frac{p_A^0 \sqrt{\mu_B}}{p_B^0 \sqrt{\mu_A}} = \text{const}$ при данной температуре испарения. Рас-

смотрение формулы (7) показывает, что в общем случае состав конденсата связан с составом расплава такими физическими и термодинамическими характеристиками, как давление паров, молекулярные массы, коэффициенты активности и коэффициенты конденсации. Комбинируя в определенных, практически реализуемых, пределах значения этих характеристик, можно получить серии кривых (рис. 1), отражающих взаимосвязь массовой доли легирующего компонента в конденсате и расплаве при различных (от 10^3 до 10^{-3}) значениях

$$K = p_A^0 \alpha_A f_A \sqrt{\mu_B} / (p_B^0 \alpha_B f_B \sqrt{\mu_A}). \quad (8)$$

Методика позволяет рассчитывать технологические режимы получения покрытий из любых сплавов при условии выполнения допущений, принятых при выводе формул. Основное требование — наличие численных данных о коэффициентах активности компонентов в расплавах при высоких температурах. В связи с трудностями, возникающими при экспериментальном определении f при повышенных температурах, в настоящее время коэффициенты активности металлов в жидких сплавах известны лишь для небольшого числа систем в ограниченном температурном интервале. В этом случае рекомендуется использовать упрощенный вариант формулы (7), приняв модель для испарения в виде «идеального» раствора ($f_A = f_B = 1$). Поскольку в большинстве случаев коэффициенты конденсации также равны единице, то формулу (7) можно представить в виде

$$n_k^i = 100 \left\{ 1 + \frac{p_A^0 \sqrt{\mu_B}}{p_B^0 \sqrt{\mu_A}} \left[\frac{100 \left(1 - \frac{i}{i_{max}}\right)}{\left(-1 - \frac{i}{i_{max}}\right) c_p^{i-1} - \frac{n_k^{i-1}}{i_{max}}} - 1 \right] \right\}^{-1}. \quad (9)$$

Рассмотренный метод расчета фракционирования имеет несомненные преимущества в случаях, когда известны коэффициенты активности. Как следует из формулы (9), методику можно применять и при анализе испарения «идеальных» систем. Недостаток данного

методического подхода к решению задачи о фракционировании заключается в том, что для систем с числом компонентов более трех вывод расчетных формул сложен и пока невыполним.

Приведенные методы расчета фракционирования многокомпонентных систем при испарении конечных навесок позволяют решать практически все задачи, возникающие при изучении испарения и конденсации сплавов в вакууме. Выбор метода расчета определяется задачами исследования, необходимой точностью изучаемых параметров, наличием данных об активности компонентов в расплавах.

Подвижные подложки. В практике вакуумной металлизации некоторые виды покрытий, получаемых методом вакуумной технологии, наносят в установках периодического действия барабанного или карусельного типов; примером может служить нанесение токопроводящих покрытий (см. гл. 7). В этих установках металлируемый объект в течение полного напылительного цикла неоднократно входит в зону напыления. При получении покрытий из чистых металлов основными технологическими параметрами являются суммарная толщина покрытия и равномерность толщины вдоль поверхности подложки. При испарении многокомпонентных систем необходимо также учитывать изменения состава по толщине многослойной композиции.

В общем виде такая задача рассмотрена в работе [9]. Цель расчетов — определение закона изменения состава конденсата в произвольной точке на поверхности барабана по времени испарения конечной навески и закона распределения состава по толщине образца. Пусть исследуемые точки (металлизируемые объекты) находятся на поверхности барабана радиусом R (рис. 2). Введем обозначения: β — угловая координата зоны напыления; R — радиус-вектор исследуемой точки; φ — угол между радиусом-вектором исследуемой точки и радиусом-вектором точки начала зоны напыления в момент времени $\tau=0$. Барабан вращается в направлении, указанном стрелкой, с постоянной угловой скоростью ω .

Рассмотрим произвольную точку D , находящуюся в момент времени $\tau=0$ вне зоны напыления. Обозначим через $n=\tau_0/T$ число входов точки D в зону напыления (τ_0 — полное время испарения конечной навески, T — период обращения точки D) и предположим, что n — целое число. Очевидно, что число входов любой точки, находящейся в момент времени $\tau=0$ в зоне напыления (например, точки D'), равно $n+1$. Независимо от начального положения точки на поверхности барабана время металлизации за один оборот $T'=T\beta/360$, а за полный цикл испарения навески $T'=nT\beta/360$.

Характер фракционирования [ход кривой $n_2=f(\tau)$, формула (3)] определяется численными значениями коэффициентов B и α . Характерный вид кривой $n_2=f(\tau)$ для бинарной системы показан на рис. 3. Заштрихованные области соответствуют временным интервалам металлизации произвольной точки D . Из рис. 3 видно, что перепад концентрации компонента за период T' опреде-

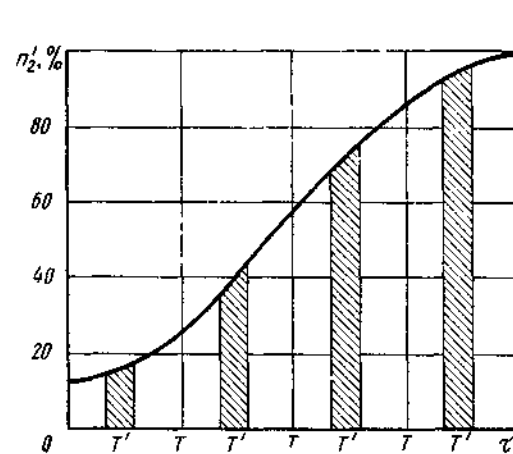


Рис. 3. Кривая кинетики фракционирования бинарного сплава при испарении конечной навески

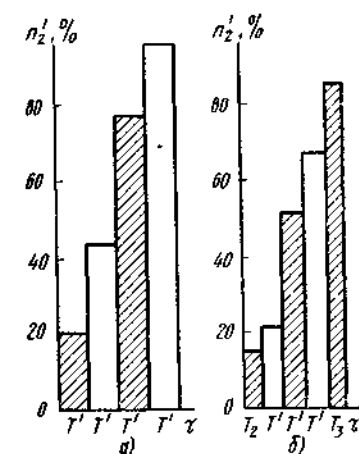


Рис. 4. Схемы формирования многослойной композиции на поверхности вращающегося барабана в точках D (а) и D' (б) при испарении конечной навески (см. рис. 2)

ляется производной $dn_2/d\tau$. С известной степенью приближения можно считать n_2 за время T' постоянной. Погрешность от этого допущения тем меньше, чем больше частота вращения барабана.

Для точек, угловая координата которых $\varphi=0\dots(360-\beta)^\circ$, в произвольный период металлизации $i=0, 1, 2, 3, \dots, n$ среднее значение концентрации

$$\bar{n}_{2i} = \frac{1}{T'} \int_{iT}^{(i+1)T} n_2 d\tau, \quad (10)$$

Для точек, угловая координата которых $\varphi=(360-\beta)^\circ$, в произвольный период металлизации $k=0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ среднее значение концентрации (за исключением 1-го и n -го периодов обращения)

$$\bar{n}_{2k} = \frac{1}{T} \int_{kT}^{(k+1)T} n_2 d\tau. \quad (11)$$

Для этих же точек в 1-й и n -й периоды металлизации выражения для средней концентрации имеют вид

$$\bar{n}_{21} = \frac{1}{T_2} \int_0^{T_2} n_2 d\tau, \quad T_2 = T \frac{\varphi - \beta - 360}{360}; \quad (12)$$

$$\bar{n}_{2n} = \frac{1}{T_3} \int_0^{T_3} n_2 d\tau, \quad T_3 = T \frac{360 - \varphi}{360} \quad (13)$$

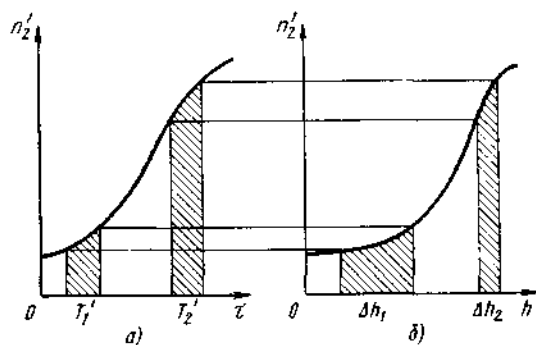


Рис. 5 Пример графического расчета распределения состава по толщине покрытия, полученного на вращающихся подложках

а — кривая фракционирования бинарного сплава; б — распределение состава по толщине покрытия при полном испарении конечной навески

За полный цикл τ_0 испарения навески на подложке формируется многослойное покрытие (рис. 4). Распределение компонентов по толщине покрытия определяется выражением (4). В общем случае ход кривых $n_2 = f(\tau)$ и $n_2 = \varphi(h)$ неодинаков, однако знаки производных dn_2/dt и dn_2/dh по всей области определения τ и h совпадают.

Рассмотрим два случая — скорости испарения компонентов близки и скорости испарения компонентов резко различаются. В первом случае ($v_1 \approx v_2$) средняя скорость конденсации сплава в течение всего цикла испарения τ_0 есть величина постоянная. Это определяет равенство суммарных толщин покрытий, сформированных за n или за $n+1$ периодов металлизации. Значения $n_{2i}(n_{2k})$ для различных слоев мало различаются, и усредненный состав покрытия с учетом формул (10)–(13) можно оценить по формулам

$$\bar{n}_2 = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n \bar{n}_{2i}; \quad \bar{n}_2 = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} \bar{n}_{2k} + \frac{\bar{n}_{21} + \bar{n}_{2n}}{2}. \quad (14)$$

При этом суммарная толщина многослойной композиции для произвольной точки составит h/n (в относительных единицах). Приведенную схему расчетов можно использовать при анализе систем со слабо выраженным фракционированием (Ag—Cu, Cu—Sn, Au—Ni и др.).

Во втором случае (когда $v_1 \neq v_2$) суммарная скорость испарения сплава определяется составом испаряемого вещества в произвольный момент времени τ и заметно меняется в процессе испарения навески. Вследствие этого, при постоянной частоте вращения барабана и фиксированной длине зоны напыления в различных точках на поверхности подложки конденсируется разное количество вещества. Толщины слоев многослойной композиции резко различаются и определяются конкретным периодом металлизации. Аналитически определить толщины слоев покрытия и средний состав многослойной композиции довольно сложно. Решение задачи существенно упрощается при использовании графической интерпретации кинетики фракционирования и распределения состава по толщине покрытия. В качестве примера рассмотрим два последовательных

периода металлизации произвольной точки T_1 и T_2 (рис. 5). Отложив на кривой фракционирования значения концентрации, соответствующие началу и концу периода металлизации, и перенеся их на кривую распределения состава по толщине, получим соответствующие значения толщины слоев. После определения массы компонентов в слоях Δh_1 и Δh_2 нетрудно оценить средний состав многослойной композиции.

Приведенную методику можно успешно применять к решению задач подобного типа в случаях, когда толщина формирующегося покрытия достаточно мала и экспериментальное определение состава как многослойной композиции, так и отдельных слоев затруднено.

3. АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В РАСПЛАВАХ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

В случаях, когда модель идеального раствора не удовлетворяет необходимой точности расчетов фракционирования и распределения состава по толщине покрытия, обязательно определение термодинамической активности компонентов.

Данных об активности компонентов в двойных системах в литературе сравнительно мало. В работе [4] приведены сведения об активности цинка в медно-цинковых сплавах. При концентрации цинка более 80% коэффициент активности равен единице и система хорошо подчиняется закону Рауля. В области малых концентраций отмечено отрицательное отклонение от закона Рауля. Причины отклонения от закона Рауля рассмотрены в работе [22].

О. С. Серебрянникова определила значения коэффициента активности в расплаве Cu—Al. Результаты ее исследований в сопоставлении с данными Т. Уайлдера приведены на рис. 6. Повышенная активность меди в сплавах, содержащих более 10% Al

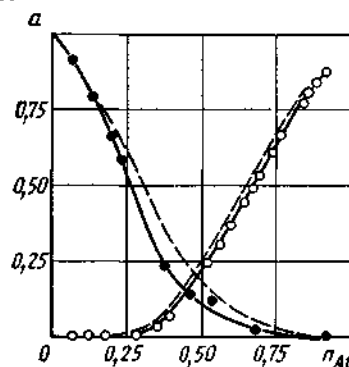


Рис. 6 Зависимость активности меди и алюминия в сплавах Cu—Al при температуре 1100°C от массовой доли алюминия по данным О. С. Серебрянниковой (сплошные линии) и Т. Уайлдера (штриховые линии)

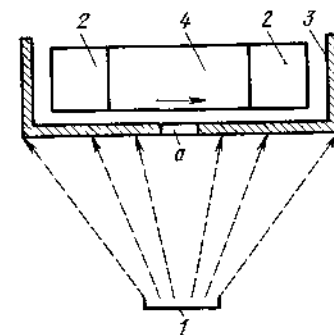


Рис. 7. Схема устройства для исследования фракционирования сплавов

(по массе), по сравнению с данными Т. Уайлдера О. С. Серебряникова объясняет взаимодействием части алюминия с материалом испарителя с образованием тугоплавких соединений и уменьшением концентрации алюминия в расплаве. Данные об активности алюминия в сплавах $\text{Cu}-\text{Al}$ использованы при расчете стационарного режима испарения в процессе нанесения покрытий на полосу непрерывным или полунепрерывным методом металлизации.

Авторы работы [7] определили коэффициент активности несколько иным методом. Для двойных систем справедливы соотношения

$$f_1/f_2 = m_{20}k'_{20}p_{20}^{0,5}/(m_{10}k'_{10}p_{10}^{0,5}) \quad (15)$$

$$f_1 = [\mu_2 m_{10} + \mu_1 m_{20} (n_{10}/n_{20}) m_{20}/m_{10}] / (kp_1^0 (\mu_1/(t + 273))^{0,5} S t) \quad (16)$$

где n_{10} и n_{20} — массовая доля компонентов в покрытии в момент $t=0$, %; S — площадь поверхности испарения.

Методика, предложенная в работе [7], и соотношения (15), (16) позволяют определить f опытным путем. Эксперимент, проведенный на сплаве $\text{Fe}-\text{Cr}$ при температуре испарения 1600°C , показал, что $f_{\text{Fe}}/f_{\text{Cr}} = \text{const} = 1,05$ и $f_{\text{Fe}} = 0,89$ при $S/m_{10} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{кг}$. Близость значений f_{Cr} и f_{Fe} к единице свидетельствует о том, что сплав по характеру испарения приближается к идеальным растворам.

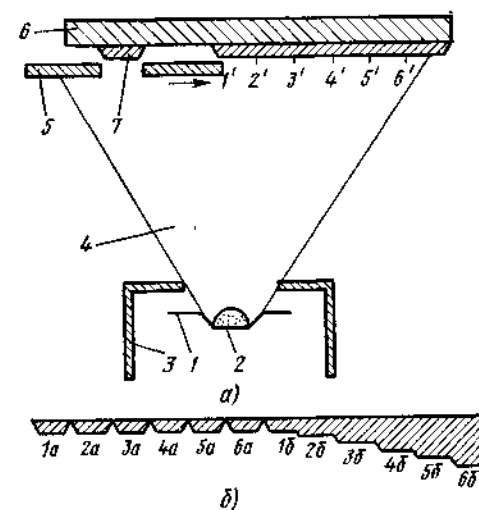
Существующие методы экспериментального исследования фракционирования основаны на одном принципе — сопоставлении данных о составе конденсата и расплава на различных стадиях испарения навески. Конструктивно эту задачу решают различными способами. Рассмотрим некоторые из них.

В. А. Россинский с сотрудниками изучал кинетику фракционирования сплавов $\text{Si}-\text{Cr}-\text{Al}-\text{W}$ и $\text{Si}-\text{Cr}-\text{W}$ с использованием устройства, схема которого дана на рис. 7. Пары вещества из испарителя 1 попадали на движущуюся фторопластовую ленту 4 (направление движения показано стрелкой) через щель а в экране 3. Лентопротажное устройство, включающее барабаны 2, включали в момент подачи тока на испаритель. После достижения рабочего режима испаритель выдерживали при постоянном токе в течение 30 с. За это время происходило полное испарение навески; таким образом, каждому участку длины пленки (фильмограммы) с зафиксированным процессом испарения соответствовал определенный период процесса испарения. Далее с единицы длины пленки, соответствующей интервалу испарения в 1 с, снимали конденсат и подвергали спектральному анализу. Чувствительность метода обеспечивала определение состава с точностью до 0,1 %.

Под руководством М. Белоуса (Киев, КПИ) разработан другой способ разделения процесса испарения конечной навески (рис. 8). В одном напылительном цикле получали два вида образцов для исследования — серии 1а—6а и серии 1б—6б. Образцы первого вида соответствовали отдельным стадиям испарения при положении экрана 1'—6'; их свойства определялись составом пленки в конкретный момент процесса испарения. Образ-

Рис. 8. Схема разделения процесса полного испарения конечной навески на стадии (стрелкой указано направление движения экрана):

а — первая стадия напыления; б — сечение пленки, напыленной за шесть стадий; 1'—6' — точки положения экрана на различных стадиях испарения навески; 1 — испаритель; 2 — навеска; 3 — экран; 4 — паровая фаза; 5 — экран со щелью; 6 — подложка; 7 — напыленная пленка



цы серий 1б—6б и 1а—6а различались, так как каждый из образцов представлял собой пленку, нанесенную за время от момента начала напыления до окончания соответствующей стадии. Например, толщина образца серии 4б равна сумме толщин образцов серий 1а—4а, а состав его поверхностного слоя соответствует составу образца серии 4а. Структура и свойства пленок серий 1б, 1а—6а при прочих равных условиях определялись преимущественно составом конденсатов, а пленок серий 2б—6б — еще и толщиной. Эту методику можно использовать при исследовании как кинетики фракционирования конечных навесок, так и влияния состава конденсатов на их структуру, электрические, магнитные и другие свойства. В частности, М. В. Белоус использовал рассмотренную методику при изучении структуры и электрических свойств пленок, полученных испарением конечных навесок сплавов на основе меди.

Методика исследования фракционирования, аналогичная описанной, использована авторами при изучении фракционирования сплава $\text{Pb}-\text{Sn}$. Схема разработанного авторами устройства приведена на рис. 9. По окружности диска 1 в специальных ячейках расположены подложки из ситалла размерами $2 \times 3 \text{ см}^2$. Специальный привод 9, конические зубчатые колеса 3 и шток 4 обеспечивают дискретное вращение диска вокруг оси А—А. Между подложкой и испарителем 6 на расстоянии 3 мм от диска расположен экран 2 со щелью а (размеры щели $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$). Привод 9 обеспечивает выдержку

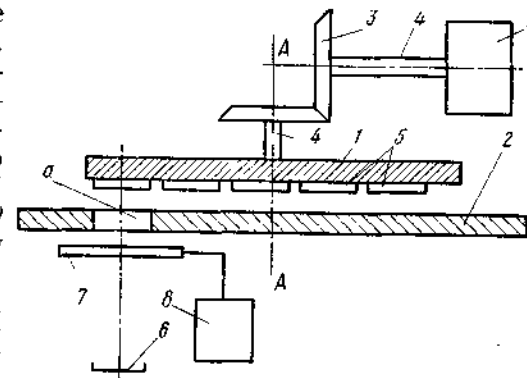


Рис. 9. Схема устройства для исследования кинетики фракционирования сплавов при испарении конечных навесок

каждого образца δ над щелью в течение 5—15 с и смену образцов в зоне напыления за 0,2—0,4 с.

В испаритель помещали навеску сплава Pb—Sn определенной массы. В момент, когда температура в испарителе достигала температуры интенсивного испарения, заслонка 7 от привода 8 открывала щель a , и происходило нанесение покрытия. Каждый образец выдерживался над щелью 10—15 с и затем удалялся из зоны напыления. На его место автоматически помещался второй образец, затем третий и т. д. Продолжительность процесса 60—130 с (в зависимости от массы навески и ее состава). Полученные серии образцов позволяли исследовать кинетику фракционирования при полном испарении навески из одного тигля. Состав конденсата можно определять любыми известными методами. В частности, при исследовании кинетики фракционирования сплава Pb—Sn авторы использовали метод количественного рентгеновского фазового анализа.

Рассмотренные методы исследования фракционирования сплавов предусматривают проведение однократного испарения конечной навески с фиксацией состава конденсата в последовательные промежутки времени. При изучении активности компонентов применяют более сложные методики. Так, О. С. Серебрянникова предлагает следующее. Готовят n одинаковых по массе навесок бинарных систем фиксированного состава. Затем, используя n независимых испарителей, испаряют сплавы и осаждают пленки. Последнюю операцию проводят от момента начала испарения до заданного момента τ_i . В этот момент с помощью специального устройства мгновенно прекращают доступ паров на подложку с одновременным выключением испарителя. Опыты проводят с использованием n одинаковых сплавов для различных моментов τ_i . Затем для каждой пары конденсат—остаток сплава проводят анализ поверхностных слоев в тигле и в пленке. По известным методикам нетрудно построить кривые фракционирования сплава, а также рассчитать активность компонентов.

4. СТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ ИСПАРЕНИЯ СПЛАВОВ И МЕТОД ВЗРЫВНОГО ИСПАРЕНИЯ

Возможности метода испарения конечных навесок ограничены. На практике его наиболее широко применяют для получения тонких пленок в электронной технике (см. гл. 6 и 7), а также в лабораторных исследованиях. Для промышленного использования при нанесении многокомпонентных покрытий заданного состава разработан и успешно осваивается метод испарения сплавов в стационарном режиме.

Анализ работ советских и зарубежных исследователей показывает, что при теоретической постановке задачи есть два принципиально различающихся подхода. Задачу испарения сплавов в стационарном режиме одни исследователи решают по принципу бездиффузионного механизма массопереноса компонентов в испа-

рителе, другие — по принципу диффузионного массопереноса. Соответственно различают не только начальные и граничные условия, но и математический подход к решению задач.

Теоретические основы получения многокомпонентных покрытий в стационарном режиме при бездиффузионном механизме массопереноса разработаны Е. Дейлом, Д. Фостером и В. Пфайфером, кинетика и термодинамика процесса испарения бинарных сплавов в стационарном режиме проанализированы в работах Т. Сантала и К. Адамса. В отечественной литературе сведения о стационарном испарении сплавов обобщены и проанализированы в работах [22, 23]. Основные расчетные формулы, предложенные Д. Фостером и В. Пфайфером, позволяют решать три варианта задач испарения покрытий в стационарном режиме.

1. Скорость подачи сплава в тигель и температура испарения постоянны во времени. Начальный состав сплава соответствует требуемому составу покрытия.

2. Температуру в переходном режиме (промежуток времени от начала испарения до установления стационарного состояния) регулируют таким образом, чтобы общая скорость испарения сплава была постоянной; скорости испарения отдельных компонентов при этом могут изменяться.

3. Скорость подачи материала в испаритель изменяется в переходном режиме таким образом, что при постоянной температуре испарения объем сплава в испарителе постоянный.

Особенности каждой методики расчета, сложности практического использования и границы применимости детально проанализированы в работе [22].

Для практического осуществления метода большое значение имеет исследование переходного режима, в частности определение его продолжительности и изыскание возможных путей ее уменьшения. В переходном режиме могут изменяться состав конденсата, состав сплава в тигле, скорости испарения и подачи компонентов, температура испарения и объем расплава в тигле [31].

Расчеты для сплава с 80 % Ni и 20 % Cr показали, что стационарное состояние, которому соответствует содержание Cr в покрытии 37 %, достигается за 48 мин. Для некоторых бинарных систем расчетное время достижения стационарного состояния составляет несколько часов, что неприемлемо для технологических процессов. Эффективные методы сокращения времени переходного режима — правильный выбор начальной концентрации в испарителе, повышение температуры и площади испарения, уменьшение объема испарителя.

Методику расчета стационарного режима испарения можно распространить на системы с несколькими компонентами, если не образуются интерметаллические соединения, приводящие к отклонению от закона Рауля. Постановка задачи об испарении многокомпонентной системы достаточно сложна. Некоторые методические приемы решения подобных задач для испарителей непрерывного действия приведены в работах В. Ф. Урьяша. Стационар-

ное состояние зависит от геометрии поверхности испарения, соотношения скоростей испарения и подачи в расплав одного из компонентов (как правило, легирующего). Для обеспечения режима стационарного испарения необходимо использовать тигель с изменяющейся площадью поверхности испарения (расширяющийся сверху конусный тигель). Стационарный режим устанавливается также в случае, когда скорость подачи легирующего компонента в расплав меньше скорости испарения с поверхности расплава. В противном случае неограниченно возрастает доля примеси в расплаве, вследствие чего, начиная с некоторого момента, систему необходимо рассматривать как сплав.

Решение задачи испарения сплава в стационарном режиме по бездиффузионному механизму массопереноса компонентов, предложенное Г. Ф. Бадиленко, сходно с решением Е. Дэйла. Интересен вывод формулы для расчета времени переходного режима. В качестве критерия оценки выхода режима испарения на стационарный предложен не заданная концентрация, как это сделано Д. Фостером и В. Пфайфером, а допустимое относительное отклонение Δ состава конденсата от заданного. Окончательно формула имеет вид

$$\tau = \tau_0 \frac{\ln(\Delta - c_0) - \ln(n'_0 - c_0)}{\ln(n' - c_0) - \ln(n'_0 - c_0)}; \quad (17)$$

здесь c_0 — исходная массовая доля одного из компонентов в расплаве; n'_0 — массовая доля того же компонента в конденсате при $\tau = 0$; n' — массовая доля компонента в конденсате при $\tau = \tau_0$.

Опытная проверка расчетов, предложенная Г. Ф. Бадиленко, на системе Fe—Сг показала соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Расчетные формулы, анализ которых дан в работе [22], охватывают все возможные варианты процесса стационарного испарения сплавов в вакууме при реализации бездиффузионного механизма массопереноса компонентов в испарителе. С их помощью можно анализировать основные характеристики процесса: скорость испарения компонентов и сплава в целом, скорость догрузки испарителей, продолжительность переходного режима и др.

Механизм бездиффузионного массопереноса реализуется на практике в случаях, когда теплоту подводят в нижнюю часть тигля и температура испарения достаточно высока (выше температуры испарения каждого компонента). В этом случае происходит конвективное перемешивание расплава в тигле и, таким образом, реализуются условия для бездиффузионного механизма массопереноса. При подводе теплоты сверху (например, при электронно-лучевом испарении) режим конвективного перемешивания расплава весьма проблематичен, особенно при испарении из водоохлаждаемых тиглей. Маловероятен такой режим и при испарении из глубоких тиглей. В этих случаях при анализе закономерностей испарения в стационарном режиме целесообразно пользоваться

физическими моделями, основанными на диффузионных механизмах массопереноса. Есть несколько теоретических подходов к решению задач подобного типа.

Один из вариантов решения задач предполагает [5], что оба компонента являются летучими и имеют соизмеримые концентрации. Постановка задачи базируется на предположении, что перенос вещества к поверхности испарения осуществляется за счет диффузии и граница испарения перемещается в глубь расплава. Математическая запись поставленной в работе [5] задачи при условии выполнения закона Рауля имеет вид

$$\partial n / \partial \tau = D \partial^2 n / \partial x^2; \quad l(\tau) \leq x < \infty; \quad (18)$$

$$(\partial n / \partial x)_{n\tau} = [(\beta_1 - \beta_2) D] n(l, \tau) - n(l, \tau) \quad (19)$$

при граничных и начальных условиях

$$n(x, 0) = n(\infty, \tau) = n_0; \quad l(0) = 0; \quad (20)$$

$$dl/d\tau = \beta_2 + (\beta_1 - \beta_2) n(l, \tau); \quad (21)$$

здесь n — молярная доля одного из компонентов; D — коэффициент диффузии; $l(\tau)$ — координата поверхности испарения в момент времени τ ; β_1 и β_2 — термодинамические параметры испарения [5].

В общем виде решение задачи довольно сложно; для двух предельных случаев можно дать качественный анализ конечного результата. В первом случае $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ (одинаковая летучесть компонентов). Из решения системы уравнений следует, что скорость движения границы испарения в глубь расплава и концентрации компонентов в расплаве постоянны. Этот вывод справедлив и для испарения объема конечной глубины H . Полное время испарения всей навески $\tau_0 = H/\beta$. Во втором предельном случае $D \rightarrow 0$ (скорость внутреннего массопереноса пренебрежимо мала). Тогда

$$n(x, \tau) \equiv n_0; \quad dl/d\tau = \beta_2 - (\beta_1 - \beta_2) n_0 = \text{const}; \quad l(\tau) = [\beta_2 - (\beta_1 - \beta_2) n_0] \tau. \quad (22)$$

Полное время испарения навески вещества из тигля глубиной H составит $\tau_1 = H/[\beta_2 - (\beta_1 - \beta_2) n_0]$. При этом соотношение концентраций компонентов, испаряющихся с поверхности в любой момент времени, не меняется и равно начальному.

При произвольных $\beta_1 \neq \beta_2$ и $D \neq 0$ также устанавливается режим стационарного испарения, при котором скорость движения поверхности испарения и массовые скорости испарения компонентов постоянны. Существование режима стационарного испарения объясняется тем, что преимущественное испарение легколетучего компонента приводит к возрастанию градиента его концентрации в объеме расплава.

Предложенный в работе [5] подход к расчету режимов стационарного испарения, по мнению авторов, довольно прост и убедителен: по довольно несложной методике можно оценить параметры испарения и выбрать оптимальные размеры испарителя

для максимально возможного уменьшения времени переходного режима.

Г. Ф. Долидзе и Д. В. Якашвили также рассмотрели задачу стационарного режима испарения сплавов из тиглей с достаточно большим отношением H/d (H и d — глубина и диаметр тигля).

Расчетные формулы

$$c_x = c_0 + (c_S - c_0) \exp(-Rx/D); \quad (23)$$

$$c_\tau = c_S + (c_0 - c_S) \exp(-\alpha\tau) \quad (24)$$

описывают соответственно распределение концентрации легирующего компонента по глубине испарителя (c_x) и изменение во времени концентрации этого компонента (c_τ) на поверхности расплава в процессе установления переходного режима: функция $c_\tau = f(\tau)$ справедлива для стационарного состояния. Здесь c_0 и c_S — концентрации легирующего компонента соответственно при $\tau=0$ и в стационарном режиме; c_S , R и α определены через термодинамические и физические параметры испарения составляющих сплава.

Продолжительность переходного режима

$$\tau_S = -\frac{1}{\alpha} \ln \frac{k-1}{c_0-c_S} c_S, \quad (25)$$

где $k > 1$ — параметр, определяющий допустимое превышение концентрации по сравнению с c_S , при котором обеспечивается практически равновесное испарение (по мнению авторов этой методики расчета, режим чисто стационарного испарения теоретически недостижим).

Мы считаем, что этот метод расчета можно использовать только для приближенной оценки реального характера испарения сплава, так как, во-первых, в расчетах предполагают аддитивность плотностей сплава и компонентов, а во-вторых, не учитывают активность компонентов в расплаве (как и в работе [5]). Последнее обстоятельство при данном механизме массопереноса может играть существенную роль, особенно в переходном режиме.

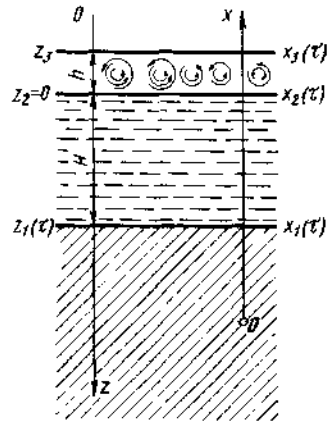


Рис. 10. Модель испарения сплава в стационарном режиме по двум механизмам массопереноса [19]: $x_1(t)$, z_1 — координаты фазовой поверхности пар — жидкость; $x_2(t)$, z_2 — координаты границы между областями бездиффузионного и диффузионного механизмов массопереноса; $x_1(t)$, $z_1(t)$ — координаты поверхности раздела жидкость — твердое тело соответственно в неподвижной и подвижной системах координат; h — толщина слоя бездиффузионного массопереноса; H — толщина слоя диффузионного массопереноса; $z=x-\omega_S t$ — подвижная система координат (ω_S — скорость движения границы пар — жидкость в стационарном режиме)

Несколько иной подход к анализу процесса стационарного испарения сплавов предложил В. Ю. Пчелкин [19]. Теоретический анализ основан на принципе одновременной реализации бездиффузионного и диффузионного механизмов массопереноса компонентов. Экспериментальные данные некоторых авторов (Л. С. Палатника и др.) подтверждают достоверность такого механизма при определенных условиях испарения. На практике такая модель реализуется при подводе теплоты сверху к испаряемому материалу, помещенному в водоохлаждаемый глубокий тигель (вариант испарения электронно-лучевой пушкой). Рассматривают одномерный процесс испарения однородного цилиндрического бруска сплава (рис. 10). Один конец бруска расплавлен, и жидкая фаза в нем по мере испарения вещества опускается. Система координат Ox неподвижна и связана жестко с твердым телом, система Oz связана с границей раздела диффузионной и бездиффузионной областей массопереноса.

Опуская несложные, но довольно громоздкие математические преобразования, отметим наиболее важные выводы, вытекающие из решения поставленной в работе [19] задачи. При отсутствии в расплаве внутренних источников или стоков и при произвольной зависимости $D(c_k)$ (c_k — концентрация k -го компонента) значения $c_k(z)$ в слое $z_2 \leq z \leq z_1$ меняются монотонно, достигая минимума или максимума на границе слоев. Второй важный в практическом отношении вывод: если число компонентов в расплаве $k \geq 3$, то в переходном режиме потоки компонентов с промежуточными по величине скоростями испарения могут менять направление.

Предложенный в работе [19] подход к анализу режима стационарного испарения, на наш взгляд, наиболее совершенен из всех рассмотренных ранее, поскольку наиболее близок к реальной модели испарения при подводе теплоты сверху. Вместе с тем практическое использование математического аппарата [19] вызывает определенные трудности из-за отсутствия численных значений многих параметров, в частности коэффициентов активности компонентов в сложных расплавах, концентрационной зависимости коэффициентов диффузии $D(c_k)$ и др. В связи с этим для приближенной оценки характера испарения многокомпонентных систем следует использовать более простые модели (например, Е. Дэйла и Г. Цинсмейстера).

Метод стационарного испарения имеет и нерешенные проблемы. В теоретическом плане задача решена только для бинарных систем в предположении справедливости закона Рауля. Решение задачи в общем виде отсутствует; имеются лишь отдельные попытки обобщить один из типов стационарного испарения на n компонентов (работы Е. Дэйла, В. Ю. Пчелкина). На практике можно выделить две основные задачи, от успешного решения которых зависит широкое использование метода в промышленности. Первая задача — создание длительно действующих испаряющих систем, средств контроля и регулирования стабильности режима испарения; вторая — стабилизация температурного режима нанесения покрытия в установках непрерывного или полунепрерывного

действия и техническое решение охлаждения вакуумных камер. Судя по литературным данным, в настоящее время этим задачам внимания практически не уделяют. Некоторые конкретные примеры применения метода стационарного испарения приведены в п. 5 данной главы.

Взрывное испарение [22] представляет собой разновидность метода стационарного испарения и заключается в том, что частицы мелко раздробленного сплава или смеси компонентов равномерно или небольшими порциями подаются в испаритель, разогретый до температуры, заведомо превышающей температуру испарения труднолетучего компонента сплава. При попадании частиц на испаритель происходит мгновенное («взрывное») испарение вещества, благодаря чему состав пара над испарителем и, следовательно, состав конденсата идентичны составу подаваемого материала независимо от соотношения давлений насыщенных паров компонентов.

Метод достаточно прост, однако для его успешного использования необходимо решить ряд технологических задач: во-первых, при реализации дискретного испарения особенно тщательно должна быть подобрана температура испарителя; во-вторых, для обеспечения постоянной и равномерной скорости испарения должна быть обеспечена надежная и равномерная подача порошка, а его потери сведены к минимуму. Последнее особенно важно при испарении смеси порошков и является основной причиной, ограничивающей длительное испарение порошков с высокой температурой испарения (сплавы на основе меди, стали и др.).

Другая отрицательная сторона метода —

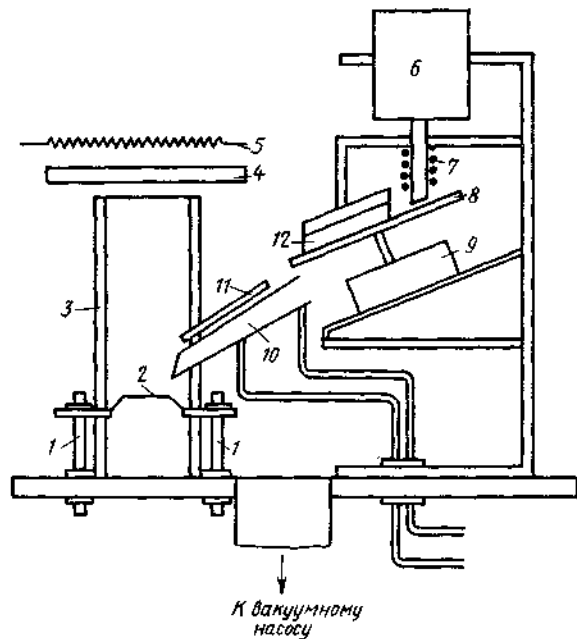


Рис. 11. Схема устройства для нанесения покрытий методом взрывного испарения:

1 — тоководы; 2 — испаритель; 3 — кварцевый экран; 4 — подложка; 5 — нагреватель подложки; 6 — бункер; 7 — печь для обезгаживания порошка; 8 — диск; 9 — привод; 10 — лоток; 11 — экран; 12 — скребок

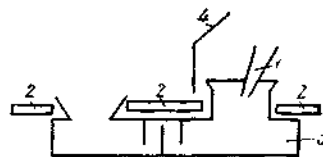


Рис. 12. Схема устройства для взрывного испарения с модифицированным тиглем: 1 — лоток; 2 — охлаждаемый экран; 3 — тигель; 4 — экран

спекание порошка, происходящее в основном при движении частиц по лотку вследствие разогрева последнего. Для предотвращения разогрева лотка, расположенного в непосредственной близости от испарителя, в ряде устройств предусмотрено принудительное охлаждение лотка проточной водой и его экранирование от поверхности испарения. При практической реализации метода необходимо выбирать для каждого испаряемого материала или смеси материалов оптимальные температуру испарителя, размеры и форму частиц, скорость их подачи в испаритель. Если эти параметры выбраны правильно, то качество получаемых пленок будет довольно высоким.

Конструкция устройства для дискретного испарения зависит от способа подачи порошка в испаритель (винт, вибратор, «бесконечная» движущаяся лента), но во всех случаях необходимо обеспечить условия, при которых скорость подачи частиц сплава равна скорости его испарения. Устройства с непрерывной подачей обеспечивают равномерный и непрерывный поток порошка, вибрационные устройства позволяют создать дискретный поток, приближая процесс испарения к мгновенному.

Привод устройства для дискретного испарения должен обеспечить непрерывное и одновременное вибрационное движение. Последнее предотвращает спекание порошка. Таким требованиям соответствует привод устройства, показанного на рис. 11. Он размещен в вакуумной камере и выполнен на базе шагового двигателя. Частоту вращения полированного диска 8 можно изменять регулированием емкости конденсатора, подключенного параллельно обмотке катушки реле. Порошок из бункера 6 поступает на поверхность вращающегося диска 8 и молибденовым скребком 12 направляется в лоток 10 и далее в испаритель 2. Скорость подачи порошка можно менять регулированием зазора между диском и бункером. Лоток снабжен экраном 11. Для охлаждения лотка в камеру подается вода через специальный ввод.

Таблица 1. Характеристики метода испарения для получения пленок из сплавов

Материал	Механизм подачи	Температура, °C (материал испарителя)	$v_{\text{исп}}^*$, мм/с	Размер частиц порошка, мкм
As — Ga	Вибратор	1450 (Ta)	0,2—3,0	100—200
Fe — Ni	Винт, диск	1930 (W)	0,5	150—200
Fe — Ni	Вибратор	2000 (Ta)	0,5	200—325
InSb — In ₂ Te ₃ (Ga _x It-x)As		1600 (Ta)	0,4*	200
Cu — Zn	Лента	—	—	—
BaTiO ₃	—	2100 (W, Re, Ir)	1,0—2,5	100—200

* $v_{\text{исп}}$ — скорость испарения.

Для получения пара, свободного от крупных частиц, используют испарители сложной конструкции (рис. 12). Такой испаритель позволяет регулировать температуру испарения в более широких пределах, так как конструкция исключает выброс частиц из испарителя в зону напыления. Метод позволяет получать очень однородные по толщине и составу покрытия, причем характеристики испарителя позволяют отнести его к точечным источникам согласно классификации Л. Холлэнда [29]. На 90 % площади поверхности конденсации отклонение толщины пленки не превышает 3 %. В табл. 1 приведены основные литературные данные о материалах, испаряемых этим методом.

Нами опробовано взрывное испарение латуней с использованием описанного выше устройства (см. рис. 11). Установлено, что стабильность режима испарения зависит от размеров, формы и массы частиц. При повышении температуры испарения с 1100 до 2000 °С потери частиц порошка размером 200 мкм возрастали с 30 до 100 %. При снижении температуры испарителя неиспарившийся материал накапливался в испарителе, что нарушало стабильность режима и состав покрытия.

Недостатки метода взрывного испарения удалось устранить следующим образом. В испаритель, содержащий медь при температуре испарения, с помощью того же устройства вводили чистый цинковый порошок. Часть порошка при попадании на испаритель отскакивала, не испарившись; потери составили 2—3 % для данной конструкции испарителя. Подбором скорости испарения меди и подачи цинкового порошка получали покрытия в широком диапазоне составов.

Усовершенствованный метод взрывного испарения позволил избежать необходимости приготовления порошка с однородными по размерам частицами, практически устранил фракционирование. Наряду с другими методами он был использован при изучении свойств медно-цинковых конденсатов и покрытий (см. гл. 3).

Метод взрывного испарения можно считать одним из наиболее перспективных при получении пленок сложного состава. Он позволяет по-новому подойти к проблеме изучения сложных фазовых диаграмм. При этом испаряют смесь порошков выбранных соединений для получения пара требуемого состава. Конденсацию проводят на подложки, нагретые до высокой температуры (но не выше температуры реиспарения компонентов или разложения соединений), чтобы обеспечить нужную поверхностную подвижность атомов. Таким образом получают пленки наиболее стабильной фазы или комбинации фаз, причем фазовое равновесие устанавливается мгновенно.

5. ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ПРЯМЫМ ИСПАРЕНИЕМ СПЛАВОВ В ВАКУУМЕ

На практике вакуумные покрытия из сплавов получают на том же оборудовании с использованием тех же технологических

Таблица 2. Технические характеристики вакуумных установок для получения покрытий из сплавов

Тип установки	Испарительное устройство	Расчетная производительность, м ² /ч, не менее	Мощность, кВт	Масса установки, кг
УВМ-66	Многожильные спирали из вольфрама или «лодочки» из молибдена	8,2	20	2200
УВ-71	Многожильные жгуты из вольфрама	20,0	40	5550
УВ-59	Односекционный индуктор с графитовыми тиглями	3000	228	33 000
УВ-67	То же	1000	262	33 000

Примечание Для установок указанных типов рабочее давление не более $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па.

приемов, что и при получении покрытий из чистых металлов. Технология получения покрытий методом испарения и конденсации в вакууме подробно описана в работах [1, 2, 3, 13].

Прямое испарение сплавов в вакууме проводят с использованием резистивного, индукционного и электронно-лучевого методов нагрева материала. Первые два способа распространены при испарении конечных навесок сплавов. С точки зрения конструктивного решения наиболее простой способ нагрева сплава — резистивный нагрев лодочки или спирали из тугоплавкого материала под действием электрического тока. Другой тип испарителей — тигли с косвенным подогревом. При испарении небольших порций вещества с хорошей смачиваемостью с материалом испарителя используют V- и W-образные, а также спиральные вольфрамовые испарители. При испарении материалов с плохой смачиваемостью используют лодочки из листового молибдена или тантала. Лодочки имеют углубления, исключаящие шунтирование испарителя расплавом. Большие количества материала испаряют в тиглях, нагреваемых проходящим током, электронным лучом или индукционным способом [4, 29]. Для получения вакуумных покрытий из сплавов методом испарения конечных навесок можно использовать вакуумные установки. Основные характеристики некоторых установок, выпускаемых отечественной промышленностью, приведены в табл. 2.

Технология испарения сплавов в стационарном режиме предусматривает пополнение расплава новыми порциями испаряемого материала или смеси компонентов. Источником нагрева обычно служат электронные пушки. Материалы подают в испаритель двумя способами: догрузкой сплава определенного состава по мере испарения исходного материала или пополнением ванны расплава испаряемым материалом (например, в виде стержня через охлаждаемую манжету). Первый способ успешно применен в ОТИПП для получения железохромовых покрытий (см. гл. 4).

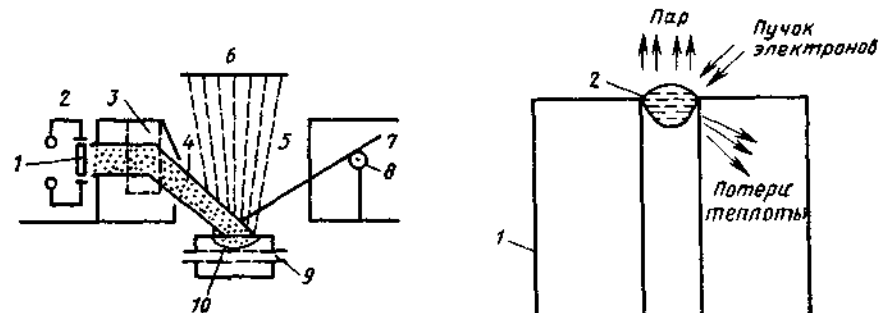


Рис. 13. Схема электронно-лучевого испарителя:

1 — катодная головка; 2 — ускоряющий анод; 3 — отклоняющий электромагнит; 4 — электронный пучок; 5 — поток пара; 6 — подложка; 7 — догружаемый материал; 8 — механизм подачи; 9 — охлаждаемый тигель; 10 — испаряемый материал

Схема электронно-лучевого испарителя приведена на рис. 13.

При получении вакуумных железохромистых покрытий исходными материалами были коррозионно-стойкая сталь и промышленный феррохром. Для подпитки использовали проволоку из коррозионно-стойкой стали с различным содержанием компонентов. Регулируя состав основного и подпитывающего материалов и скорость подачи проволоки, удалось исключить неравномерность распределения состава по толщине. Испаритель, аналогичный описанному, входит в состав промышленной установки периодического действия У-234А, разработанный в Институте электросварки им. Е. О. Патна.

Испарение сплавов в стационарном режиме описано также в работах К. Уэна. Испарение коррозионно-стойкой стали проводили с помощью электронно-лучевой пушки с отклонением луча на 270° . Для подпитки тигля использовали проволоку той же стали диаметром 0,7 мм со скоростью подачи 0,42 мм/мин. Догрузку испарителя выполняли после напыления покрытия толщиной 50 мкм (время достижения стационарного состояния 50 мин).

Для обеспечения стационарного режима испарения можно состав металлического расплава контролировать и регулировать масс-спектрометром; кроме того, необходим постоянный контроль компонентного состава паровой фазы. Специальное устройство сравнивает содержание одного из компонентов в паровой фазе с известной эталонной величиной. В зависимости от разности сигналов, поступающих на устройство от масс-спектрометра и эталона, над тиглем автоматически устанавливается дополнительный испаритель заданного состава.

Типичная схема подпитывающей системы показана на рис. 14. Цилиндрический стержень 3 вводят в отверстие в медном водоохлаждаемом тигле 1. Преимущество такого испарителя — возмож-

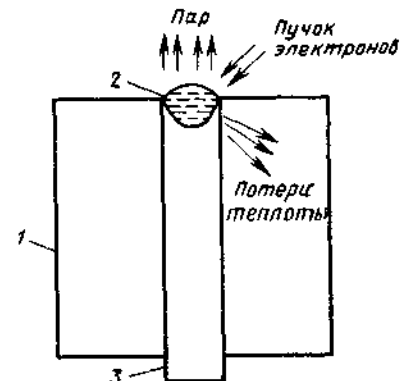
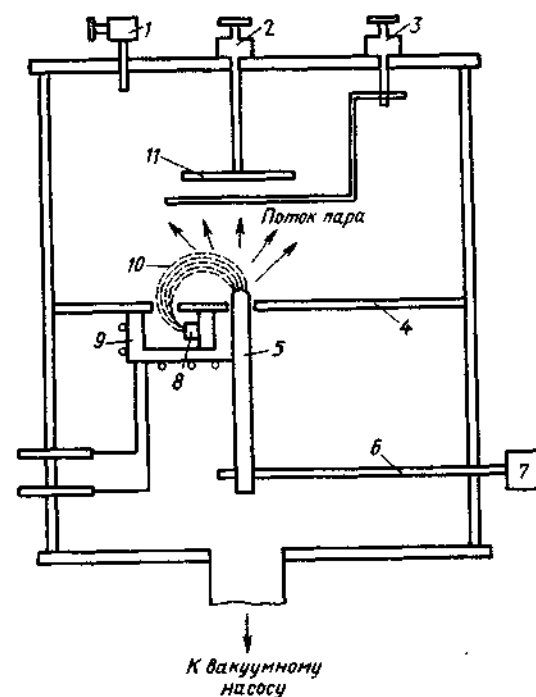


Рис. 14. Схема электронно-лучевого испарителя с подачей стержня:

1 — медный охлаждаемый тигель; 2 — расплав; 3 — цилиндрический стержень

Рис. 15. Принципиальная схема установки для стационарного испарения.

1 — нагреватель; 2 — держатель подложки; 3 — заслонка; 4 — перегородка; 5 — испаряемый материал; 6 — механизм подачи стержня; 7 — электропривод; 8 — катод пушки; 9 — отклоняющая и фокусирующая системы; 10 — электронный луч; 11 — подложка



ность получения покрытий практически из любых сплавов, недостаток — низкая экономичность, так как значительная часть энергии, подводимой к металлу электронным лучом, затрачивается на нагрев воды.

В вакуумной установке для получения сплавов в стационарном режиме (рис. 15) зона нанесения и катод электронно-лучевой пушки разделены перегородкой (система так называемой дифференцированной откачки). Эта конструкция позволяет поддерживать высокий вакуум в нижней части камеры даже при интенсивных режимах испарения материала. На установке подобного типа К. Уэн с сотрудниками получал вакуумные и ионные покрытия из коррозионно-стойкой стали и сплава Fe—

Таблица 3. Химический состав испаряемого сплава и покрытия (данные К. Уэна)

Материал	Cr	Ni	Mn	Si	P	Al	Y	Fe
Коррозионно-стойкая сталь 304:	20,0	8,5	0,75	0,62	0,04	—	—	Остальное
покрытие	17,6	7,5	0,44	0,03	0,005	—	—	»
Коррозионно-стойкая сталь 310:	25,8	19,8	1,8	—	—	—	—	52,6
Сплав Fe—Cr—Al—Y:	25,1	14,6	2,2	—	—	—	—	57,0
исходный	27,6	—	—	—	—	6,8	1,95	Остальное
покрытие	24,5	—	—	—	—	4,8	0,58	»

Cr—Al—Y (табл. 3). Подбором мощности испарителя и скорости подачи стержня получены покрытия заданного состава.

Получение вакуумных покрытий из коррозионно-стойкой стали и алюминиевой бронзы в стационарном режиме на аналогичных установках описано в работах Г. Харкера и Р. Хилла.

Возможности метода прямого испарения сплавов в вакууме, несмотря на достаточно широкое распространение в промышленности, ограничены. В случаях, когда требования, предъявляемые к покрытиям, довольно жесткие (стабильность состава, значительные толщины и др.), можно использовать методы получения многокомпонентных покрытий, описанные в следующей главе.

ГЛАВА 2

КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВОВ В ВАКУУМЕ

Основное отличие комбинированных методов получения многокомпонентных покрытий — использование в качестве исходного материала не готовых сплавов, а чистых металлов, входящих в состав сплава. Формирование многокомпонентных систем происходит непосредственно на подложке, что позволяет для управления процессом формирования покрытий в полной мере использовать такие факторы, как температура подложки, геометрия испарения, физико-химические свойства подложки. Комбинированные методы позволяют решить ряд технологических задач по нанесению целого класса покрытий, которые невозможно получить методами прямого испарения сплавов. В первую очередь это относится к многокомпонентным системам (Ag—Cd, Cu—Zn, Cu—Ca и др.), компоненты которых имеют резко отличающиеся термодинамические характеристики. Кроме того, можно получать покрытия с переменным составом по толщине, которые, по литературным данным, имеют специфические свойства и выгодно отличаются от покрытий с постоянным составом по толщине. В совокупности с рассмотренными способами получения покрытий (см. гл. 1) комбинированные методы существенно расширяют возможности метода испарения и конденсации в вакууме применительно к задачам получения покрытий из сплавов.

1. МЕТОД РАЗДЕЛЬНОГО ИСПАРЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Плоские подложки. Технология получения вакуумных покрытий из сплавов методом раздельного испарения компонентов с последующей одновременной конденсацией их паров на подложке достаточно простая, однако при ее практической реализации необходимо

решать один наиболее важный вопрос. Из-за резкой зависимости скорости испарения отдельных компонентов от температуры покрытия с однородным составом по толщине получают только при строгой стабилизации температуры испарения. Стабилизация температуры испарения — достаточно сложная задача из-за несовершенства методов контроля и управления современными испарителями [22]. При теоретическом анализе различных технологических аспектов нанесения многокомпонентных покрытий методом раздельного испарения компонентов допустимо постоянство температуры и скоростей испарения, не останавливаясь на конструктивных особенностях осуществления этих требований.

Впервые метод раздельного испарения компонентов с целью получения покрытий из сплавов подробно описан С. А. Векшинским. Метод применен при изучении влияния состава покрытий из различных сплавов на их структуру. А. И. Кострицкий предложил довольно простой метод расчета основных технологических характеристик процесса формирования покрытий при раздельном испарении компонентов. Расчеты основаны на использовании соотношения Ламберта — Кнудсена [29]. При выводе формул сделаны следующие допущения:

давление в вакуумной камере настолько низкое, что рассеяния частиц испаренного вещества из-за соударений с молекулами остаточных газов не происходит;

возможные столкновения атомов испарившегося вещества в паровой фазе не влияют на распределение паров в пространстве;

коэффициент конденсации обоих компонентов равен единице; испарение происходит с зеркальной поверхности расплава (не учитываем реальную форму испарителя, в частности наличие боковых стенок, а также смачиваемость расплава и тигля, искажающие плоскости поверхности испарения).

Взаимное расположение испарителей и плоской подложки показано на рис. 16. Методика расчета предусматривает два варианта нанесения покрытий: на неподвижную подложку и на движущуюся полосу. Если поверхность неподвижной подложки параллельна элементу испарителя dS , то в произвольной точке

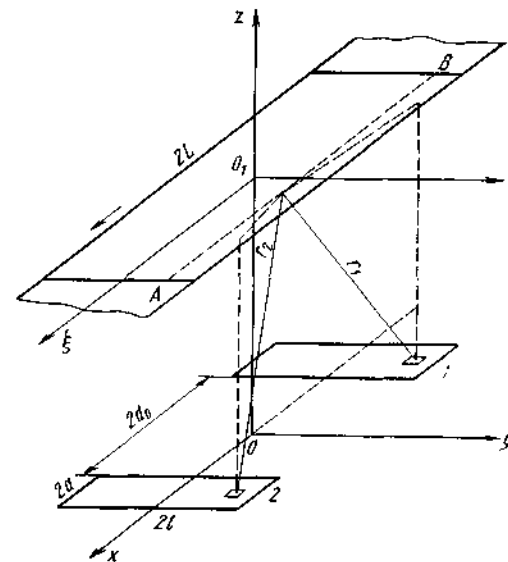


Рис. 16. Схема расположения испарителей и подложки при получении покрытий из сплавов испарением компонентов из разных источников

на поверхности подложки с координатами ξ и η толщина покрытия

$$dh = v\delta^2 dS/(\pi\rho r^4), \quad (26)$$

где v — скорость испарения; δ — расстояние между плоскостями испарителей и подложки; ρ — плотность конденсата; r — расстояние между элементом испарителя и площадкой dS_2 на поверхности подложки.

Выделим на поверхности первого испарителя элемент $dS_1 = dx dy$ с координатами x и y . При выбранной геометрии испарения (длина испарителей $2l$, ширина $2a$, расстояние между испарителями $2d_0$, длина образца $2L$) толщина покрытия в точке с координатами ξ и η (элемент dS_2) соответственно от первого и второго испарителей

$$h_1 = \frac{v_1}{\pi\rho_1} \int_{-d-2a_0}^{-d_0} dx \int_{-l}^l \frac{\delta^2 dy}{[\delta^2 + (\xi - x)^2 + (\eta - y)^2]^2}; \quad (27)$$

$$h_2 = \frac{v_2}{\pi\rho_2} \int_{d_0}^{d_0+2a} dx \int_{-l}^l \frac{\delta^2 dy}{[\delta^2 + (\xi - x)^2 + (\eta + y)^2]^2}. \quad (28)$$

Очевидно, что произведения $h_1\rho_1$ и $h_2\rho_2$ определяют массу компонентов, конденсирующихся на поверхности подложки в точке с координатами ξ , η в единицу времени. Если из испарителя 1 испаряется основной компонент сплава, а из испарителя 2 — легирующий, то концентрацию легирующего компонента в покрытии можно описать выражением

$$n_2 = \frac{h_2\rho_2}{h_1\rho_1 + h_2\rho_2} = \left(1 + \frac{h_1\rho_1}{h_2\rho_2}\right)^{-1}. \quad (29)$$

Состав покрытия, как это следует из расчетов, определяется соотношением скоростей испарения компонентов и геометрией поверхности испарения (размерами испарителей, их взаимным расположением, расстоянием от каждого испарителя до подложки, положением точки на подложке относительно испарителей). Экспериментальная проверка расчетов, выполненная одним из авторов на системе Cu—Zn, показала хорошее соответствие теории и опыта. Это свидетельствует о справедливости предположений, сделанных при постановке задачи.

Рассмотренная методика расчета распределения компонентов сплава вдоль поверхности подложки позволяет априори подбирать геометрию испарения и получать любое распределение компонентов на поверхности плоского неподвижного образца. Методика использована А. И. Костржицким при разработке технологии получения покрытий из медно-цинковых сплавов и изучении адгезии. Из анализа расчетных формул следует, что при изучении конденсатов бинарных систем необходимую область составов можно изменять варьированием скоростей испарения компонентов и геометрии испарения (последний метод имеет несомненные преимущества).

Перспективное направление использования метода раздельного испарения компонентов — нанесение покрытий на полосу в установках непрерывного или полунепрерывного действия. Если предположить, что полоса движется над испарителями в направлении, указанном стрелкой (рис. 16), а длина зоны напыления составляет $2L$, то закон нарастания толщины покрытия, получаемого от испарителей 1 и 2 в точке, которая движется вдоль линии AB , параллельной направлению движения полосы, и имеет координату η , определяется выражениями

$$\bar{h}_1 = \int_{-L}^{\xi_1} h_1 d\xi; \quad \bar{h}_2 = \int_{-L}^{\xi_1} h_2 d\xi, \quad (30)$$

где ξ_1 — переменный верхний предел интегрирования.

Закон нарастания общей толщины покрытия определяется суммой \bar{h}_1 и \bar{h}_2 . Каждое значение $\bar{h} = \bar{h}_1 + \bar{h}_2$ определяет толщину покрытия в точке с координатами ξ_1 и η при ее движении от начала зоны напыления до точки ξ_1 . Если каждому значению \bar{h} поставить в соответствие значения n_2 из (29) в этой же точке, то можно получить закон распределения состава по толщине покрытия, нанесенного на движущуюся полосу. Как и в случае неподвижной подложки, при нанесении покрытий на полосу распределение состава по толщине определяется только геометрией поверхности испарения. При фиксированных скоростях испарения компонентов скорость движения полосы определяет суммарную толщину покрытия, формирующегося на полосе, и не влияет на характер распределения компонентов по толщине покрытия.

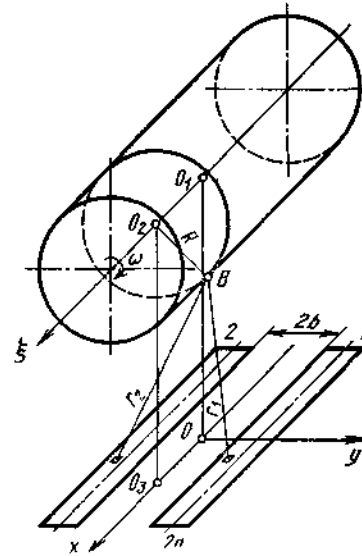


Рис. 17. Схема взаимного расположения испарителей и цилиндра при нанесении двухкомпонентных покрытий на вращающуюся подложку

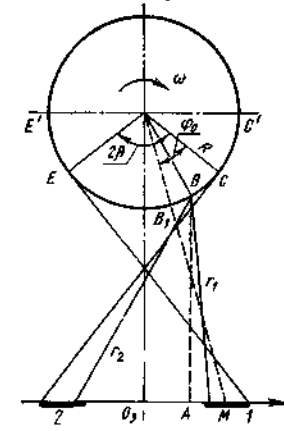


Рис. 18. Схема нанесения покрытий из сплавов на вращающуюся подложку

Анализ расчетов для системы Cu—Zn, выполненных на ЭВМ, показал, что неравномерность распределения легирующего элемента по толщине покрытия, нанесенного на полосу, слабо зависит от отношения скоростей испарения компонентов и в значительно большей степени определяется геометрией поверхности испарения. Предлагаемую методику можно распространить на любое число испарителей введением соответствующих поправок в приведенные формулы.

Криволинейные подложки. Получение сплавов переменного состава по методу С. А. Векшинского имеет существенный недостаток: при нанесении покрытий на плоский образец всегда отсутствуют участки чистых компонентов и прилегающие к ним участки низко- и среднелегированных сплавов. Именно эти области в подавляющем большинстве практических случаев представляют наибольший интерес.

Л. С. Палатник с сотрудниками предложил интересную модификацию метода С. А. Векшинского, основная идея которой — нанесение пленок методом раздельного испарения компонентов с последующей конденсацией на криволинейной подложке, например цилиндрической или сферической. Это позволяет получить полную гамму составов двойной или тройной системы на ограниченной по протяженности поверхности одного образца. В качестве функции распределения конденсата на поверхности подложки предложена поверхностная плотность m конденсата, которая зависит от массы M испаренного вещества и геометрии поверхности испарения. Вместо принятых в литературе линий равной толщины рассматриваются линии равной поверхностной плотности конденсата.

Для получения любого набора тройных систем можно использовать пассивные экраны, которые на плоской подложке образуют области «полутени»; в этих областях интенсивность попадающего на подложку пара каждого компонента плавно меняется от точки к точке. В зоне сложения полутеней образуется покрытие, состав которого полностью соответствует треугольным фазовым диаграммам, применяемым для описания тройных систем. Следует отметить, что на подложке формируется сплав с линейным изменением концентрации каждого компонента вдоль поверхности. Известны примеры применения такого метода при изучении бинарного (Sn—Mn) и тройных (Fe—Ni—Co и Cu—Mn—Sn) сплавов.

В развитие метода раздельного испарения компонентов нами решена задача формирования двухкомпонентных покрытий на криволинейных подложках, в качестве которых для простоты расчетов выбран вращающийся цилиндр (рис. 17, 18). Предположим, что ось вращения цилиндра $O_1\xi$ параллельна оси Ox , лежащей в плоскости обоих испарителей. Для постановки задачи возьмем произвольное сечение цилиндра, перпендикулярное к оси вращения $O_1\xi$. При произвольном взаимном расположении испарителей и цилиндра на поверхности последнего есть области, где осаждается вещество только от одного испарителя. В конкретном случае, в области $C'C$ (см. рис. 18) осаждается вещество только от первого испарителя,

а в области $E'E$ — только от второго испарителя. Практический интерес представляет область CE , каждая точка которой равнодоступна для осаждения любого элемента как от первого, так и от второго испарителя. Назовем область EC зоной напыления. Толщина покрытия в точке B на поверхности цилиндра от испарителя I

$$dh'_1 = \frac{v_1 [d - R \cos(\beta - \omega\tau)]^2 dx dy}{\pi \rho_1 \{ [d - R \cos(\beta - \omega\tau)]^2 + (x - \xi)^2 + [y - R \cos(90 - \beta + \omega\tau)]^2 \}}; \quad (31)$$

здесь v_1 — скорость испарения; d — расстояние от оси цилиндра до плоскости испарителей; R — радиус цилиндра; ω — угловая скорость цилиндра; 2β — угловой параметр зоны напыления; τ — время движения рассматриваемой точки от начального положения (точка C) до точки B ; ρ_1 — плотность конденсата.

Аналогично толщина покрытия в точке B от испарителя 2

$$dh'_2 = \frac{v_2 [d - R \cos(\beta - \omega\tau)]^2 dx dy}{\pi \rho_2 \{ [d - R \cos(\beta - \omega\tau)]^2 + (x - \xi)^2 + [y + R \cos(90 - \beta + \omega\tau)]^2 \}}. \quad (32)$$

Проинтегрировав это выражение по площади поверхности испарителей, можно получить выражения для толщины покрытий в точке B от каждого испарителя:

$$h_1 = \frac{v_1}{\pi \rho_1} \int_{S_1} h'_1 dS; \quad (33)$$

$$h_2 = \frac{v_2}{\pi \rho_2} \int_{S_2} h'_2 dS. \quad (34)$$

Отсюда следует полная аналогия со случаем получения покрытий на плоских подложках. Отличие заключается в том, что формулы для вращающегося цилиндра определяют толщину покрытия в конкретный момент времени. Можно показать, что на поверхности вращающегося барабана есть два положения точки B , в которых прирост толщины покрытия за время dt от каждого испарителя максимален. Для этого достаточно взять первую производную толщин h_1 и h_2 [формулы (33) и (34)] с учетом выражений (31) и (32) по времени и приравнять ее числитель нулю. Отсюда при всех известных параметрах нетрудно найти τ_0 (или $\varphi_0 = \omega\tau_0$). Однако аналитическое решение задачи довольно сложное. В первом приближении задачу можно решить геометрически из следующих соображений. Из рис. 18 видно, что максимальное количество вещества от первого испарителя I поступает в точку B , если она находится на минимальном расстоянии от испарителя. Этому случаю соответствует точка B_1 на поверхности цилиндра, причем радиус-вектор точки B лежит на прямой O_2M (точка M соответствует середине сечения испарителя I). Максимальному приросту массы конденсирующегося вещества соответствует угол поворота радиус-вектора φ_{10} , определяемый как

$$\varphi_{10} = \omega\tau_{10} = \beta - \arctg(O_3M/O_2O_3) = \beta - \arctg[(a + b)/d], \quad (35)$$

где $d = O_2O_3$.

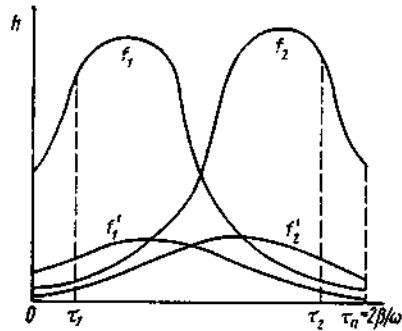


Рис. 19. Закон изменения во времени толщины покрытий от каждого испарителя в точке B (см. рис. 18) за один цикл напыления

бана $\tau_n = 2\beta/\omega$. Схематически функции $h_1 = f_1(\tau)$ и $h_2 = f_2(\tau)$ показаны на рис. 19. В каждый конкретный момент времени состав покрытия определяется формулой (29). Из анализа рис. 19 и формул (33) и (34) можно сделать следующие важные в практическом отношении выводы. При фиксированных значениях радиуса цилиндра и ширины зоны напыления характер функций f_1 и f_2 определяется расстоянием от каждого испарителя до оси вращения, размерами испарителей (их шириной $2a$) и расстоянием между ними. Очевидно, что с увеличением расстояния от цилиндра до испарителей и уменьшением расстояния между ними максимумы кривых становятся менее четкими, а сами кривые — более пологими (кривые f_1' и f_2'). Ограничив зону напыления не точками C и E (см. рис. 18), а какими-либо другими, имеющими угловой параметр $2\beta' < 2\beta$ (идентично уменьшению времени τ_n от τ_1 до τ_2 , см. рис. 19), можно устранить максимальную неравномерность толщины покрытий, характерную для крайних точек зоны напыления, и обеспечить довольно высокую однородность состава по толщине.

Рассмотрим закономерности формирования покрытий в точке B за весь период металлизации τ_n . Закон нарастания толщины покрытия от каждого испарителя в точке на поверхности цилиндра с осевой координатой ξ имеет вид:

$$\bar{h}_1 = \int_0^{\tau} h_1(\tau) d\tau; \quad \bar{h}_2 = \int_0^{\tau} h_2(\tau) d\tau, \quad (37)$$

где $h_1(\tau)$ и $h_2(\tau)$ — см. формулы (33) и (34); $\tau = 0 \dots 2\beta/\omega$ — переменный предел интегрирования.

Закон нарастания общей толщины покрытия определяется суммой $\bar{h}_1 + \bar{h}_2$. Можно перейти к массовым показателям $\bar{h}_1\rho_1$ и $\bar{h}_2\rho_2$; тогда средняя концентрация легирующего компонента в покрытии за время металлизации от 0 до τ

Из условий симметрии очевидно, что от испарителя 2 максимальный прирост массы за время $d\tau$ в точке B происходит в момент времени τ_{20} , которому соответствует угол

$$\varphi_{20} = \omega\tau_{20} = \beta + \text{arctg} [(a+b)/d]. \quad (36)$$

Формулы (33) и (34) определяют закон изменения толщины покрытия в точке B , расположенной на поверхности цилиндра в секущей плоскости с координатой ξ . Время металлизации за один оборот бара-

$$\bar{n}_2 = [1 + \bar{h}_1\rho_1/(\bar{h}_2\rho_2)]^{-1}. \quad (38)$$

Каждому значению $\bar{n}_2(\tau)$ соответствует определенное значение $n_2(\tau)$, вычисленное по формуле (29) и определяющее состав поверхностного слоя конденсата. Нетрудно показать, что зависимость $n_2 = f(h)$ представляет собой закон распределения легирующего элемента по толщине покрытия. Как и в случае нанесения покрытий методом отдельного испарения на плоскую подложку, средний состав конденсата и неравномерность его распределения по толщине покрытия определяются геометрией испарения и соотношением скоростей испарения компонентов. В случае нанесения покрытий на полосу рассматриваемая точка на поверхности подложки неоднократно входит в зону напыления. В данном случае точка B (см. рис. 18) попадает в зону напыления неоднократно. За один цикл (за время $\tau_n = 2\beta/\omega$) в точке B при ее прохождении по дуге CE масса вещества, сконденсировавшегося на поверхности цилиндра,

$$m = \rho_1 \int_0^{2\beta/\omega} h_1(\tau) d\tau + \rho_2 \int_0^{2\beta/\omega} h_2(\tau) d\tau, \quad (39)$$

а состав покрытия определяется формулой (38). При этом \bar{h}_1 и \bar{h}_2 [выражения (37)] следует интегрировать от 0 до $\tau = 2\beta/\omega$. Пусть точка B входит в зону напыления N раз. На поверхности цилиндра формируется покрытие, состоящее из N одинаковых по характеру распределения компонентов слоев. Исходную неравномерность состава по толщине каждого слоя можно варьировать геометрией испарения, а средний состав — подбором скоростей испарения компонентов. Если по конструктивным соображениям невозможно обеспечить требуемую равномерность распределения легирующего элемента по толщине покрытия, то необходимо проводить выравнивающий отжиг. Теоретически задача получения многокомпонентных покрытий заданного состава методом отжига многослойных композиций решена одним из авторов настоящей книги.

Справедливость предпосылок, положенных в основу приведенной методики, подтверждают результаты работы [12]. Криволинейность подложки не влияет на характер выведенных закономерностей. Предложенная общая методика расчета формирования многокомпонентных покрытий на криволинейных подложках может быть распространена на случай получения покрытий с числом компонентов более двух. При этом характер распределения состава по толщине покрытия определяется не только взаимным расположением испарителей и подложки, но и направлением вращения цилиндра.

2. ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРИТЕЛЕЙ

При анализе распределения компонентов сплавов по методу С. А. Векшинского существенную роль играют эмиссионные характеристики испарителей. Распределение в пространстве потока

испаряемого вещества, взаимодействие частиц в паровой фазе и на поверхности подложки определяют точность приведенных формул, выведенных для идеальных условий испарения.

Эмиссионным характеристикам испарителей в литературе уделено достаточно внимания. Так, Л. Холлэнд [29] рассмотрел простейшие виды испарителей и их эмиссионные характеристики и предложил формулы расчета толщины покрытий для: плоской приемной поверхности и параллельного ей протяженного ленточного испарителя; плоской приемной поверхности и параллельного ей тонкого цилиндрического испарителя.

А. П. Румянцев впервые оценил влияние реальных размеров цилиндрического испарителя на равномерность толщины покрытия. Позднее В. И. Лозгачев получил функции распределения плотности конденсатов на поверхности плоской подложки для испарителей различной формы: дисковых, прямоугольных, а также кольцевых с учетом и без учета влияния боковых стенок. Расчетные формулы сложны, расчеты трудоемки и их целесообразно проводить с применением ЭВМ.

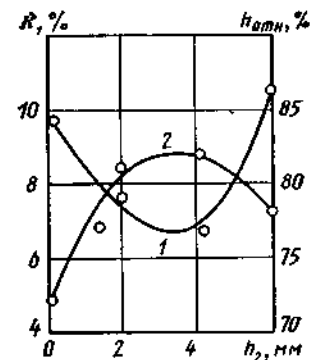
Исследования эмиссионных характеристик испарителей, аналогичные работам А. П. Румянцева и В. И. Лозгачева, выполнил Дж. Фэйзл. Получены уравнения, позволяющие оценить распределение толщины покрытий, напыленных из источников с аксиальной симметрией. Основная ценность работ В. И. Лозгачева и Фэйзла заключается в том, что сделана первая попытка оценить влияние реальных форм испарителей на распределение толщины покрытий вдоль поверхности подложки.

Некоторые исследователи для расчета равномерности толщины покрытий применяют закономерности, хорошо изученные в теории тепломассопереноса. В расчетах используют понятие об угловых коэффициентах, которые рассчитаны для многих случаев взаимного расположения приемной и излучающей поверхностей.

Для расчета толщины вакуумных покрытий можно применять метод статистического моделирования. В этом случае подложку разбивают на n площадок и подсчитывают число атомов, конденсирующихся на каждой площадке (с применением ЭВМ). Для нахождения частоты попадания атомов на выделенную площадку моделируют траекторию достаточно большого числа частиц (несколько десятков тысяч). Расчет траектории начинают со случайного выбора точки вылета частицы с поверхности испарителя. Направление вылета также выбирают произвольным. Затем находят прямолинейный участок траектории и точку удара частицы об одну из стенок или о подложку. В счетчик на поверхности площадки, на которую попал атом, добавляют единицу. Затем моделируют траекторию полета другой частицы и т. д. Такой метод анализа эмиссионных характеристик испарителей достаточно точен, однако его практическое использование ограничено весьма громоздкими и длительными расчетами с использованием ЭВМ.

Авторами исследованы реальные эмиссионные характеристики прямоугольных испарителей, используемых для нанесения покры-

Рис 20 Зависимость относительной толщины $h_{отн}$ (кривая 1) и коэффициента использования паров k (кривая 2) от высоты h_2 боковых стенок прямоугольного испарителя



тий на плоские прямоугольные подложки. Теоретические расчеты таких испарителей затруднены из-за сложности задания граничных условий, поэтому результаты экспериментальных исследований являются в настоящее время, возможно, единственным критерием оценки равномерности покрытий на подложках конкретных форм, в частности на прямоугольных подложках.

Зависимость толщины покрытий в точке с координатами ξ , η (см. рис. 16) от геометрических параметров испарения без учета реальной формы испарителя можно записать в виде функции $h = f(\delta, a, l)$, если один испаритель расположен симметрично относительно центра подложки. В наших исследованиях использованы подложки размерами 60×48 мм². Покрытия получали при использовании прямоугольных испарителей ($2a = 15$ мм и $2l = 50$ мм), расположенных на расстоянии 130 мм от подложки. Толщину покрытий определяли оптиметром на образцах конденсата, отделенного от подложки.

Для изучения влияния боковых стенок на равномерность покрытий использованы испарители с различной высотой боковых стенок ($h_2 = 1,5; 2; 4$ и 6 мм). Результаты теоретических и экспериментальных исследований приведены в табл. 4. Толщина покрытия, как следует из теории и эксперимента, максимальна в центре подложки ($\xi = 0; \eta = 0$). На рис. 20 (кривая 1) приведена зависимость относительной толщины (максимальное отклонение толщины на поверхности подложки от толщины в центре — координаты $\xi = 30, \eta = 24$) от высоты боковых стенок испарителей. Эта зависимость носит немонотонный характер и при высоте боковой стенки $3,5-4,0$ мм достигает максимума. При всех значениях h_2 , кроме $h_2 = 6$ мм, экспериментальные значения $h_{отн}$ меньше теоретических, т. е. для данных условий эксперимента практически достигаемая равномерность гораздо ниже расчетной.

Кривая 2 (рис. 20) иллюстрирует влияние боковых стенок испарителей на коэффициент k использования паров. Расчетное значение $k = 4,8\%$ для данных геометрии подложки и размеров испарителей. Наблюдаемый характер изменения k объясняется тем, что при испарении из реальных испарителей боковые стенки оказывают фокусирующее влияние на поток вещества. При небольших значениях отношения $0,5h_2/d$ фокусировка приводит к возрастанию k , причем с увеличением этого отношения до оптимального значения (в нашем случае до 0,26) фокусировка усиливается под действием боковых стенок. При дальнейшем возрастании отношения $0,5h_2/d$

Таблица 4. Относительная толщина $h_{отн}$ вакуумных покрытий на прямоугольных подложках

Координаты точки на подложке, мм		Значения $h_{отн}$				
ξ	η	расчетное	1,5	2,0	4,0	6,0
15	12	0,945	0,912	0,900	0,895	0,940
30	24	0,845	0,809	0,745	0,770	0,862
30	0	0,902	0,830	0,860	0,850	0,931
0	24	0,937	0,950	0,945	0,940	0,937
0	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

боковые стенки начинают играть роль горячих экранов, способствуя увеличению рассеяния испаряемого вещества и снижению k .

3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАЗДЕЛЬНОГО ИСПАРЕНИЯ

Неравномерное распределение компонентов вдоль поверхности подложки при нанесении многокомпонентных покрытий методом раздельного испарения компонентов является одновременно и преимуществом, и недостатком метода. Как следует из анализа теоретических формул [12], полной однородности состава покрытия на поверхности подложки можно достичь только при полном совмещении испарителей, что практически неосуществимо. Однако при достаточно малом расстоянии между испарителями, относительно большом расстоянии от плоскости испарителей до подложки и небольших размерах последней (примерное соотношение размеров 1 : 10 : 1) можно получать покрытия с незначительным изменением состава вдоль поверхности образца. Иными словами, данный метод получения покрытий целесообразно применять в случаях, когда к однородности состава покрытия не предъявляют повышенных требований и колебания состава покрытия не влияют на его эксплуатационные свойства.

Существуют различные технологические методы исключения или уменьшения градиента концентраций. Один из наиболее простых методов — использование вращающихся подложек — характеризуется высоким коэффициентом использования паров и позволяет устранить столбчатую структуру конденсата; последний эффект достигается благодаря постоянному изменению угла падения паров на подложку. Равномерность состава достигают двумя способами: возвратно-поступательным перемещением подложки в зоне напыления либо вращением подложки вокруг испарителей. Нагрев источников осуществляют по заданной программе. Толщину покрытия регулируют изменением скорости перемещения подложки в зоне напыления или скорости испарения компонентов. В литературе описан пример получения покрытий на основе Al с добавками Ni, Ti, Fe, Cr, Mn, Si, Mg, Co, Sb и Cu, а также покрытий, которые невозможно получать другими методами. Это в пер-

вую очередь относится к системам, компоненты которых взаимно нерастворимы в широком диапазоне составов (например, система Al—Al₂O₃).

Влияние легирующих добавок на закономерности формирования покрытий отмечено различными авторами. Так, Л. С. Палатник показал, что введение хрома в конденсаты меди при получении покрытий методом раздельного испарения компонентов способствует длительному сохранению высокопрочного состояния при повышенной температуре. Если отжиг конденсатов меди при температуре 200 °С приводит к значительному уменьшению прочности, то для разупрочнения конденсатов Cu—Cr необходим нагрев до температуры выше 400 °С. Высокая прочность конденсатов сплавов системы Cu—Cr обусловлена наличием большого числа эффективных заторможенных дислокаций.

Конструктивно технологический процесс получения вакуумных покрытий из сплавов методом раздельного испарения компонентов несложен. Имеющиеся в литературе практические рекомендации по использованию многотигельных испаряющих устройств можно применить при разработке технологии нанесения многокомпонентных покрытий данным способом. Н. И. Шпиньков описывает манипулятор, позволяющий за один цикл без разгерметизации камеры заменить 96 испарителей. Покрытия осаждают на подложку, расположенную в центре камеры. Электрическая схема установки обеспечивает одновременную работу четырех групп параллельных испарителей. Это позволяет получать покрытия из четырехкомпонентных сплавов.

Для получения покрытий из компонентов с резко отличающимися термодинамическими характеристиками можно использовать испаритель, показанный на рис. 21. Материал с более низкой температурой испарения помещают в ненагреваемый тигель 2, а другой материал — в кольцевой нагреваемый тигель 1. Специальное устройство обеспечивает перемещение (направление указано стрелкой) тигля без подогрева в вертикальной плоскости и его введение на требуемую глубину внутрь кольцевого испарителя. Степень теплового взаимодействия между испарителями регулируют изменением глубины введения тигля 2 с более летучим материалом в плоскость кольцевого тигля 1. Это однозначно определяет температуру и скорость испарения легколетучего компонента при кольцевом испарителе и обеспечивает получение покрытия заданного состава. Конструкцию испарителей подбирают так, чтобы получить наиболее близкие по форме характеристики распределения паров испаряемых материалов.

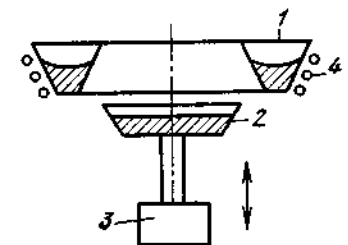


Рис. 21. Схема испарительного устройства для получения многокомпонентных покрытий раздельным испарением компонентов: 1 — тигель с подогревом; 2 — тигель без подогрева; 3 — устройство подъема тигля; 4 — нагреватель

Метод отдельного испарения компонентов позволяет создать покрытия, которые невозможно получить другими известными методами (гальваническим, распылением и т. д.). Впервые такие покрытия предложены английским ученым Дж. Батлером и получили название «градиентных». Изучение особенностей градиентных покрытий выполнено на системе Zn—Mg. Установлено, что добавки Mg в Zn (до 7%) повышают коррозионную стойкость покрытий, причем наилучший эффект достигается в случае, если добавки Mg сконцентрированы в поверхностных слоях, а не распределены равномерно по толщине покрытия. Сравнительная коррозионная стойкость покрытий чистых цинковых покрытий с равномерно распределенной добавкой Mg и градиентных соответствует отношению 1 : 2 : 4. Технологически градиентные покрытия наносят на непрерывно движущуюся полосу, нагретую до температуры 290 °С. Каждая точка полосы проходит последовательно над испарителями цинка и магния, причем образуются три зоны конденсации паров: в первой и третьей зонах конденсируются чистые металлы, во второй — сплав Zn—Mg. Изменением скоростей испарения компонентов и геометрии испарения можно получать покрытия с различным распределением компонентов по толщине — от чисто двухслойного с резкой границей между слоями до покрытий с плавно меняющимся составом по толщине. Дж. Батлер отмечает, что из-за высокой хрупкости сплава Zn—Mg, содержащего 0,2% Mg, желательно, чтобы по крайней мере половина покрытия состояла из чистого цинка.

Несмотря на то, что значительное число работ посвящено исследованию вакуумных конденсатов сплавов, полученных методом отдельного испарения компонентов, в литературе нет сведений о широком использовании этого метода в промышленности.

4. ДИФфуЗИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВОВ

Покрытия из сплавов различного назначения, технология получения которых основана на диффузионных методах формирования многокомпонентных систем, широко распространены в народном хозяйстве. Вакуум-диффузионный метод позволяет благодаря высокой температуре подложки достаточно полно реализовать поверхностные реакции через паровую фазу с удалением серы, углерода, газов и др., интенсифицировать процессы гетеродиффузии, управлять скоростью конденсации вплоть до адсорбции. Физико-химические основы метода, оборудование для его промышленной реализации, анализ свойств вакуум-диффузионных покрытий приведены в работе [17]. Методу присущи некоторые недостатки (большая трудоемкость нанесения покрытий из тугоплавких металлов, имеющих низкое давление насыщенных паров в твердом состоянии; необходимость высокотемпературного нагрева подложки; низкая производительность процесса нанесения покрытий), ограничивающие его широкое использование при получении изделий из металлов с защитными покрытиями.

Успехи в области совершенствования технологии получения покрытий методом испарения и конденсации в вакууме послужили предпосылкой для начала систематизированных исследований возможности одновременного использования технологических приемов вакуум-диффузионной металлизации и метода испарения и конденсации в вакууме. Ниже обобщены результаты исследований, проведенных в лаборатории ОТИПП (выполнены А. И. Костричким под руководством проф. И. Л. Ройха), а также дан анализ исследований диффузионных процессов в конденсированных системах.

Отжиг многослойных композиций. Метод отдельного испарения компонентов не может быть применен в случаях, когда к равномерности состава вдоль поверхности подложки предъявляются повышенные требования. В известной степени этот недостаток устраняют следующим образом. На поверхность детали поочередно наносят слои из составляющих сплава. Образуется многослойная структура; последующий диффузионный отжиг приводит к формированию однородного по составу покрытия.

Для получения покрытий заданного состава методом отжига многослойных композиций должны быть заданы: толщины слоев исходных компонентов, параметры диффузии и температурный режим диффузионного отжига. Теоретическим решением задачи определяют время отжига τ , необходимое для обеспечения требуемой равномерности распределения состава по толщине покрытия. При отжиге двухслойных композиций τ можно определить по формуле

$$\tau = \frac{h^2}{\pi D} \ln \frac{2c_0 \sin(\pi h_1/h)}{\alpha h}, \quad (40)$$

где $h = h_1 + h_2$ — общая толщина двухслойной композиции (h_1 и h_2 — толщины слоев составляющих сплава); D — коэффициент диффузии; c_0 — концентрация легирующего компонента с начала отжига; $\alpha = \left| \frac{dc_1}{dx} \right|_{x=h}$ — заданная неравномерность распределения легирующего компонента на границе слоев (c_1 — концентрация легирующего компонента на границе слоев после диффузионного отжига).

Значения τ необходимо рассчитывать с учетом известной температурной зависимости коэффициента диффузии. Время отжига зависит от соотношения толщин соседних слоев h [22]. Другими словами, при фиксированной общей толщине покрытия время отжига τ уменьшается с ростом числа слоев. При достаточно большом числе слоев появляется возможность проводить отжиг непосредственно в процессе нанесения покрытия. В этом случае улучшению гомогенности покрытия способствует ускорение диффузионных процессов в формирующих покрытиях по сравнению с уже сформированным покрытием.

Экспериментальная проверка теоретических расчетов выполнена авторами на системе Cu—Zn. Методика проведения исследований, основные результаты и их анализ в общем виде даны в работе

[22]. Опытные данные о распределении легирующего компонента по толщине покрытия хорошо согласуются с расчетными. В практическом отношении важен факт образования качественных покрытий с содержанием цинка до 35—40%. Это обеспечивают подбором толщин слоев и параметров выравнивающего отжига.

Методика расчета режима отжига двухслойных композиций для получения вакуумных покрытий из сплавов заданного состава или покрытий с допустимой неравномерностью распределения компонентов по толщине может быть рекомендована для любых бинарных систем. Наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных данных следует ожидать для бинарных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Параметры диффузии процесса (коэффициент диффузии D и энергию активации Q) в каждом конкретном случае определяют экспериментально.

Метод отжига многослойных композиций имеет определенные ограничения. В частности, если необходимо получить покрытие из сплава с резко отличающимися термодинамическими свойствами компонентов, отжиг следует проводить при температуре, не превышающей температуру испарения легколетучего компонента. Снижение температуры отжига приводит к замедлению диффузионных процессов и увеличению продолжительности технологического цикла нанесения покрытий.

Насыщение в парах. Преимущество метода насыщения покрытий из одного компонента в парах другого заключается в возможности проведения процесса при повышенных температурах.

Теоретически процесс получения покрытий методом насыщения в парах можно разбить на два этапа: выбор режима насыщения, обеспечивающего введение требуемого количества легколетучего элемента в материал основного покрытия; расчет времени и температуры выравнивающего отжига для обеспечения заданной равномерности состава по толщине.

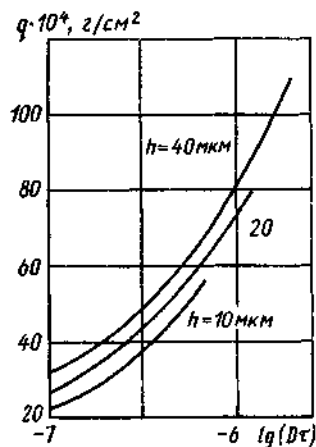


Рис. 22. Зависимость количества цинка в покрытии от $\lg(D\tau)$ при различной толщине h покрытия

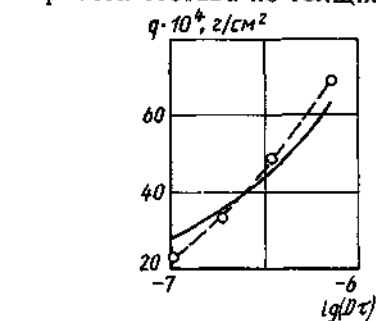


Рис. 23. Экспериментальная (штриховая линия) и расчетная (сплошная линия) зависимости количества цинка в покрытии от $\lg(D\tau)$

Рассмотрим некоторые результаты экспериментальной проверки расчетов, выполненной на системе Cu—Zn. На рис. 22 приведены зависимости $q=f(D\tau)$ для покрытий толщиной 10; 20 и 40 мкм, по которым рассчитано время насыщения при известном коэффициенте диффузии. Насыщение покрытия из меди толщиной 20 ± 2 мкм проведено при определенной температуре подложки в замкнутом объеме, заполненном парами цинка. Содержание цинка в покрытии после окончания насыщения определено весовым методом. Экспериментальные данные для покрытий толщиной 20 мкм хорошо согласуются с расчетными (рис. 23). Проверка режимов выравнивающего отжига сложна, так как толщина покрытия соизмерима с разрешающей способностью микроанализатора. Однако и в этом случае следует ожидать соответствия расчетных и экспериментальных данных, поскольку закономерности диффузии при насыщении в парах и при отжиге одинаковы.

Рассмотрим еще один важный аспект технологии получения покрытий из сплавов диффузионными методами. Анализ параметров диффузии, определенных при отжиге двухслойных композиций и при насыщении в парах, показал их полную идентичность, т. е. диффузия цинка в медь в обоих случаях происходит как бы из сплошного слоя цинка. Предложена модель (И. Л. Ройх, С. Н. Федосов, А. И. Кострицкий), объясняющая формирование сплошного слоя легколетучего компонента на поверхности основного покрытия. Сущность наблюдаемых физических процессов состоит в следующем. Формирование из паровой фазы сплошного слоя вещества на поверхности твердой подложки, разогретой до определенной температуры, можно объяснить с использованием модели испарения и конденсации, предложенной Я. И. Френкелем, в связи критической температуры конденсации с плотностью поступающих на подложку паров и зависимости давления легирующего компонента от температуры. В результате решения задачи о формировании монослоя вещества из газовой фазы на поверхности твердой подложки получена формула, связывающая температуру испарения $T' = t' + 273$ легколетучего компонента и температуру $T = t + 273$ насыщенного покрытия, при которых реализуется оптимальный режим насыщения:

$$T' = B \left(A - \lg \frac{\sqrt{2\pi\mu kT}}{\sigma_0 \tau_0} + \frac{0.436U_0}{kT} \right)^{-1}, \quad (41)$$

где A и B — постоянные коэффициенты, известные для каждого материала; μ — масса конденсирующегося из паровой фазы атома; k — постоянная Больцмана; σ_0 — площадь поверхности, приходящаяся на один атом; τ_0 — параметр, связанный с тепловыми колебаниями атомов; U_0 — энергия активации десорбции.

Характер зависимости $T' = f(T)$ определяется соотношением второго и третьего слагаемых выражения в скобках; в общем случае эта зависимость сложная. Однако для ряда систем зависимость $T' = f(T)$ линейная в довольно широком интервале температур (для Cu—Zn в диапазоне 200—1100 °C).

Отличительная способность предлагаемого авторами метода насыщения в парах — отдельный нагрев металлизированного образца и металлизатора (в технологии вакуум-диффузионной металлизации [17] нагрев металлизатора и изделия одновременный). Это обеспечивает реализацию оптимального режима насыщения и, как следствие, существенное повышение производительности данного технологического процесса. Кроме того, при нанесении покрытий заданного состава на детали сложной конфигурации технологически задача сводится к обеспечению равномерной толщины основного покрытия. Равномерность состава обеспечивается спецификой метода насыщения в парах. При практической реализации рассмотренных методов необходимо обеспечивать одновременно равнотолщинность покрытия и равномерность состава по толщине. Последнюю задачу при использовании, например, метода отдельного испарения невозможно решить ни теоретически, ни экспериментально, а при реализации метода испарения конечных навесок — можно решить для очень ограниченного числа двойных систем, которые испаряются с незначительным фракционированием (например, Cu—Sn и Fe—Cr — см. гл. 7 и 9).

Особенности диффузионных процессов в конденсатах. Отличительная особенность диффузии в конденсатах по сравнению с массивными системами (исходными сплавами) — ускорение диффузионных процессов. Обычно это явление объясняют несовершенством структуры конденсата и большой плотностью дефектов.

Р. Мосс и Д. Томас выявили снижение энергии активации диффузии в процессе формирования покрытий по сравнению с уже сформированными конденсатами системы Ag—Pd. Это подтверждается тем, что при температуре конденсации 400 °С пленки гомогенны, в то время как для достижения гомогенности в двухслойных покрытиях необходим отжиг в течение 3 ч при температуре 530 °С. Аналогичные закономерности обнаружены Л. М. Островской и О. С. Серебрянниковой при изучении диффузии в тонких пленках системы Cu—Al. Параметры диффузии для этой системы приведены в табл. 5. Значения коэффициента D диффузии в массивных системах при температуре 300—450 °С найдены экстраполяцией данных высокотемпературных исследований. Коэффициент диффузии $D_{\text{Cu—Al}}$ в конденсатах на 3—6 порядков выше, чем в массивных сплавах при тех же температурах. Это объясняется различием структур массивных и конденсированных систем: для первых размер зерна составляет 0,1—0,4 мм, для вторых — 0,1—0,3 мкм. При такой мелкодисперсной структуре конденсатов увеличивается относительная поверхность структурных дефектов, и диффузия по кратчайшим путям приводит к резкому возрастанию D . Экспериментально определенное значение D в конденсированных системах Cu—Al составляет $\approx 96,29$ кДж/моль, что почти вдвое меньше энергии активации Q для массивных сплавов в целом по системе (≈ 180 кДж/моль). Таким образом, ускорение диффузии обусловлено снижением Q вследствие большой плотности дефектов.

Таблица 5. Коэффициент взаимной диффузии D для сплавов Cu—Al (данные Л. М. Островской и О. С. Серебрянниковой)

Температура, °С	Время отжига, с	D , см ² /с, для	
		конденсата	исходного сплава
300	540	$1 \cdot 10^{-13}$	$10^{-17} - 10^{-19}$
350	60	$1 \cdot 10^{-12}$	$10^{-16} - 10^{-17}$
400	30	$2 \cdot 10^{-12}$	$10^{-15} - 10^{-16}$
450	2	$3 \cdot 10^{-11}$	$10^{-14} - 10^{-15}$

К аналогичным выводам пришли В. Новак, Т. Тиссон и Д. Дробек. Последние построили простую математическую модель диффузионного процесса для систем, не образующих интерметаллических соединений. Диффузионные процессы в тонкопленочных двойных системах, имеющих различные диаграммы состояния, наиболее широко освещены в обзоре К. Уивера [28].

Основные трудности при расчете технологических параметров процесса получения покрытий диффузионными методами связаны с определением D и Q . Большая часть методик определения этих параметров основана на данных рентгеноструктурного или металлографического анализа распределения диффундирующего вещества по толщине слоя металла-растворителя. Как правило, эти методы пригодны для массивных объектов; анализ тонкопленочных объектов затруднен из-за соизмеримости размеров систем и разрешающей способности аппаратуры. Границы применимости различных методов при анализе конденсированных систем обсуждаются в работе [28]. А. Е. Гершинский и Э. Г. Косцов предложили электрометрический метод определения D в тонких металлических пленках, основанный на измерении разности количества электричества (по токовым характеристикам) до и после изотермического отжига двухслойной тонкопленочной структуры. Этот метод применим лишь к тем металлам, в которых в результате диффузии атомов других металлов образуются твердые растворы внедрения (например, к системе Ti—Al).

Для изучения диффузионных процессов в двойных системах, компоненты которых имеют резко отличающиеся термодинамические характеристики (например, Ag—Cd, Au—Cd, Cu—Zn, Cu—Cd), нами разработан метод, основанный на весовом контроле количества вещества, проходящего через тонкий слой металла-растворителя и испаряющегося с поверхности последнего при отжиге в вакууме двухслойных композиций. Методика эксперимента рассмотрена в работе [22]. Проведение опытов при определенных условиях позволяет считать процесс диффузии стационарным и однородным. Параметры диффузии D и Q рассчитаны по специально выведенным формулам. Методика использована при изучении параметров диффузии в системе Cu—Zn. Совпадение значений Q

при разных температурах свидетельствует о справедливости предположений, положенных в основу метода. Строго говоря, методика обеспечивает высокую точность определения параметров для систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Ограничения для систем с ограниченной растворимостью обусловлены наличием интерметаллических соединений и сильной концентрационной зависимостью D . В наших опытах при содержании цинка до 40 % соединения типа Cu, Zn, Cu₂Zn и др. не обнаружены. Важны экспериментально выявленное ускорение диффузии в конденсатах системы Cu—Zn и полученные экспериментально значения параметров диффузии.

Рассмотренные в гл. 1 и 2 методы теоретического анализа режимов получения многокомпонентных покрытий охватывают почти все известные в практике вакуумной металлизации технические и технологические методы формирования систем. Практическая применимость расчетов заключается в возможности априорного прогнозирования различных характеристик покрытий — равномерности состава, распределения компонентов по толщине покрытий. В известной степени возможно и предсказание некоторых эксплуатационных характеристик покрытий — защитных свойств, электрической проводимости, износостойкости и др.

ГЛАВА 3

МЕДНЫЕ И МЕДНО-ЦИНКОВЫЕ ВАКУУМНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ

Покрытия данного типа, полученные в основном методом электроосаждения, широко применяют в различных отраслях народного хозяйства. Принципиально возможно получение покрытий с любым содержанием цинка в сплаве. Основные области применения — декоративная отделка, защита стали от коррозии, использование в виде подслоя под другие покрытия (Ni, Cr и др.), для увеличения адгезии резины к стали, в качестве барьерных слоев в узлах трения (подшипники) и т. п. В гальванотехнике для нанесения медных и медно-цинковых покрытий чаще всего используют цианистые электролиты. Однако в последнее время ведутся интенсивные работы по изысканию возможности применения нетоксичных электролитов. Известен опыт использования тиосульфатных, роданистых, глициратных, триэтаноламиновых, пиродифосфатных и других электролитов, широкому промышленному внедрению которых препятствуют высокая стоимость и дефицитность применяемых компонентов, низкая производительность процесса, отсутствие данных производственной проверки.

Сведений о промышленном применении вакуумных покрытий из меди и медно-цинковых сплавов в литературе нет. Вместе с тем

основные преимущества метода испарения и конденсации в вакууме, детально рассмотренные в работах [20, 22], позволяют утверждать, что вакуумные покрытия данного типа применимы во всех случаях, где используют гальванические покрытия и биметаллические материалы с тонким слоем латуни. Успешному внедрению в народное хозяйство медно-цинковых вакуумных покрытий предшествует детальное изучение технологии нанесения покрытия, их физико-химических, механических, защитных и некоторых других свойств. Основные результаты исследований, выполненных в лаборатории ОТИПП в этом направлении, изложены в настоящей главе.

1. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИИ

Скорость испарения цинка при любых реально возможных температурах на несколько порядков выше скорости испарения меди. Это создает дополнительные трудности при разработке режимов получения покрытий заданного состава. В принципе, для получения покрытий из медно-цинковых сплавов можно использовать все методы, рассмотренные в гл. 1 и 2. Однако обзор научно-технической и патентной литературы показал, что в настоящее время отсутствуют какие-либо практические рекомендации по нанесению медно-цинковых покрытий в вакууме.

Из всего многообразия параметров вакуумной металлизации, влияющих на характер формирования покрытий [20, 22], можно выделить три основных: температуру конденсации t_k , скорость конденсации v_k и толщину покрытий h . Изменение v_k и h в широком диапазоне их значений не изменяет существенно структуру конденсатов. Определяющее влияние оказывает температура конденсации, а для многокомпонентных систем — и состав покрытий.

При получении медно-цинковых покрытий методом насыщения в парах (см. гл. 2) качество покрытия определяется адгезией и структурой медного слоя. При изучении этих параметров применена методика, суть которой — нанесение покрытий на стальной образец переменного сечения, нагреваемый электрическим током. Это позволяет за один цикл напыления получать набор покрытий при различных температурах, т. е. исключить влияние других факторов на характер формирования структуры. Исследования выполнены в интервале температур 350—900 °С. Установлено, что при средней скорости конденсации покрытий на холодную подложку $v_k=4$ мкм/мин критическая температура срыва конденсаций 855 °С. Надежное сцепление покрытия со сталью фиксируется при температуре выше 400 °С (см. п. 2).

Исследования продольной структуры медно-цинковых покрытий в интервале температур конденсации 80—120 °С показали, что размер зерен составляет 0,3—1,0 мкм. Структура поперечных шлифов также отличается мелкокристаллическостью и однородностью. В диапазоне $t_k=150\text{--}330$ °С покрытия с содержанием цинка до

Таблица 6. Структура и фазовый состав медно-цинковых вакуумных покрытий на стали при различных температурах конденсации

Температура начала конденсации, °С	Размер зерен, мкм	Фазовый состав покрытия (по рентгенограмме)	Массовая доля цинка, %
150 200—240	0,8—1,0 2,0—10,0	α-фаза	5—20
290 330	20—40 30—50	α-фаза + β-фаза	25—35 30—35

40 % представляют собой обычную латунь (α-фаза); размер зерна увеличивается по мере роста t_k (табл. 6). Изменение фазового состава покрытий с изменением t_k , в свою очередь, связано с составом конденсата. Для покрытий, осаждаемых при температуре до 240 °С, характерно образование только α-фазы на основе меди. При более высоких температурах начинают появляться соединения, характерные для β-фазы (Cu_5Zn_8 и др.). При этом с ростом содержания цинка в покрытии фазовые превращения происходят при более низких температурах. Характерно, что размеры зерен интерметаллических соединений $CuZn$ и Cu_5Zn_8 существенно отличаются от размеров зерен α-фазы и значительно меньше изменяются, чем размеры зерен α-фазы. При температуре 240 °С размер зерна соединений составляет 0,1—0,5 мкм, а при 330 °С возрастает до 1 мкм.

Покрытия, содержащие более 45 % Zn, состоят в основном из β-фазы (соединения $CuZn$ и Cu_5Zn_8). Эти соединения характеризуются повышенной хрупкостью, склонны к растрескиванию и промышленного интереса не представляют.

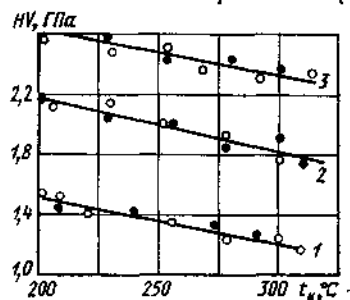


Рис. 24. Зависимость микротвердости вакуумных медно-цинковых покрытий на стали от температуры конденсации: 1 — 5,8% Zn; 2 — 18—22% Zn; 3 — 33—35% Zn. темные точки — испарение меди из разных источников, светлые — взрывное испарение цинкового порошка в парах меди

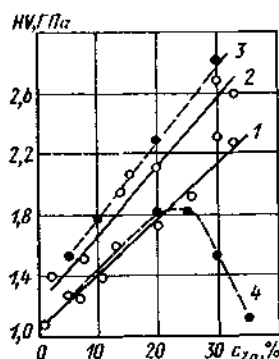


Рис. 25. Зависимость микротвердости медно-цинковых сплавов от состава: 1 — вакуумный конденсат (300—320 °С); 2 — вакуумный конденсат (200 °С); 3 — литая латунь; 4 — отожженная латунь (300 °С)

Установлены особенности температурной и концентрационной зависимостей микротвердости HV (рис. 24, 25). Обе зависимости линейные, причем с ростом t_k микротвердость уменьшается, а с возрастанием концентрации цинка c_{Zn} — увеличивается. Сравнение полученных нами данных (рис. 25, кривые 1—2) с данными А. А. Преснякова (кривые 3, 4) по латуням показывает идентичность значений HV для латуней и медно-цинковых конденсатов, полученных при низких температурах (до 200 °С). По-видимому, процессы формирования латуней при затвердевании литья и конденсатов на холодных подложках аналогичны. Для отожженной латуни (рис. 25) кривая 4 в области $c_{Zn}=20...25\%$ имеет максимум, что объясняется наличием соединений Cu_9Zn и Cu_3Zn . Для конденсатов такой максимум не обнаружен. Уменьшение HV с ростом t_k можно объяснить процессами рекристаллизации, происходящими в пленках при их формировании [20].

Для экспресс-анализа состава конденсатов Cu—Zn нами разработан метод, основанный на измерении работы выхода электронов. Применительно к анализу состава этот метод многокомпонентных систем упомянут в работе [22]. Теоретически для многокомпонентных систем

$$a = a_1 - 0,5R(t + 273) \ln \left[c_1 + c_2 \exp \frac{2(a_1 - a_2)}{R(t + 273)} \right], \quad (42)$$

где a — работа выхода электронов сплава; a_1 и a_2 — работы выхода электронов соответственно основного и легирующего компонентов; c_1 и c_2 — концентрации основного и легирующих компонентов. Для практически важных сплавов системы Cu—Zn изменение работы выхода (с учетом справочных данных по a_{Cu} и a_{Zn}) описывается линейной зависимостью с погрешностью не более 1 %:

$$a = 3,647 - 0,067c_2, \quad (43)$$

где c_2 — массовая доля Zn в сплаве.

Эксперименты выполнены на образцах латуни Л90, Л80, Л68 и Л63, а также на конденсатах, полученных отдельным испарением компонентов. Работу выхода измеряли по контактной разности потенциалов; последнюю определяли методом вибрирующего электрода из золота ($a_{Au}=4,3$ эВ).

Общей закономерностью для конденсированных систем является необратимое увеличение работы выхода при нагревании в вакууме при температуре 95—200 °С. Этот эффект можно объяснить упорядочением структуры напыленных пленок. Авторами показана также взаимосвязь между работой выхода электронов и температурой конденсации покрытий (рис. 26). Характерно увеличение a с ростом t_k до температур, при которых не происходит химического взаимодействия между материалами покрытия и подложки. В области упорядоченной структуры значения a постоянны. Образование интерметаллических соединений приводит либо к увеличению a (для системы Fe—Al), либо к ее уменьшению (Fe—Zn и Fe—Sn) по сравнению со значениями a для чистого покрытия.

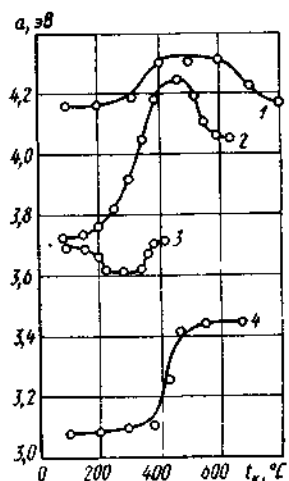


Рис. 26 Зависимость работы выхода электронов вакуумных покрытий на стали от температуры конденсации

1 — медь, 2 — олово, 3 — цинк, 4 — алюминий

Для исключения влияния t_k на характер концентрационной зависимости a медно-цинковых конденсатов последние осаждали на подложку при температуре не выше 100°C . Экспериментально установлены зависимости концентрации легирующего компонента в латунях c'_2 и медно-цинковых конденсатах c''_2 от работы выхода a :

$$c'_2 = 5,87 - 1,37a; \quad (44)$$

$$c''_2 = 4,45 - 1,06a. \quad (45)$$

При этом относительная погрешность определения состава 2—3 %.

Расхождение экспериментальных и теоретических данных можно объяснить следующим образом. Формула (42) справедлива для идеальных бинарных систем, т. е. систем, состоящих из двух компонентов. Наличие в системе ничтожных примесей других элементов или соединений элементов резко изменяет a . Кроме того, в реальных условиях на исследуемых объектах образуются различные пленки (окислы веществ, адсорбированные газы и пары влаги, жировые пленки и др.), работа выхода которых существенно отличается от ее значения для чистых металлов. Об этом свидетельствует возрастание a при выдержке образцов в атмосфере.

Рассмотренная методика не исключает влияния всех факторов и не позволяет выделить влияние на значения a каждого фактора в отдельности. Можно предположить, что содержание окислов каждого элемента пропорционально составу покрытий. Таким образом, по контактной разности потенциалов можно определить состав бинарных в частности латуней, используя зависимости, аналогичные (44) и (45), в качестве градуировочных. Метод выгодно отличается от известных возможностью повторения измерений на одном образце без его разрушения.

2. АДГЕЗИЯ ПОКРЫТИЯ К СТАЛИ

Экспериментальные исследования адгезии медных покрытий к стали показали, что в условиях высокого вакуума (10^{-3} — 10^{-2} Па) при средней скорости конденсации покрытий 4—10 мкм/мин надежная прочность сцепления обеспечивается при нанесении покрытия на подложку, температура которой не ниже 415 — 420°C . При более низких температурах адгезия неудовлетворительная,

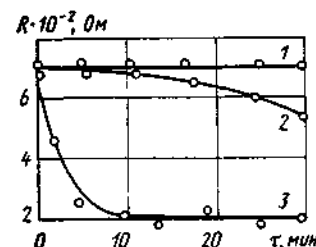


Рис. 27 Зависимость электрического сопротивления R трехслойной композиции сталь — окисел — медь от времени τ отжига в атмосфере гелия при температурах 350°C (кривая 1), 400°C (кривая 2) и 450°C (кривая 3)

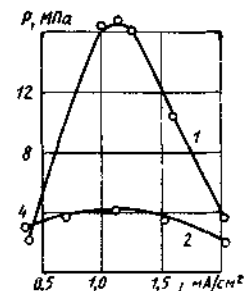


Рис. 28. Зависимость прочности сцепления медно-цинковых вакуумных покрытий со сталью от плотности тока тлеющего разряда при различной температуре подложки (содержание цинка 30—35 %, время очистки 10 с, напряжение разряда 0,4 кВ). 1 — 250°C , 2 — 100°C

покрытия имеют низкие эксплуатационные показатели. Улучшение адгезии медных покрытий с ростом температуры обусловлено диффузионным взаимодействием меди и железа в процес нанесения покрытий. Такой механизм адгезии подтверждает обнаруженная на поперечных шлифах область диффузионного взаимодействия, ширина которой увеличивается с ростом температуры. Такой тип взаимодействия теоретически обоснован и экспериментально подтвержден в работах Л. М. Герта и А. А. Бабад-Захряпина. Кроме того, возрастание адгезии при повышенных температурах можно объяснить разрушением окисной пленки на поверхности подложки и взаимодействием меди с чистым железом.

Диффузионный механизм адгезии медного покрытия к стали подтверждают результаты исследований А. И. Файнштейна диффузии меди в пленку окислов железа методом отжига системы сталь—окисел—медный конденсат.

Расчет условий прочного сцепления покрытия с основой требует знания параметров диффузии металла покрытия в окисную пленку на подложке. Результаты исследования влияния отжига на электрическое сопротивление трехслойной композиции сталь—окисел—медь приведены на рис. 27. Изменение сопротивления R вызвано встречной диффузией металлов в окисную пленку, которая, как показывают расчеты, становится существенной при температуре выше 500°C . При температуре до 450°C изменение R обусловлено только диффузией атомов меди в окисел. По определенным экспериментально значениям параметров диффузии меди в окисел железа (частотный множитель $D_0 = 4,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $Q = 2,61$ Дж/кмоль) можно рассчитать температуру подложки $T_k = t_k + 273$, при которой образуется надежное соединение. Расчет выполняют по формуле

$$T_k = Q / \{R \ln [(4hD_0 / vL^2)]\}^{-1}, \quad (46)$$

где h — толщина покрытия; v — скорость конденсации; L — толщина окисной пленки.

Расчет показывает, что надежная адгезия к стали медного покрытия толщиной 10—12 мкм ($v=3...5$ мкм/мин; $L=35$ нм) обеспечивается при температуре 410—420 °С. Это хорошо соответствует полученным экспериментальным данным.

При нанесении покрытий из медно-цинковых сплавов температура подложки ограничена температурой реиспарения цинка. В наших опытах использованы следующие способы предварительной подготовки поверхности перед осаждением покрытий:

промывка в бензине, проточной воде и сушка;

промывка в спирте, ацетоне, проточной воде и сушка;

обработка в растворе (20 г/л NaOH, 25 г/л Na₂CO₃, 25 г/л Na₃PO₄, 0,5 г/л жидкое стекло); путем кипячения при температуре 80—90 °С в течение 20 мин; промывка в проточной дистиллированной воде; сушка;

обработка стали в тлеющем разряде;

механическая обработка поверхности наждачной бумагой;

промывка в бензине, дистиллированной воде; сушка;

высокотемпературный кратковременный прогрев стали в вакууме непосредственно перед напылением до температуры 600—800 °С; охлаждение и нанесение покрытий на охлажденную поверхность.

При первых трех способах предварительной подготовки (использованы для сравнения в соответствии с рекомендациями [22]) надежное сцепление обеспечивается только при нанесении покрытий на разогретую подложку (до 200 °С для обработанной в спирте стали, до 150—160 °С для стали, обработанной в бензине или в растворе). При конденсации покрытий на подложку при температуре 250 °С максимальная прочность сцепления не превышает 5 МПа, а при последних трех способах предварительной подготовки — достигает 16—19 МПа. Отсутствие отслаивания покрытия от подложки соответствует 14—16 МПа при испытаниях методом нормального отрыва.

Обработку поверхности стали в тлеющем разряде проводили при постоянном напряжении на рабочих электродах. Давление в камере составляло 13,3 Па. Переменными параметрами тлеющего разряда были плотность тока разряда j и время обработки τ . Показано, что покрытие, нанесенное на подложку при температуре ниже 100 °С, имеет плохую адгезию к стали и отделяется от подложки либо самопроизвольно, либо при очень малых нагрузках (0,3—0,5 МПа). При температуре конденсации 100 °С максимальная прочность сцепления 4 МПа (рис. 28, кривая 2). С ростом температуры подложки прочность сцепления возрастает и при температуре 250—280 °С достигает максимальных значений (16±1,2 МПа). При температуре подложки выше 300 °С адгезия ухудшается.

Плотность тока в значительной степени определяет интенсивность очистки тлеющим разрядом [20]. С увеличением плотности

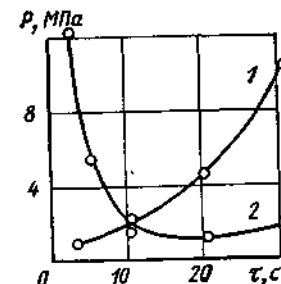


Рис. 29. Зависимость прочности сцепления медно-цинковых вакуумных покрытий со сталью от времени обработки в тлеющем разряде при различной плотности тока (содержание цинка 350—35%, напряжение разряда 0,4 кВ).

1 — $j=0,3$ мА/см²; 2 — $j=2,0$ мА/см²

тока до 1 мА/см² (рис. 28) возрастает степень очистки поверхности от различных загрязнений (жировых пленок, частиц пыли и др.). Происходит частичное разрушение поверхностных окисных пленок; при этом адгезия улучшается. Дальнейшее увеличение j приводит к интенсивному разогреванию подложки, окислению ее поверхности при данном давлении остаточных газов и снижению результирующего эффекта обработки.

При неизменных плотности тока и давлении изменение толщины окисной пленки и прочности сцепления определяется продолжительностью обработки (рис. 29). При $j < 1$ мА/см² (кривая 1) минимальное время обработки, обеспечивающее хорошую адгезию, 9—10 с. Увеличение τ до 30 с приводит к возрастанию адгезии более чем в 3 раза. При больших значениях j увеличение τ приводит к ухудшению адгезии (кривая 2). Это связано с тем, что эффект очистки при больших j максимален в первые моменты действия разряда. Наблюдается и уменьшение толщины окисной пленки. С увеличением τ существенную роль начинают играть процессы окисления поверхности. При $j=2,0$ мА/см² в течение 10—30 с происходит интенсивный разогрев поверхности до температуры 400 °С и окисление. Отрыв покрытия от основы происходит по границе окисный слой — подложка, что свидетельствует об отрицательном влиянии окисла на адгезию покрытий.

Температурный режим конденсации. Для всех способов предварительной подготовки поверхности (за исключением высокотемпературного прогрева) обнаружены общие закономерности зависимости адгезии от температуры начала конденсации. Термин «температура начала конденсации» использован при описании зависимости $P=f(t_k)$ без учета разогрева подложки в процессе нанесения покрытий. До температуры 300 °С прочность сцепления резко возрастает и для покрытий практически важных сплавов достигает 18—20 МПа; при этом разрыв происходит по соединению штифт—покрытие без отслаивания последнего.

Повышение температуры выше 350 °С приводит к резкому ухудшению адгезии, что можно объяснить интенсивным реиспарением цинка. Формирующееся покрытие взаимодействует с подложкой как чисто медное; надежная адгезия в этом случае достигается только при температуре 415—420 °С.

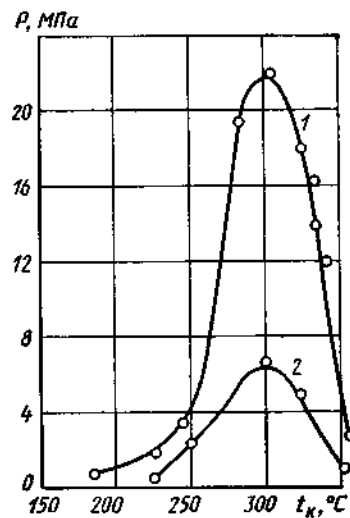


Рис. 30. Зависимость прочности сцепления медно-цинковых вакуумных покрытий со сталью от температуры начала конденсации (обработка поверхности в спирте):

1 — 30—35% Zn; 2 — 50—60% Zn

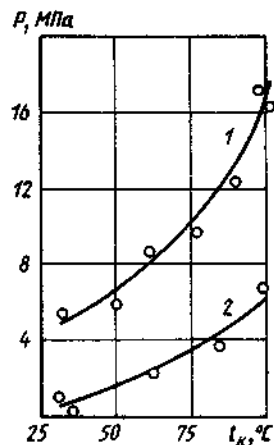


Рис. 31. Зависимость прочности сцепления медно-цинковых вакуумных покрытий со сталью от температуры начала конденсации (обработка поверхности — высокотемпературный прогрев):

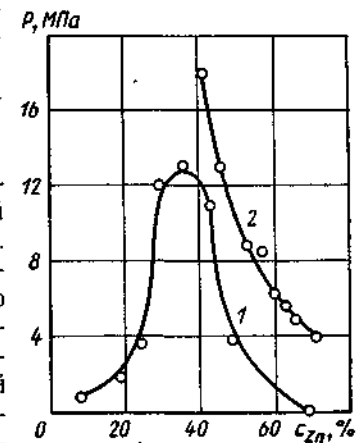
1 — 30—35% Zn; 2 — 60% Zn

Характерные температурные зависимости адгезии при использовании первых пяти видов предварительной подготовки приведены на рис. 30. Несколько иной характер адгезии отмечен в случае применения высокотемпературного прогрева (рис. 31). Минимальная температура начала конденсации, обеспечивающая надежную адгезию, составляет 80—100 °С. Отличие от рассмотренных случаев заключается в том, что уже при 100 °С адгезия достигает максимального значения (16—18 МПа), которое можно оценить количественно методом нормального отрыва, и в дальнейшем с ростом t_k не меняется. Это объясняется отсутствием окисных пленок на поверхности обработанной таким способом стали и взаимодействием материала покрытия с чистой поверхностью.

Зависимость прочности сцепления от состава покрытия. При содержании цинка до 30—40 % (рис. 32) адгезия возрастает с ростом содержания цинка в покрытии, а при более высоких его концентрациях — уменьшается. Аналогичные результаты отмечены в работе [22]. Такой характер зависимости $P=f(c_{Zn})$ сохраняется при всех видах предварительной подготовки поверхности за исключением высокотемпературного прогрева. В последнем случае прочность сцепления покрытий, содержащих до 40 % Zn, довольно высокая (18—20 МПа). С увеличением c_{Zn} более 40% прочность сцепления уменьшается, однако ее значения выше, чем при других способах предварительной подготовки (рис. 32, кривая 2).

Рис. 32. Концентрационная зависимость прочности сцепления медно-цинковых вакуумных покрытий со сталью:

1 — 200 °С, механическая обработка поверхности; 2 — 100 °С, обработка поверхности — высокотемпературный прогрев



Выявлена взаимосвязь температурной и концентрационной зависимостей адгезии медно-цинковых покрытий. Весь исследованный диапазон температур конденсации можно условно разбить на две области: низкотемпературную (до 200—240 °С) и высокотемпературную (выше 270 °С). В первой области характер взаимодействия покрытия и подложки определяется кривой 1 (рис. 32); при содержании цинка более 60% отмечено самопроизвольное отслаивание покрытия и его растрескивание.

В высокотемпературной области немонотонный характер концентрационной зависимости адгезии сохраняется, однако, для составов, содержащих 60—70% цинка, самопроизвольного отслаивания покрытия не наблюдается.

Предложено следующее объяснение наблюдаемым закономерностям. При низких температурах конденсации адгезия обусловлена ван-дер-ваальсовыми силами, причем силы взаимодействия существенно зависят от материала покрытия. Экспериментально установлено, что при одинаковых условиях нанесения покрытия силы взаимодействия со сталью для цинка значительно больше, чем для меди. С этих позиций возрастание адгезии с увеличением доли Zn в покрытии можно объяснить увеличением числа атомов Zn на границе с подложкой, приходящихся на единицу площади контактирующих поверхностей.

При содержании цинка более 40% выявлены соединения CuZn и Cu_5Zn_8 , концентрация которых, вероятно, возрастает пропорционально содержанию Zn в сплаве. Эти соединения имеют очень высокую микротвердость (до 56 ГПа) и склонны к растрескиванию. Самопроизвольное отслаивание таких покрытий свидетельствует об образовании слабых связей указанных соединений со стальной подложкой.

В высокотемпературной области характер взаимодействия покрытия и подложки несколько иной. Установлено [20], что при температуре конденсации около 300 °С цинк образует со сталью соединения типа Fe—Zn с преобладанием FeZn_2 . Прочность сцепления полностью обусловлена прочностью смежных слоев на границе покрытие—подложка. Как правило, интерметаллические соединения достаточно хрупки и ухудшают адгезию. При содержании Zn более 40% возможно образование соединений типа Fe—Zn и Cu—Zn . Однако определяющим фактором в уменьшении адгезии следует считать образование соединения Fe—Zn .

3. ПОРИСТОСТЬ ПОКРЫТИЯ

Пористость — один из наиболее важных параметров, определяющих эксплуатационные показатели покрытий, в частности их защитные свойства. Основными технологическими параметрами металлизации, определяющими пористость, являются температура подложки, скорость конденсации, толщина покрытия и температурный режим охлаждения. Для многокомпонентных покрытий дополнительным фактором является их состав.

При исследовании пористости вакуумных медных покрытий нами применен метод планирования эксперимента. В соответствии с рекомендациями В. Б. Тихомирова [25], а также на основании обобщения известных данных по пористости n математической моделью зависимости $n=f(h)$ (h — толщина покрытия) выбрана степенная функция, а моделями зависимости n от остальных факторов (табл. 7) — показательная. Применено планирование первого порядка с варьированием факторов на двух уровнях (табл. 7); использован факторный план типа 2^4 .

Уравнение регрессии в рассматриваемом случае имеет вид

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i X_i + \sum_{i=1}^4 b_{ij} X_i X_j, \quad (47)$$

где $y = \lg n$ (n — пористость покрытий, см^{-2}); b_0 — свободный член уравнения регрессии; b_i — линейные коэффициенты регрессии; b_{ij} — коэффициенты парного взаимодействия факторов; X_i, X_j — кодированные значения факторов.

$$X_i = (x_i - x_0) / \Delta x; \quad i = 1, 3, 4; \quad (48)$$

$$X_2 = (2 \lg h - \lg h_{\max} - \lg h_{\min}) / (\lg h_{\max} - \lg h_{\min}). \quad (49)$$

Оценка пористости по числу очагов коррозии, выявленных после выдержки образцов в течение 72 ч в растворе NaCl, а также ре-

Таблица 7. Уровни и интервалы варьирования факторов при исследовании пористости медных покрытий

Фактор	Значение фактора при уровне варьирования		Интервал варьирования
	-1	+1	
Температура конденсации $t_k, ^\circ\text{C}$	400	700	300
Толщина покрытия $h, \text{мкм}$	5	20	15
Скорость конденсации $v_k, \text{мкм/мин}$	1	20	19
Скорость охлаждения $v_{охл}, ^\circ\text{C/мин}$	65	15	50

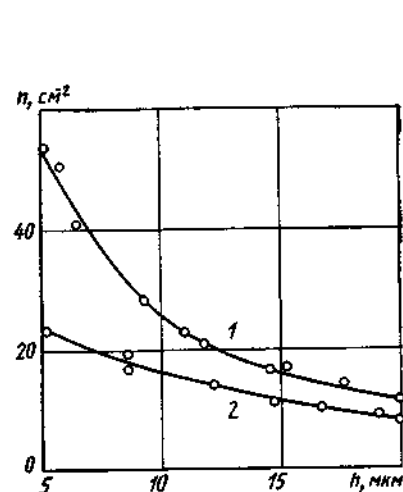


Рис. 33. Зависимость пористости медных вакуумных покрытий на стали от их толщины и параметров режима осаждения: 1 — $t_k = 400^\circ\text{C}$; $v_{охл} = 65^\circ\text{C/мин}$; 2 — $t_k = 700^\circ\text{C}$; $v_{охл} = 15^\circ\text{C/мин}$

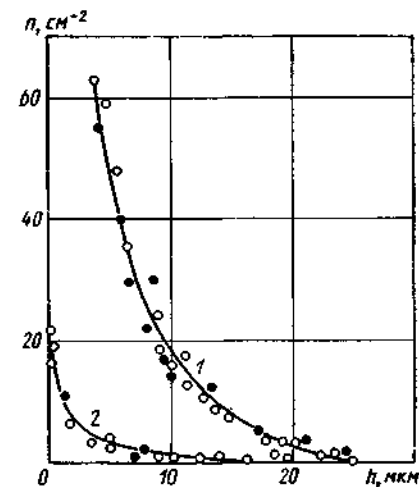


Рис. 34. Зависимость пористости медных (темные точки) и медно-цинковых (светлые точки) вакуумных покрытий на стали от их толщины (испытания в тропическом климате в течение 90 сут.): 1 — подсчет очагов коррозии; 2 — ферроксильный метод

зультаты статистической обработки приведены в табл. 8. Окончательно зависимость пористости от исследованных факторов имеет вид

$$n = 800h^{-1,5+0,0012t_k-0,002v_{охл}} \exp(0,009V_{охл} - 0,0036t_k), \quad (50)$$

Скорость конденсации не влияет на пористость. Справедливость выбора моделей проведена на серии опытов. Результаты одной из серий приведены на рис. 33. Математическая модель (линии) хорошо соответствует реальной зависимости (точки) пористости от исследованного фактора, в частности от толщины.

Исследования пористости медно-цинковых вакуумных покрытий на стали показали, что определяющим фактором является толщина покрытий, а зависимость пористости от других параметров выражена нечетко и не характерно. Это обусловлено тем, что температурный режим конденсации медно-цинковых покрытий достаточно узкий ($260-300^\circ\text{C}$); скорость охлаждения также невозможно регулировать в широких пределах. Зависимости пористости от толщины приведены на рис. 34. Для сравнения приведена зависимость пористости от толщины медных покрытий, полученных при температуре $320-350^\circ\text{C}$. Различие кривых 1 и 2 обусловлено тем, что ферроксильный метод выявляет поры, диаметр которых превышает $4-6 \text{ мкм}$, в то время как очагами коррозии являются и более мелкие поры.

Сквозные поры в медных и медно-цинковых вакуумных покрытиях, как и в покрытиях из других металлов, образуются по разным причинам. Мелкие (до 2—3 мкм) и средние поры возникают на локальных неоднородностях поверхности (например, следы прокатки); их появление связано с наличием посторонних частиц на поверхности (пыли, остатков моющих веществ и др.), газовой деформацией подложки при ее нагревании в вакууме. Данные рис. 34 соответствуют мелким и средним порам. Появление в покрытиях крупных пор (9—15 мкм) не подчиняется каким-либо закономерностям и связано с забрызгиванием поверхности подложки и формирующегося покрытия частицами расплавленного металла. Визуальное наблюдение за процессом испарения показало, что забрызгивание испаряемого вещества наиболее часто происходит в начальных и завершающих стадиях испарения и обусловлено наличием температурных градиентов в испарителе, возникающих из-за плохой смачиваемости испаряемого материала и испарителя, а также газовой деформацией из расплава. Специальные меры позволяют свести к минимуму появление крупных пор, обусловленное этими причинами.

Влияние температуры подложки и скорости охлаждения на пористость, как это следует из анализа уравнения (50), в большей степени сказывается при малой толщине h покрытия. При $h > 20$ мкм существенной зависимости пористости от t_k и $v_{охл}$ не наблюдается.

Характер температурной зависимости пористости можно объяснить следующим образом. При высоких температурах конденсации с подложки до начала осаждения покрытия удаляется значительная часть загрязнений и происходит интенсивное обезгаживание поверхности. Таким образом устраняется основная причина возникновения мелких и средних пор. С другой стороны, можно предположить, что очагами поражения могут быть и дефекты самого покрытия, в частности несовершенство кристаллического строения конденсата. Повышение температуры приводит к возрастанию упорядоченности структуры покрытия [22] вследствие увеличения подвижности конденсирующихся атомов и первичных структурных образований. Снижение температуры приводит к «замораживанию» дефектов покрытия, которые впоследствии могут стать очагами коррозионного поражения. Определить отдельно влияние этих факторов на значения пористости довольно трудно.

Температурный режим конденсации определяет пористость формирующегося покрытия, тогда как режим охлаждения влияет на уже сформированное покрытие. Можно предположить, что при малых $v_{охл}$ формируется более равновесная структура, напряжения в покрытии незначительны, плотность дефектов относительно невысокая. Это обуславливает высокую сплошность покрытий. При охлаждении с большой скоростью в образцах возрастают напряжения, особенно на участках с небольшой толщиной покрытия (выступы прокатки на поверхности, частицы, прочно сцепленные с подложкой, и др.). Эти участки при воздействии агрессивных

сред становятся в дальнейшем дополнительными очагами коррозии, что и определяет визуальное увеличение пористости. Такое объяснение хорошо согласуется с тем, что наблюдаемый эффект выражен более четко при малых толщинах покрытия и низких температурах конденсации.

Число пор, выявленных на образцах после испытаний в 3%-ном растворе NaCl и в тропическом климате, различно: в растворе NaCl пористость покрытий толщиной 20 мкм достаточно высокая (8—10 см⁻²); в тропическом климате покрытия практически беспористые. В связи с этим при использовании термина «пористость» следует учитывать, что речь идет не о сплошности покрытия (наличии сквозных дефектов на единицу площади покрытия), а об очагах коррозионного разрушения. Число последних определяется не только параметрами металлизации, но и условиями эксплуатации покрытий.

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДНЫХ И МЕДНО-ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ

Авторами исследованы основные электрохимические характеристики покрытий и их взаимосвязь с параметрами режима осаждения. Материалом подложки служила тонколистовая сталь 08кп; в качестве среды для проведения исследований был выбран 3%-ный раствор NaCl. Параллельно исследованы гальванические медные покрытия, осажденные из сульфатных электролитов по стандартной методике.

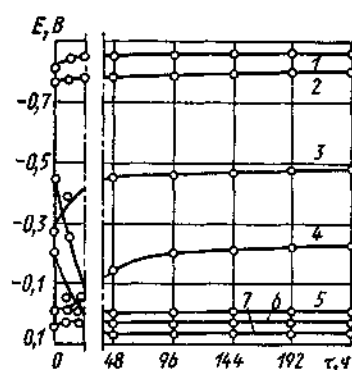


Рис. 35. Зависимость электродного потенциала E от времени τ в 3%-ном NaCl:

1 — цинковый конденсат; 2 — цинковое покрытие на стали; 3 — сталь 08кп; 4 — медное покрытие на стали; 5 и 6 — медно-цинковый конденсат с содержанием цинка соответственно 35—37 и 18—22%. 7 — медный конденсат

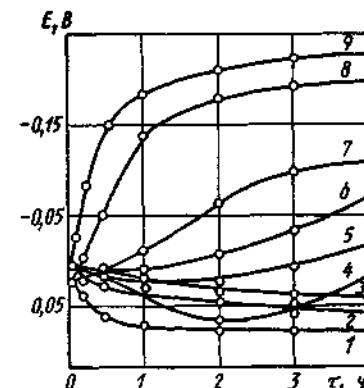


Рис. 36. Зависимость электродного потенциала E медно-цинковых вакуумных покрытий различной толщины на стали от времени τ ($c_{2n} = 33 \dots 37 \%$, температура конденсации $t_k = 250 \dots 300^\circ\text{C}$):

1 — $h = 25$ мкм; 2 — $h = 15$ мкм; 3 — $h = 13$ мкм; 4 — $h = 12$ мкм; 5 — $h = 10$ мкм; 6 — $h = 7$ мкм; 7 — $h = 5$ мкм; 8 — $h = 2$ мкм; 9 — $h = 1$ мкм

Таблица 8. Пористость медных вакуумных покрытий на стали

Номер опыта	Характеристики покрытия				Эксперимент				Расчет						
	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	n_1	n_2	\bar{n}	μ	$(n_i - \bar{n})^2$	$(n_i - \bar{n})$	$(n_i - \bar{n})^2$	ν_c	n_c	$(\bar{n} - n_c)$	$(\bar{n} - n_c)^2$
1	-	-	-	+	50	56	53	1,7243	3	3	9	1,7572	53,5	0,5	0,25
2	-	-	-	-	39	43	41	1,6128	2	2	4	1,6076	39,9	1,1	1,21
3	-	-	-	+	51	57	54	1,7324	3	3	9	1,7275	53,5	0,5	0,25
4	-	-	-	+	37	41	39	1,5911	2	2	4	1,6011	39,9	0,9	0,81
5	-	-	+	+	9	11	10	1,0000	1	1	1	1,0309	10,7	0,7	0,49
6	-	+	+	-	8	10	9	0,9542	1	1	1	0,9645	9,2	0,2	0,04
7	-	+	+	+	9	11	10	1,0000	1	1	1	1,0309	10,7	0,7	0,49
8	-	+	+	-	8	10	9	0,9542	1	1	1	0,9645	9,2	0,2	0,04
9	+	-	-	+	32	38	35	1,5441	3	3	9	1,5121	32,5	2,5	6,25
10	+	-	-	-	21	23	22	1,3424	1	1	1	1,3857	24,3	2,3	5,29
11	+	+	-	+	27	33	30	1,4771	3	3	9	1,5121	32,5	2,5	6,25
12	+	+	-	-	20	22	21	1,3222	1	1	1	1,3857	24,3	2,3	5,29
13	+	+	-	+	9	11	10	1,0000	1	1	1	1,0309	10,8	0,8	0,64
14	+	+	+	-	8	10	9	0,9542	1	1	1	0,9645	9,2	0,2	0,04
15	+	+	+	+	9	11	10	1,0000	1	1	1	1,0315	10,8	0,8	0,64
16	+	-	-	-	8	10	9	0,9542	1	1	1	0,9651	9,2	0,2	0,04

Примечание. В последних четырех графах приведены результаты статистической обработки данных в соответствии с рекомендациями работы [23].

Таблица 9. Электродный потенциал E медных вакуумных покрытий на стали в 3 %-ном NaCl

Номер опыта	Значения E , мВ, при τ						
	10 мин	1 ч	2 ч	4 ч	1 сут	2 сут	3 сут
1	-80	-190	225	-265	-280	-325	-335
2	-90	-180	-200	-225	-280	-305	-315
3	-80	-180	-215	-225	-285	-315	-330
4	-140	-220	-260	-270	-315	-330	-345
5	0	-45	-75	-85	-135	-175	-200
6	+25	0	+20	+10	+15	+10	+10
7	-10	-120	-160	-185	-220	-240	-250
8	+15	-5	0	+20	+20	+20	+20
9	-50	-95	-125	-175	-230	-250	-270
10	-80	-125	-155	-180	-220	-265	-270
11	-30	-90	-155	-170	-225	-245	-275
12	-15	-120	-170	-190	-225	-250	-255
13	-20	-20	-20	-20	-10	0	0
14	-25	-25	-10	0	0	-15	-20
15	-20	-80	-115	-140	-185	-185	-195
16	0	0	+10	+15	+15	+15	+15

Зависимость электродного потенциала некоторых систем от времени приведена на рис. 35. Здесь и далее на рисунках и в таблицах значения электродного потенциала приведены по отношению к нормальному водородному электроду. Конденсаты получены на стеклянных подложках и затем отделены от них; толщина покрытий 15 ± 2 мкм (медь) и 10 мкм (цинк). Из рис. 35 и данных работы [22] следует, что электрохимическая природа медных и цинковых покрытий на стали прямо противоположна. Цинковые покрытия являются анодами и защищают сталь электрохимически, медные покрытия — катодами и ускоряют коррозию стали в порах покрытий. Наличие пор в цинковом покрытии сказывается только на скорости его растворения; потенциал цинкового конденсата близок к потенциалу цинкового покрытия. Медное покрытие не разрушается, коррозионные очаги локализуются в местах сквозных пор в покрытии. Поведение беспористого медного покрытия аналогично поведению чистой меди (на рис. 35 данных нет).

Влияние цинка на изменение электродного потенциала медно-цинковых конденсатов (рис. 35, кривые 5 и 6) существенно уже в начале испытаний. Через 1 ч после погружения в раствор потенциалы конденсатов различных составов практически одинаковы. Значения E для меди и медно-цинковых конденсатов близки, и медно-цинковое покрытие также является катодом по отношению к стали.

Влияние параметров режима осаждения на характер зависимости $E=f(\tau)$ иллюстрируют данные табл. 9 (номера опытов соответствуют номерам, указанным в табл. 8). Наряду с сохранением тенденции сдвига E в область более отрицательных значений

с уменьшением h , снижением t_k и увеличением $v_{\text{охл}}$ отмечается влияние v_k (сравнение опытов 5—8 и 13—16). Математическую модель для электродных потенциалов, аналогичную приведенной для пористости, построить сложно. Можно лишь предположить, что сочетание значений параметров осаждения, близких их значениям в опытах 5, 7 и 15, приводит к качественному изменению пор — их средний размер возрастает. Этим объясняются более отрицательные значения E по сравнению с полученными в опытах 6, 8, 14 и 16 при равенстве числа пор. Кривая 4 (рис. 35) получена на образце со средними параметрами осаждения ($t_k=550^\circ\text{C}$; $v_k=5$ мкм/мин; $v_{\text{охл}}=25^\circ\text{C}/\text{мин}$).

При исследовании медно-цинковых вакуумных покрытий с содержанием цинка до 35—38% и медных покрытий толщиной 2—30 мкм установлено, что характер зависимости $E=f(\tau)$ в основном определяется пористостью (толщиной) — рис. 36; влияние состава на изменение потенциала незначительно. Отсутствие стабилизации потенциала на малопористых образцах в течение 10 сут. свидетельствует о значительном влиянии даже единичных пор. Глубинные коррозионные процессы в таких порах заторможены, и стойкость покрытий можно считать удовлетворительной.

С увеличением пористости происходит сдвиг потенциала в область отрицательных значений. Характерно, что в начале испытаний потенциал не зависит от пористости, а с течением времени расхождение увеличивается, достигая 330 мВ через 5 ч после начала испытаний. В дальнейшем потенциал пористых покрытий становится более отрицательным (кривые 8 и 9), приближаясь к потенциалу стали без покрытия. Беспористые медно-цинковые покрытия на стали (рис. 36, кривая 1 и табл. 10) аналогичны по поведению медно-цинковому конденсату (см. рис. 35, кривые 5 и 6). Рассмотренные закономерности справедливы в основном при продолжительности испытаний 5—7 ч. В дальнейшем потенциал пористых покрытий стабилизируется и колеблется в пределах погрешности измерений (± 5 мВ — см. табл. 10).

Таблица 10. Электродный потенциал медно-цинковых вакуумных покрытий на стали в 3%-ном NaCl

h , мкм	n , см ⁻²	Значения E , мВ, при τ					
		0,5 сут	1 сут	2 сут	3 сут	5 сут	10 сут
>25	0	+70	+70	+60	+65	+70	+70
15	0,40	+50	+50	+50	+35	+15	+10
13	0,60	+50	+40	+30	+20	+10	+10
12	0,70	-70	-70	-85	-90	-95	-95
10	0,80	-50	-60	-75	-75	-75	-80
7	1,10	-80	-110	-110	-110	-110	-110
5	1,50	-135	-140	-140	-140	-150	-155
2	2,10	-200	-200	-200	-200	-205	-200
1	3,0	-200	-200	-210	-210	-210	-220

Таблица 11. Плотность тока коррозионных элементов $j_{\text{кэ}}$ на поверхности стали с медными вакуумными покрытиями в 3%-ном NaCl (номера опытов соответствуют указанным в табл. 8)

Номер опыта	Значения $j_{\text{кэ}}$, мкА/см ² , при τ						
	10 мин	1 ч	2 ч	4 ч	1 сут	2 сут	3 сут
1	13,0	27,8	31,5	35,5	30,2	39,2	39,5
2	14,0	26,5	28,8	31,5	36,6	38,5	39,0
3	13,0	26,5	30,2	31,5	37,0	39,0	40,0
4	21,2	31,2	35,0	35,8	39,0	40,0	40,5
5	5,0	9,0	12,5	14,0	20,5	25,8	28,8
6	3,2	5,0	3,5	4,2	4,0	4,2	5,0
7	5,8	18,2	24,0	26,8	31,2	33,2	34,2
8	4,0	4,7	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5
9	9,6	15,2	19,0	25,8	32,0	34,2	35,6
10	13,0	19,0	23,2	26,5	33,2	35,5	35,6
11	7,5	14,0	23,2	26,2	31,5	33,8	36,2
12	6,2	18,2	25,2	27,5	33,8	34,2	34,5
13	6,0	6,0	6,0	6,0	5,8	4,8	5,0
14	7,0	7,0	5,8	5,0	5,0	6,2	6,0
15	6,0	13,0	17,5	21,5	26,8	26,8	28,2
16	5,0	5,0	4,2	4,0	4,0	4,0	4,0

По защитным свойствам гальванические покрытия уступают вакуумным. По характеру зависимости $E=f(\tau)$ гальванические покрытия толщиной 23—25 мкм аналогичны вакуумным толщиной 7 мкм; при этом смещение потенциалов в отрицательную область у гальванических покрытий происходит более резко. Через сутки образцы с покрытием толщиной 35—40 мкм также начинают корродировать, а их потенциал приближается к потенциалу стали без покрытия. И только покрытия толщиной 55—60 мкм в течение длительного срока сохраняют защитные свойства.

Характер протекания электродных процессов при потенциалах коррозии проанализирован с применением метода коррозионных элементов (И. Л. Розенфельд). Установлено (табл. 11), что на плотность тока коррозионных элементов $j_{\text{кэ}}$ системы сталь — медное вакуумное покрытие влияют не только толщина покрытий, но и параметры режима осаждения. При равенстве числа очагов коррозионного разрушения (см. табл. 8 — опыты 5—8 и 13—16) ТКЭ в опытах 5, 7 и 15 $j_{\text{кэ}}$ существенно больше, чем в опытах 6, 8, 13, 14 и 16. Это подтверждает предположение о том, что параметры режима осаждения не только влияют на значение пористости, но и определяют качественное различие пор. В частности, при жестких параметрах режима осаждения покрытий, по-видимому, увеличивается средний диаметр пор.

Относительно характера поляризации электродов и пористости можно предположить следующее: приближение потенциала системы к потенциалу стали свидетельствует о слабой поляризации подложки и увеличении площади пораженной поверхности. Приближение потенциала системы к потенциалу меди соответствует

Таблица 12. Плотность тока $j_{кз}$ в покрытиях различной толщины на стали (в 3 %-ном NaCl)

h, мкм	Значения $j_{кз}$, мкА/см ² , в покрытиях				
	вакуумном медном	вакуумном медно-цинковом	гальваническом медном по данным		
			авторов	Д. Томсона	И. Л. Розенфельда
1	43,0(37,5)	27,5	—	41,0	33,5
2	—	27,5	—	—	—
5	39,5(32,0)	21,0	—	—	—
10	— (14,5)	9,5	—	24,0	28,5
15	27,5(—)	0,7	—	29,0	15,5
17	17,5(—)	—	—	—	—
20	4,5(5,0)	—	—	—	—
25	—	0	36,0	13,5	4,5
30	2,5(2,5)	—	—	—	—
40	— (1,0)	—	—	3,0	2,5
50	—	—	—	2,0	1,0
60	—	—	—	2,0	1,0

Примечание. Для вакуумных медных покрытий без скобок даны значения $j_{кз}$ при шероховатости стали $Ra=0,7$ мкм, в скобках — при $Ra=0,1$ мкм.

усилению анодной поляризации и уменьшению площади пораженной медной поверхности. При этом на степень поляризации стали в порах медного покрытия влияют не только число пор, но и их размеры.

В табл. 12 приведены значения $j_{кз}$ на поверхности стали с медными покрытиями различной толщины в 3 %-ном NaCl. Для сравнения приведены значения $j_{кз}$ для гальванических (данные И. Л. Розенфельда и Д. Томсона) и медно-цинковых вакуумных покрытий. Значения $j_{кз}$ в наших исследованиях определены через 24 ч после погружения в раствор, для гальванических медных покрытий — через 2 ч. Для всех покрытий характерно уменьшение $j_{кз}$ с увеличением толщины покрытий, однако для вакуумных покрытий оно существенно меньше. Более низкие значения $j_{кз}$ для гальванических покрытий объясняются малым временем испытаний. Если использовать значения E , полученные через 24 ч, то, как следует из табл. 12, значения $j_{кз}$ существенно изменятся.

Из данных табл. 12 следует еще одно важное обстоятельство. Плотность тока $j_{кз}$ для вакуумных медно-цинковых покрытий на стали существенно меньше, чем для медных, что однозначно определяет более высокие защитные свойства системы Cu—Zn. Это подтверждают данные натуральных коррозионных испытаний (см. п. 5 данной главы), несмотря на то, что пористость покрытий обоих видов одинакова (см. рис. 34). По аналогии с изложенным можно предположить, что размеры пор в медно-цинковых покрытиях меньше, чем в медных.

Результаты поляризационных исследований беспористых медно-цинковых покрытий и латуней различных марок в 3 %-ном

Таблица 13. Плотность тока коррозионных элементов на поверхности стали с медными покрытиями различной толщины при внешней поляризации в 3 %-ном NaCl

Потенциал поляризации, мВ ($E_{ст}^* = -140$ мВ)	Значения $j_{кз}$, мкА/см ² , для покрытий толщиной h, мкм					
	вакуумных			гальванических		
	h = 3 . . . 5	h = 10 . . . 12	h = 25 . . . 30	h = 23 . . . 25	h = 55 . . . 60	
<i>Анодная поляризация</i>						
+53	15,0	3,0	2,0	4,2	2,2	
+65	32,0	12,0	3,3	10,5	4,5	
+90	88,0	20,0	14,5	22,0	14,0	
+115	136,0	65,0	50,0	75,0	54,0	
+140	720,0	160,0	170,0	190,0	165,0	
<i>Катодная поляризация</i>						
-10	12,0	3,0	2,0	10,0	3,0	
-110	25,0	6,8	5,0	23,0	5,6	
-210	48,0	15,0	9,5	50,0	10,0	
-310	100,0	40,0	28,0	106,0	32,0	
-410	160,0	75,0	66,0	147,0	66,0	
-510	140,0	64,0	60,0	123,0	64,0	

* $E_{ст}$ — стационарный потенциал меди.

NaCl показали, что анодные процессы на образцах обоих видов идентичны. Для медно-цинковых покрытий и латуней при содержании Zn 35—37 % крутизна поляризационных кривых составляет 100—120 В·см²/А, а при содержании Zn до 10 % — 55—60 В·см²/А. По электрохимическому поведению низколегированные медно-цинковые сплавы практически не отличаются от чистой меди. При потенциале поляризации порядка +200...+215 мВ наблюдается противоположный ход анодных поляризационных кривых. Соответствующие значения потенциалов можно рассматривать как потенциалы пассивации меди в данной агрессивной среде.

Пористость покрытий существенно влияет на ход поляризационных кривых медных и медно-цинковых вакуумных покрытий на стали (табл. 13). При одинаковых значениях потенциалов поляризации, как анодной, так и катодной, плотность тока уменьшается с уменьшением пористости (ростом толщины) покрытий. Сравнительный анализ поведения вакуумных и гальванических покрытий при внешней поляризации подтверждает вывод о том, что гальванические покрытия имеют более низкую коррозионную стойкость по сравнению с вакуумными той же толщины.

5. ЗАЩИТНЫЕ И ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Результаты ускоренных коррозионных испытаний вакуумных и гальванических покрытий в 3 %-ном NaCl в течение 60 сут (табл. 14) подтвердили вывод, сделанный на основании данных электрохимических исследований, о более высокой стойкости вакуумных покрытий. Для обеспечения надежной защиты стали в данной среде толщина вакуумных покрытий может быть в 2,5—3,0 раза меньше толщины гальванических покрытий. Потускнение поверхности и образование зеленого налета на поверхности образцов можно объяснить окислением меди под действием растворенного в воде кислорода воздуха, а также взаимодействием меди и ее окислов с ионами хлора. Окисление приводит к образованию пленок Cu_2O ; взаимодействие с хлором сопровождается образованием хлоридов меди. Оценка коррозионной стойкости по десятибалльной шкале показывает, что вакуумные покрытия толщиной 20—25 мкм и гальванические толщины 55—60 мкм обеспечивают надежную защиту стали в растворах, содержащих ионы хлора.

В результате ускоренных коррозионных испытаний образцов в камере тепла и влаги, работающей по циклическому режиму, установлено изменение внешнего вида образцов уже через один цикл. В дальнейшем, несмотря на значительное изменение внешнего вида образцов (потускнение поверхности, появление зеленовато-фиолетового налета), потери их массы находятся в пределах погрешности взвешивания (порядка 0,3 мг). Для сохранения декоративных свойств покрытий при эксплуатации в жестких условиях (капельная конденсация влаги, нейтральные водные растворы) можно рекомендовать дополнительную защиту (наполнение пор, лаковые покрытия и т. п.).

Таблица 14. Коррозионная стойкость медных покрытий в 3 %-ном NaCl

Покрытие	h, мкм	k_m^- , г/(м ² ·ч)	Балл и группа коррозионной стойкости покрытия
Вакуумное	5—7	Сплошное поражение 0,05—0,06	—
	10—12		5, стойкое
	20—25	0,008—0,012 0,007—0,009	4, стойкое
	40—50		—
Гальваническое	10—12	Сплошное поражение 0,072—0,074	—
	23—25		—
	35—40	0,027—0,034 0,009—0,010	4, стойкое
	55—60		—

Примечание. k_m^- — массовый показатель скорости коррозии.

Испытания покрытий в условиях тропического климата показали, что при $h=20$ мкм и более их можно считать беспористыми. Количественный анализ коррозионной стойкости показал, что при малой толщине покрытий (10—15 мкм для медных и 5—8 мкм для медно-цинковых покрытий) потери массы резко уменьшаются с увеличением толщины. При $h=15...17$ мкм (Cu) и $h=10...12$ мкм (Cu—Zn) коррозионные процессы стабилизируются: изменение массы образцов не зависит от толщины. Фазовый анализ продуктов коррозии показал, что после механического удаления ржавчины на образцах малой толщины отмечено наличие Fe_3O_4 (до снятия продуктов коррозии зафиксировано наличие Fe_3O_4 , FeO и $Fe_2O_3 \cdot H_2O$). Это обусловлено тем, что слабо сцепленные продукты коррозии железа (FeO и $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$) легко удалить технической очисткой; соединения Fe_3O_4 можно удалять полностью только химическим путем.

Коррозионное поведение исследованных покрытий зависит от свойств возникающих на поверхности покрытия защитных пленок. Торможение электрохимических реакций может быть связано не только с образованием на поверхности нерастворимого окисла Cu_2O или труднорастворимых сульфатов, но и с наличием растворимых продуктов коррозии, например хлоридов. Е. Маттсон и Р. Хольм считают, что коррозионная стойкость меди в различных климатических районах, в том числе в морском климате, определяется в основном природой и концентрацией агрессивных примесей в воздухе. Последние не только разрушают защитные слои на меди и ее сплавах, но и способствуют образованию растворимых соединений меди. В равной степени это относится к медным и медно-цинковым вакуумным покрытиям на стали. Оценка коррозионной стойкости покрытий в условиях морского климата приведена в табл. 15. Вакуумные покрытия толщиной более 20—25 мкм обеспечивают механическую защиту стали. По характеру коррозионного разрушения в приморском районе беспористые медные и медно-цинковые покрытия идентичны образцам меди и латуни.

Метод испарения и конденсации в вакууме перспективен при создании защитно-декоративных покрытий. Авторами изучены технологические режимы нанесения декоративных покрытий из сплавов на основе меди, получаемых методом раздельного испарения компонентов. Исследованы также тонкие декоративные покрытия из медно-цинковых сплавов, получаемые осаждением цинка

Таблица 15. Коррозионная стойкость медных и медно-цинковых вакуумных покрытий на стали в тропическом климате приэкваториальной Атлантики

Покрытие	k_m^- , г/(м ² ·ч)	П, мм/год	Балл и группа коррозионной стойкости покрытия
Медное	0,01	0,0098	3, стойкое
Медно-цинковое	0,0033	0,0035	2, стойкое

Таблица 16. Характеристики диффузионных слоев при конденсации цинка на нагретую поверхность стали

Температура подложки, °С	Покрытие	Коэффициент рассеяния, %
Ниже 270	Серое (конденсированный чистый цинк)	—
270—300	Темно-желтое, матовое, тусклое	78 ± 5
300—340	Темно-желтое, матовое	65 ± 2
340—360	Ярко-желтое, матовое	60 ± 3
360—375	Ярко-желтое, блестящее	32 ± 2
375—410	Светло-желтое, блестящее	27 ± 3
410 и выше	Медное (отсутствие конденсации цинка и диффузионного взаимодействия)	26 ± 2

на нагретую поверхность медного покрытия. В результате диффузионного взаимодействия между цинком и медью в процессе конденсации образуются тонкие поверхностные слои сплава, обладающие хорошими декоративными свойствами. Характер образования диффузионных зон определяется температурой конденсации; изучение этого параметра было выполнено на образцах переменного сечения, нагреваемых электрическим током. При конденсации цинка на подложку со скоростью 5—6 мкм/мин выявлены зоны диффузионного взаимодействия (табл. 16). При температуре 360—410 °С диффузионные слои состоят в основном из α -фазы, в диапазоне 340—360 °С — из α - и β -фазы, при 270—340 °С преимущественно из β -фазы. Количественный анализ состава диффузионных слоев затруднен из-за их малой толщины, однако по аналогии с приведенными выше данными можно утверждать, что при 340—410 °С в покрытии содержится до 40 % цинка. Отражающая способность покрытий хорошая. Формирование декоративных покрытий определяется температурой медного подслоя и в значительной степени — режимом испарения компонентов. Покрытия получают в одном напылительном цикле, но длительность процесса возрастает, так как компоненты наносят поочередно, а не одновременно.

Результаты, изложенные в данной главе, можно использовать при разработке технологии нанесения на различные изделия и материалы защитных, защитно-декоративных и функциональных покрытий из меди и медно-цинковых сплавов.

ВАКУУМНЫЕ ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Наибольшей коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах обладают высоколегированные хромистые и хромоникелевые стали. Применение хромистых сталей с содержанием хрома более 28 % ограничено из-за низкой ударной вязкости и трудностей производства.

Перспективным направлением в создании новых конструкционных материалов с высокой коррозионной стойкостью и одновременном сокращении расхода дефицитных коррозионно-стойких сталей является разработка технологических процессов нанесения железохромовых покрытий на малолегированные стали. В лаборатории ОТИПП разработаны и исследованы процессы нанесения железохромовых покрытий при использовании метода термического напыления и ионного осаждения. В данной главе рассмотрены особенности получения и защитные свойства покрытий, нанесенных методом термического напыления. Основы технологии ионного осаждения и ее применение при создании защитных железохромовых покрытий изложены в гл. 8 и 9.

1. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫХ СПЛАВОВ

Коррозионная стойкость железохромовых сплавов и их аналогов (хромоникелевые стали) обусловлена содержанием хрома в системе. Сравнительно небольшое его содержание (около 3 %) существенно повышает коррозионную стойкость. Это связано с тем, что хром образует на поверхности сплава окисную пленку, практически нерастворимую в различных средах. Присадки никеля обеспечивают высокую стойкость в слабо кислых или нейтральных средах; кроме того, повышаются ударная вязкость и механическая прочность сплавов при высоких температурах, улучшается свариваемость.

При легировании менее коррозионно-стойкого металла более стойким коррозионная стойкость сплава изменяется скачкообразно. Резкое изменение характеристик происходит, когда концентрация легирующего элемента равна $1/8$ атомной доли или кратна этому числу ($2/8$, $3/8$, $4/8$ и т. д.). Наличие границ стойкости объясняется образованием сверхструктуры (упорядоченное расположение атомов) в твердых растворах; при этом возможно появление плоскостей в решетке сплава, обогащенных или полностью занятых атомами устойчивого элемента. Под действием коррозионно-активной среды разрушается несколько атомных слоев системы до тех пор, пока не будут достигнуты эти плоскости; скорость растворения сплава при этом резко падает.

Природа явления пассивации, в частности коррозионно-стойких сталей, несмотря на значительное множество гипотез, до сих пор

не получила исчерпывающего объяснения. Пленочная теория пассивации объясняет повышенную стойкость систем образованием на поверхности тончайшей (толщина порядка нескольких нанометров) пленки продуктов взаимодействия металлов с окислителями. Чаще всего эта пленка состоит из окислов (например, смешанный окисел Cr_2O_3 и CrO_3 на хrome в кислых средах). Коррозионная стойкость металлов в пассивном состоянии зависит от степени совершенства структуры защитной пленки, числа и размеров пор в ней; коррозионная стойкость металла в пассивном состоянии определяется стойкостью пленки в конкретных условиях.

Адсорбционная теория пассивации металлов предполагает возникновение на корродирующей поверхности мономолекулярных слоев кислорода, какого-либо другого окислителя или веществ, полностью заполняющих поверхность. Фундаментальные исследования в области теории пассивности железохромовых сплавов проведены Н. Д. Томашовым.

Заслуживает внимания гипотеза Л. Коломбе и Н. Тохмана, согласно которой пассивность железохромовых сплавов определяется электронным строением атомов. Пассивное состояние объясняется наличием незаполненных оболочек; в активном состоянии эти оболочки заполнены электронами. Поглощая электроны, адсорбированный кислород или другие окисляющие вещества обуславливают максимальную пассивацию. Водород, образующийся в результате травления или катодной поляризации, или некоторые другие элементы отдают электрон, что способствует переходу сплава в активное состояние. В железохромовых сплавах хром способствует пассивации железа благодаря стремлению к поглощению электронов. Железо может стать пассивным, теряя, по крайней мере, один электрон на один атом. Хром с пятью свободными местами в оболочке $3d$ может получить пять электронов, заимствуя их из оболочки $3d$ атома железа, т. е. может пассивировать пять атомов этого металла. Это соотношение соответствует массовой доле Cr 15,7 %, что достаточно хорошо согласуется с минимальным содержанием хрома (13 %), обеспечивающим удовлетворительную химическую стойкость хромистых сплавов. При этой концентрации хрома электродный потенциал и другие свойства сплава изменяются скачкообразно.

Структура и свойства железохромовых сплавов определяются концентрацией углерода и хрома в системе. Повышенное содержание углерода обуславливает хорошую закалываемость стали и высокие механические свойства. Однако при этом углерод связывает часть хрома в карбиды, основной материал обедняется хромом, и химическая стойкость сплава снижается. Кроме того, труднорастворимые карбиды хрома делают структуру стали неоднородной и увеличивают электрохимическую коррозию стали.

Никель является более устойчивым к окислению элементом по сравнению с железом и передает это свойство железохромовым сплавам. Особенно сильно этот эффект проявляется при легировании высокохромовых сталей. Например, ферритные стали с 17 %

Cr при введении 8 % Ni переходят в аустенитные и приобретают значительно более высокую коррозионную стойкость в щелочах, кислотах и других агрессивных средах. Кремний увеличивает химическую стойкость сплавов в воздухе и окисляющих газах. Его используют главным образом в окалиностойких сплавах. Алюминий ведет себя аналогично кремнию. Молибден увеличивает пассивацию и химическую стойкость железохромовых сплавов в восстановительных средах и в присутствии ионов Cl^- , когда пассивация хрома недостаточна. Добавки меди к коррозионно-стойким сталям улучшают коррозионную стойкость в некоторых средах. Медь не влияет на структуру стали, но в ее присутствии усиливается гаммаобразующее действие никеля, способствующее образованию γ -фазы. Титан и ниобий в аустенитных сталях соединяются с углеродом, предотвращая этим выделение карбидов хрома при медленном охлаждении и обеднение сплава хромом.

При описании коррозионных процессов, происходящих на поверхности малолегированных сталей с железохромовыми покрытиями, можно пользоваться общими положениями теорий пассивности коррозионно-стойких сталей. Однако при этом следует учитывать принципиальное отличие металлизированных образцов от обычных сталей, заключающееся в определяющем влиянии работы гальванопары дно поры — покрытие на общий характер коррозии металлизированных в вакууме образцов.

Об электрохимическом поведении и коррозионной стойкости железохромовых покрытий и конденсатов в литературе мало данных. Создание общей теории коррозии покрытий этого типа затруднено, поскольку параметры коррозии определяются не только составом покрытий, но и методами и режимами их нанесения. Сравнительный анализ воздействия двух последних факторов на защитные свойства покрытий в литературе отсутствует.

2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Методы нанесения защитных железохромовых покрытий обеспечивают получение металлопродукции, по своим свойствам не отличающейся от обычной коррозионно-стойкой стали. Сравнительный анализ методов (И. Л. Ройх, А. И. Костржицкий, О. В. Лебединский) позволяет судить о состоянии исследований в данной области, сопоставить преимущества и недостатки каждого метода.

Гальванический метод применяют для нанесения покрытий из комплексных сульфитных растворов трехвалентного хрома. Добавки некоторых элементов, в частности марганца (по данным К. Н. Пименовой), позволяют повысить твердость и коррозионную стойкость железохромовых осадков. С точки зрения технологичности, гальваническое осаждение в условиях массового производства громоздко, многооперационно, требует тщательного соблюдения условий охраны труда и техники безопасности [17]. Покрытия имеют недостаточную адгезию к основе, растрескиваются при де-

формации. При нанесении толстых покрытий на конструкционные стали процесс значительно усложняется и требует применения специальных электролитов, солей, суспензий с последующим отжимом, прессованием и покрытием другими металлами.

Парофазный метод нанесения покрытий применяют для защиты поверхности стали хромом. Пропускание паробразного хлорида хрома над поверхностью стали, нагретой до 1000 °С, обеспечивает формирование хромового покрытия, прочно сцепленного с основой через промежуточный слой сплава Fe—Cr с содержанием хрома до 30 %. Преимущества метода — малая пористость покрытий и возможность металлизации внутренних поверхностей и деталей сложной конфигурации; недостаток — низкая производительность, обусловленная диффузионными процессами или химическими реакциями на поверхности раздела.

Метод плакирования используют в основном для получения защитных покрытий на прокате. Есть несколько разновидностей этого метода получения покрытий: заливкой; совместной пластической деформацией; наплавкой или электросваркой. В 60-е годы разработан метод сварки взрывом, суть которого состоит в следующем. Пластины плакировочного материала располагают под некоторым углом к покрываемой поверхности, на пластину накладывают вспомогательную пластину со взрывчатым веществом. После взрыва образуется прочное соединение под действием значительного давления, тангенциального перемещения и благодаря очистке соединяемых поверхностей от окисных пленок.

Метод металлизации распылением наиболее широко распространен при получении покрытий из сплавов Fe—Cr. В зависимости от способа расплавления материала различают газопламенное, электродуговое и плазменное распыление. Преимущества метода: высокая твердость и износостойкость покрытий, значительная производительность процесса и возможность нанесения слоев толщиной до 5 мм. Для нанесения покрытий используют специальные аппараты; наиболее часто применяют газопламенные аппараты МГИ-2 и МГИ-5 с использованием распыляемого материала в виде проволоки. Аппараты УПН-6 и УПН-8 работают на порошках, в аппарате МГП-3 используют распыляемый материал в виде стержней и проволоки. Получают распространение аппараты типа УПУ-3М, УПМ-5 и др. Пористость покрытий, характерная для данного метода, создает предпосылки для использования покрытий в качестве антифрикционных в узлах трения. Покрытия, полученные металлизацией распылением, нельзя использовать в качестве защитных. Вторым недостатком — относительно слабая адгезия покрытий к основе. По данным Е. П. Пономаренко, хорошие свойства покрытий обеспечиваются только при использовании порошков типа самофлюсующихся сплавов и дополнительном оплавлении поверхности. Исследования промышленных деталей с защитными покрытиями из сплавов Ni—Cr—В—Si в соляной и серной кислотах (100—150 г/л) при температуре 40—90 °С показали возраста-

ние коррозионной стойкости в 4—5 раз (по сравнению с деталями без покрытий).

Развитие вакуумной технологии позволило решить ряд проблем, которые возникли при использовании рассмотренных методов. В частности, существенно возросла производительность процессов, повысилось качество покрытий (уменьшилась пористость), улучшились условия труда. Вакуумные методы получения железохромовых покрытий можно разделить следующим образом: вакуум-диффузионный метод, метод испарения и конденсации в вакууме, ионное осаждение, катодное распыление.

Технология вакуум-диффузионной металлизации наиболее пригодна для металлизации рулонных материалов, однако в последнее время ее применяют для получения покрытий на готовых изделиях [17, 18]. Для промышленной реализации метода используют специальные вакуум-термические печи. К недостаткам метода, наряду с отмеченными в гл. 2, следует отнести большую продолжительность процесса нанесения покрытий. Так, при нанесении хромирующей смеси, состоящей из 40% феррохрома (70% хрома), 20% железа, 35% окиси алюминия и 5% хлористого аммония, на сталь 6ХВГ при температурах 900; 1000 и 1100 °С время процесса фракционирования покрытия соответственно 4; 6 и 10 ч.

Наиболее полные сведения о защитных свойствах железохромовых покрытий, получаемых вакуум-диффузионным методом, приведены в работах [17, 18]. Сравнение коррозионно-электрохимического поведения металлизированной продукции и коррозионно-стойкой стали 12Х18Н9Т показало, что покрытия, содержащие 50—52% Cr в поверхностном слое, лишь незначительно уступают по стойкости образцам стали.

Основным преимуществом метода испарения и конденсации в вакууме по сравнению с рассмотренными методами нанесения железохромовых покрытий является универсальность и высокая производительность. Имеется научный и производственный опыт по нанесению железохромистых покрытий этим методом. В промышленности метод реализован на вакуумных установках периодического действия (УВМ-1 и УВМ-2); возможно использование и других систем, разработанных в СКБ вакуумных покрытий (г. Рига) и в Институте электросварки им. Е. О. Патона (г. Киев).

Фирмой «Темескал» (США) получен композиционный материал (покрытие из коррозионно-стойкой стали толщиной до 5 мкм на полосовой углеродистой стали), обладающий хорошими коррозионными и механическими свойствами.

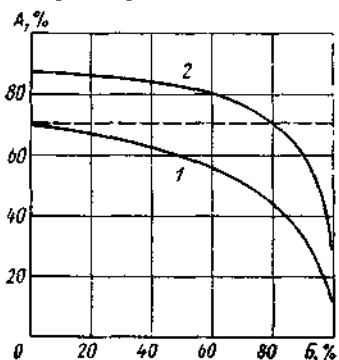
К. Уэн с сотрудниками получил коррозионно-стойкое покрытие на стали 304 (18—20% хрома, 8—12% никеля) и на титановом сплаве (Ti, 5% Al; 2,5% Si). Использован электронно-лучевой метод испарения. Покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью; их применяют для защиты титана в среде жидкого кислорода. Невысокие прочностные свойства покрытий обусловлены наличием хрупкого слоя между покрытием и основой.

Метод ионного осаждения отличается от обычного вакуумного напыления тем, что пары металла, поступающие на подложку, частично ионизированы в плазме тлеющего разряда. Для покрытий характерна высокая равномерность толщины на деталях сложной конфигурации и высокая адгезия к основе. Применяемое оборудование для нанесения покрытий отличается от обычного лишь наличием блоков ионизации и регулирования давления.

Выбор метода получения покрытий из коррозионно-стойкой стали зависит от ряда факторов: толщины покрытия и требований к его качеству, свойства металлируемой продукции, экономической эффективности. Наиболее перспективны, по мнению авторов, метод испарения и конденсации в вакууме и его разновидность — ионное осаждение. В этом случае качество покрытий выше, а энергозатраты на производство единицы массы покрытия существенно меньше, чем при других методах нанесения. Кроме того, специфические условия осаждения в вакууме (необходимость соблюдения вакуумной гигиены) способствуют решению такой важной народнохозяйственной задачи, как защита окружающей среды от загрязнения.

3. ФОРМИРОВАНИЕ ВАКУУМНЫХ ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

При расчете режимов испарения конечных навесок сплавов системы Fe—Cr использована методика, рассмотренная в гл. 1. Данные работ [7, 17] показывают, что система Fe—Cr подчиняется закону Рауля в широком диапазоне составов. Поскольку хром является более летучим компонентом, то внутренние (начальные) слои покрытия обогащены, а наружные (завершающие) — обеднены хромом. На рис. 37 приведена расчетная зависимость концентрации хрома в испарителе и в покрытии от доли испаренного 70%-ного феррохрома. Из анализа кривых фракционирования видно, что при получении защитных покрытий можно использовать метод испарения конечных навесок, поскольку содержание хрома в покрытии весьма высокое даже на последних стадиях. Практический интерес представляет возможность догрузки тигля свежим феррохромом после испарения части навески. Расчеты выполнены нами без учета наличия углерода в сплаве. Углерод образует карбиды хрома, имеющие низкую коррозионную стойкость; при этом 1% углерода связывает в карбиды до 12% хрома. Давление



хромом после испарения части навески. Расчеты выполнены нами без учета наличия углерода в сплаве. Углерод образует карбиды хрома, имеющие низкую коррозионную стойкость; при этом 1% углерода связывает в карбиды до 12% хрома. Давление

Рис. 37 Зависимость массовой доли хрома A в испарителе (линия 1) и в покрытии (линия 2) от доли B испаренного вещества (штриховая линия — доля хрома в исходной навеске)

паров углерода при температуре испарения феррохрома на несколько порядков меньше по сравнению с давлением паров железа и хрома, что при многократной догрузке тигля приводит к возрастанию его концентрации в расплаве и, как следствие, уменьшению концентрации хрома, не связанного в карбиды. Нарушение соотношения концентраций основных компонентов в расплаве может привести к ухудшению защитных свойств покрытий. Экспериментально это предположение подтверждено при исследовании коррозии стальных образцов с ионными покрытиями из феррохрома.

Теоретический анализ фракционирования трехкомпонентной системы Fe—Ni—Cr довольно громоздкий (см. гл. 1), поэтому характер испарения этих сплавов целесообразно изучать экспериментально. Приближенные расчеты закономерностей испарения хромоникелевой стали 12X18H9T показывают, что при испарении конечной навески на поверхности покрытия концентрация железа меньше, чем в исходном материале. В этом случае следует ожидать повышения коррозионной стойкости конденсатов.

4. ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ В АТМОСФЕРЕ И В 3%-НОМ NaCl

Образцы для исследования получали в вакуумной камере испарением конечных навесок стали 12X18H9T из вольфрамовых жгутов, нагреваемых электрическим током. Покрытия из феррохрома получены электронно-лучевым испарением материала из водоохлаждаемого тигля. Установлено, что в указанных агрессивных средах покрытия являются катодом по отношению к стали и на их за-

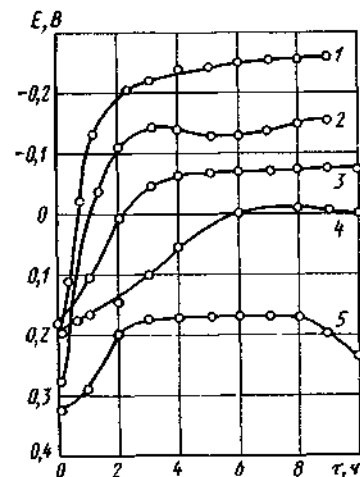


Рис. 38. Зависимость от времени электродного потенциала образцов стали 08кп с покрытиями из феррохрома (кривые 1, 2, 5) и хромоникелевой стали (кривые 3, 4) в 3%-ном NaCl (толщина покрытий 10—12 мкм): 1 — 300°C; 2 — 600°C; 3 — 500°C, 4, 5 — 1100°C

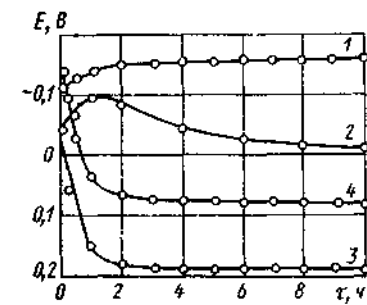


Рис. 39. Зависимость от времени электронного потенциала вакуумных железохромовых покрытий (при $t_k = 900 \dots 1000^\circ\text{C}$) и стали 12X18H9T в 3%-ном NaCl: 1 — $h = 5 \dots 7$ мкм; 2 — $h = 10$ мкм; 3 — $h = 20$ мкм; 4 — 12X18H9T

щитные свойства существенно влияет пористость. Последняя определяется режимами осаждения и толщиной покрытий.

На рис. 38 и 39 приведены характерные зависимости $E=f(\tau)$ образцов стали 08кп с покрытиями, полученными при различных условиях осаждения. При низких температурах конденсации (рис. 38, кривые 1, 2, 3) покрытия имеют плохую адгезию, хрупкие, что определяет их плохие защитные свойства. В течение первых 2 ч на образцах появляются продукты коррозии основы; к концу первых суток в раствор выпадает ржавчина. Электродный потенциал резко сдвигается в отрицательную область, что свидетельствует об отсутствии анодной поляризации стали в порах покрытия и ее интенсивном растворении.

Покрытия, полученные при высоких температурах конденсации (кривые 4, 5), обладают более высокими защитными свойствами. Хотя на покрытиях из феррохрома в первые часы испытаний зафиксировано появление отдельных очагов коррозии и потенциал несколько сдвигается в отрицательную область, однако с течением времени размер очагов не изменяется, ржавчина в раствор не выпадает, а потенциал через 10—12 ч начинает смещаться в положительную область, что связано с образованием стойких защитных пленок на поверхности покрытия. Свойства покрытий, полученных при более низких температурах, неудовлетворительны при толщине (от 20 до 80 мкм), зависимости $E=f(\tau)$ близки к кривым 1 и 2 (см. рис. 38).

Влияние толщины h покрытий из хромоникелевой стали на характер изменения электронного потенциала ϕ в 3 %-ном NaCl и пористость n иллюстрируют следующие данные:

h , мкм	5—7	10	15	20
n , см ⁻²	6,0	2,0	0,5	0
E , мВ, через				
24 ч	-150	-10	-60	+220
720 ч	-100	+40	+200	+410

Покрытия получены при высоких температурах конденсации. При $h=5...20$ мкм пористость резко падает. Покрытия толщиной более 20 мкм можно считать практически беспористыми.

Сравнение электродных потенциалов беспористого образца и исходной стали (см. рис. 39) показывает, что потенциал покрытия со временем становится более положительным. Это является качественным показателем фракционирования, а также свидетельствует об образовании более стойких пленок на поверхности конденсата.

Потенциодинамические исследования образцов стали 12X18H9T ч покрытий показали, что последние имеют область пассивности на кривых анодной поляризации, в то время как исходная сталь корродирует без заметной поляризации и ее поведение мало отличается от поведения низкоуглеродистой стали в этом же растворе.

Результаты коррозионных испытаний в 3 %-ном NaCl вакуумных покрытий из хромоникелевой стали различной толщины h ,

нанесенных на сталь, приведены ниже (n — пористость покрытий; Δm — изменение массы; время испытаний 60 сут):

h , мкм	5—7	10	15	18—20	20—25
n , см ⁻²	6,0	2,0	0,5	0,2	0
k_m , г/(м ² ·ч)	0,007	0,003	0,001	<0,001	+0,005

Приведенные данные показывают, что для беспористых покрытий характерно увеличение массы, а для пористых покрытий, как правило, уменьшение. На образцах с покрытиями толщиной до 15 мкм в результате интенсивного растворения железа в порах покрытия отмечено сквозное поражение стальной основы толщиной 0,25 мм, что не позволяет рекомендовать покрытия такой толщины для эксплуатации в средах, содержащих ионы хлора. Беспористые покрытия обеспечивают надежную защиту малолегированной стали в данной среде. Как более стойкие по сравнению с коррозионно-стойкой сталью, их можно рекомендовать для замены изделий из коррозионно-стойких сталей, работающих в морской воде (в частности, на плавучих рыбоперерабатывающих заводах, где оборудование промывают морской водой и изделия из стали 12X18H9T быстро выходят из строя).

В водопроводной воде данные покрытия показали высокую стойкость. Начиная с $h=18...20$ мкм, для всех образцов выявлен прирост массы; поверхность образцов оставалась без изменений. На пористых образцах ($h=8...12$ мкм) одиночные очаги коррозии появились только через 48—72 ч испытаний; в дальнейшем число и размеры очагов не изменились. Изменение массы образцов соответствовало погрешности измерений (0,2 мг). Это позволяет предположить, что при отсутствии ионов хлора покрытия являются малоэффективным катодом и обеспечивают защиту малолегированной стали.

Испытания в камере тепла и влаги, работающей по циклическому режиму, выявили прирост массы образцов беспористых покрытий. На пористых образцах ($h=8...12$ мкм) через 5—8 циклов отмечено появление очагов коррозии, которые в дальнейшем слабо увеличивались. Использование покрытий на изделиях, работающих в условиях влажного тропического климата, недопустимо из-за сквозного поражения основы (при наличии пор).

Таким образом, для работы в условиях морского тропического климата и в водных нейтральных растворах вместо изделий из коррозионно-стойких сталей можно рекомендовать изделия из низколегированных сталей с железохромовыми покрытиями, нанесенными при высоких температурах.

5. ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ В НЕКОТОРЫХ ПИЩЕВЫХ СРЕДАХ

Авторами показана принципиальная возможность использования покрытий из железохромовых сплавов в пищевых средах; это установлено по данным электрохимических исследований и корро-

Таблица 17. Электродные потенциалы E вакуумных покрытий из коррозионно-стойких сталей в пищевых средах

Среда	h , мкм	E , мВ
2 %-ная винная кислота	18—20	-75
3 %-ная уксусная кислота	18—25	+600
3 %-ная щавелевая кислота	20—25	-125
Яблочный сок	20—22	+400
Томат-паста	20—25	-200

сит случайный характер и при толщинах покрытий 18—25 мкм не превышает $0,1 \text{ см}^{-2}$. Стабилизация электродных потенциалов отмечена через 1,5—2,0 ч после начала испытаний; в течение 30 сут испытаний значения E менялись в пределах погрешности измерений.

Покрытия толщиной 5—12 мкм (пористость до 10 см^{-2}) не обладают стойкостью в исследованных средах, интенсивно корродируют с образованием осадков; потенциалы резко сдвигаются в отрицательную область. По окончании испытаний отмечено сквозное поражение основы. Анализ поляризационных кривых показал, что во всех исследованных средах образцы (в том числе из стали 08кп) имеют область пассивности. Максимальное торможение анодного процесса отмечено в уксусной кислоте и яблочном соке. Сравнение значений E покрытий (см. табл. 17) и стали 12X18H9T (рис. 40) в натуральных средах показывает, что покрытия, вероятно, имеют более низкую стойкость, чем исходная сталь.

Потенциодинамические исследования подтвердили это предположение: при одинаковом потенциале поляризации плотность тока на образцах с покрытиями в несколько раз больше, чем на образцах коррозионно-стойкой стали. Натурные коррозионные испытания показали увеличение массы образцов стали 12X18H9T ($0,0015 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ в томате-пасте и $0,003 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ в яблочном соке),

что свидетельствует об образовании защитных пленок на поверхности. Образцы стали 08 кп с покрытиями корродируют в этих же средах, меняя цвет покрытия; масса образцов

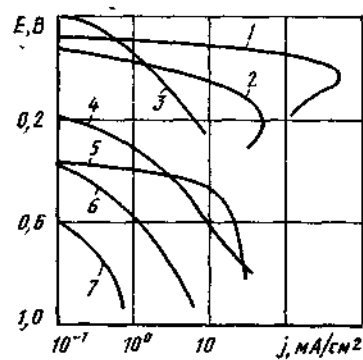


Рис. 40. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые вакуумных железохромовых покрытий (кривые 1—3, 5, 7) и коррозионно-стойкой стали 12X18H9T (кривые 4, 6) в некоторых пищевых средах ($h=18 \dots 25 \text{ мкм}$; $t_k=900 \dots 1100 \text{ }^\circ\text{C}$):

1 — щавелевая кислота; 2 — винная кислота, 3, 6 — томат-паста; 7 — уксусная кислота; 4 5 — яблочный сок

зионных испытаний покрытий в модельных и натуральных пищевых средах (2 %-ной винной, 3 %-ной уксусной и 3 %-ной щавелевой кислотах, яблочном соке, томат-пасте). Установлено, что во всех исследованных средах покрытия являются катодом по отношению к стали, однако степень агрессивности сред неодинакова (табл. 17). Пористость покрытий в этих средах носит

уменьшается [$0,003 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и $0,0012 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ соответственно для томата-пасты и яблочного сока]. Однако сквозного поражения основы, а также выделения осадка в виде ржавчины не обнаружено. Все разрушения можно объяснить повреждением материала покрытий. Сталь 08кп не обладает стойкостью в исследованных средах, коррозионные потери весьма значительны [в яблочном соке $0,0314 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, в томате-пасте — $0,019 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$]. Таким образом, использование покрытий для защиты стали от коррозии в пищевых средах обоснованно и экономически целесообразно. Не исключена возможность использования малопористых покрытий. Коррозионную стойкость в этом случае следует оценивать по допустимому содержанию железа в продуктах.

Результаты исследований, приведенные в настоящей главе, показывают, что коррозионная стойкость вакуумных покрытий из железохромовых сплавов определяется толщиной покрытия и температурой осаждения. Практическое применение вакуумных покрытий из коррозионно-стойкой стали ограничено высокими температурами осаждения и высокой стоимостью исходного материала. Ионное осаждение железохромовых сплавов с использованием в качестве исходного металлатора промышленного феррохрома позволяет существенно повысить качество покрытий с одновременным снижением температуры конденсации (см. гл. 8 и 9).

ГЛАВА 5

ВАКУУМНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ОЛОВЯННО-СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Характерной особенностью покрытий данного типа по сравнению с другими, рассмотренными в книге, является низкая температура конденсации. Это имеет особенно важное значение в случаях, когда защищаемый материал нельзя нагревать до высоких температур. Основным критерий подбора компонентов сплава (см. пп. 1—4) или многослойной композиции (см. пп. 5—8) — сходство их физических и термодинамических параметров. Это позволяет получать покрытия по унифицированной технологии, так как материалы испарителей, температура испарения и конденсации и ряд других технологических параметров для различных материалов идентичны.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОЛОВЯННО-СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ

Сплавы Pb—Sn применяют в основном для низкотемпературной пайки различных элементов в электронной технике, в частности из

меди и сплавов на ее основе. Оловянно-свинцовые припой обладают высокими прочностью, коррозионной стойкостью, хорошими технологическими свойствами. Они пластичны, хорошо сопротивляются знакопеременным нагрузкам, смачивают многие металлы и сплавы.

При пайке наиболее широко используют эвтектический сплав ПОС, имеющий наименьшую температуру плавления и пористость и наилучшие капиллярные свойства из всей серии оловянно-свинцовых припоев. В некоторых случаях используют различные добавки к сплавам ПОС для снижения температуры плавления. Чаще всего слои припоя наносят на различные элементы методом лужения. Этот процесс является трудноконтролируемым, так как толщина слоя определяется температурой припоя, его физическими свойствами, скоростью погружения и извлечения металлизированного образца и т. п. Количество припоя неодинаково для разных элементов одной и той же схемы, что при последующем монтаже активных и пассивных элементов схемы приводит к их перекоосу, снижению механической жесткости системы и, следовательно, к увеличению брака (в отдельных случаях брак превышает 92 %).

Недостатки, присущие методу лужения, в некоторой степени можно устранить использованием метода испарения и конденсации в вакууме. Так как пассивные элементы микросхемы (резисторы, конденсаторы, токоведущие дорожки) наносят тем же методом, этап нанесения припоя можно включить в общую технологическую схему производства микросхем без усложнения вакуумного оборудования.

Другое направление использования сплавов Pb—Sn в виде покрытий — защита от коррозии малолегированных сталей. Покрытия, содержащие 5—50 % Sn, рекомендуется применять для защиты от коррозии днищ автомобиля; при содержании олова около 8 % покрытия толщиной до 8 мкм обеспечивают защиту стали в присутствии ионов хлора. Из стали с таким покрытием изготавливают емкости для горючего, детали автомобильного кузова, крыши зданий, огнезащитные строительные конструкции и др. Материал хорошо подвергается глубокой вытяжке, когда требуются пластичность, смазочные свойства и коррозионная стойкость.

Состав атмосферы влияет на стойкость покрытий. Изучение кинетики окисления сплавов Pb—Sn в атмосфере газов O₂, SO₂, NO₂, H₂S, Cl₂, CO и NH₃ при различной относительной влажности и комнатной температуре показало, что в диапазоне концентраций агрессивных компонентов 10—100 % эти сплавы взаимодействуют со всеми средами за исключением NH₃ и CO. При низких концентрациях агрессивный агент (10⁻⁵—10⁻³ %) взаимодействует с этими сплавами только в средах, содержащих Cl₂ или NO₂. В целом по коррозионной стойкости покрытия из некоторых сплавов на основе олова (например, сплавов Sn с 39 % Pb или с 20 % Zn, или с 75 % Cd) во влажной атмосфере значительно превосходят чисто оловянное покрытие.

2. ОСОБЕННОСТИ ИСПАРЕНИЯ СПЛАВОВ В ВАКУУМЕ

При получении покрытий из оловянно-свинцовых сплавов методами вакуумной технологии технологически наиболее удобен метод испарения конечных навесок (см. гл. 1). Для сплава характерно четко выраженное фракционирование. Расчеты показывают, что повышение температуры испарения может лишь уменьшить степень фракционирования, но не устранить его полностью.

Первые опыты по изучению закономерностей испарения сплавов Pb—Sn выполнены Л. С. Палатником с сотрудниками. Исследован сплав Pb—Sn, содержащий равные количества Sn и Pb. Использование данных о составе поверхностного слоя расплава в разные моменты времени позволило рассчитать концентрацию олова в конденсате (при допущении справедливости закона Рауля) и сопоставить ее значения с экспериментальными (табл. 18). Испарение в выбранном режиме не обеспечивает выравнивания состава расплава в процессе испарения, поэтому состав конденсата определяется только составом поверхностного слоя расплава. Предполагают, что отклонение состава поверхностного слоя расплава от состава в объеме обусловлено недостаточной скоростью диффузии легколетучего компонента к поверхности испарения. Это объясняет расхождение расчетных и опытных данных (табл. 18). Коэффициент диффузии с уменьшением концентрации Pb в расплаве уменьшается.

Режимы испарения, предложенные Л. С. Палатником, по ряду причин не удовлетворяют технологическим процессам нанесения покрытий в микроэлектронике. В частности, низкая температура испарения обуславливает большую продолжительность процесса. Металлизированный образец долго находится в зоне напыления, что приводит к сильному его разогреву и отрицательно влияет на качество формируемого

Таблица 18. Параметры функционирования сплава Pb—Sn при температуре 1100 °C (данные Л. С. Палатника)

Время испарения, мин	c _{Sn} в поверхностном слое расплава, %	n _{Sn} в конденсате, %	
		Опыт	Расчет
10	1,0	1,0	1,0
20	2,5	2,0	3,0
30	2,0	3,5	4,0
40	1,0	8,5	7,5
50	0,1	19,0	40,0
60	0,1	32,0	40,0

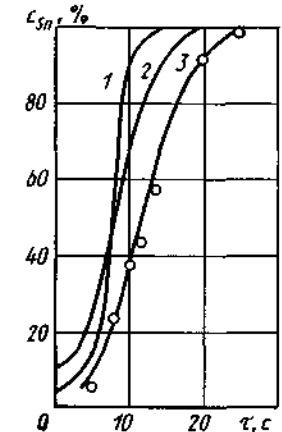


Рис. 41. Кривые (1, 2 — расчет; 3 — опыт) кинетики фракционирования сплава олово—свинец (температура испарения 1500 °C, навеска 2,0 г/см²):

1, 3 — ПОС 61, 2 — ПОС 90

покрытия (оно оплавляется). В лаборатории ОТИПП исследованы интенсивные режимы испарения сплавов Pb—Sn. Методика исследования фракционирования описана в гл. 1.

Экспериментальные и теоретические данные о характере испарения сплавов Pb—Sn приведены на рис. 41. Опытная кривая построена по данным количественного рентгеновского фазового анализа; она соответствует теоретическому фракционированию сплава ПОС 90, что обусловлено нестационарностью процесса испарения в начальные моменты из-за постепенного разогревания испарителя. Продолжительность нестационарного процесса в опытах составляла 10—15 с. Закономерности формирования структуры конденсатов при данном способе испарения изложены в работе [22].

3. АДГЕЗИЯ ОЛОВЯННО-СВИНЦОВЫХ ПОКРЫТИЙ К МЕДИ И СТАЛИ

Авторами установлено, что из всех факторов, определяющих адгезию вакуумных покрытий к металлической подложке в случае нанесения оловянно-свинцовых покрытий можно выделить температуру подложки и вид предварительной обработки поверхности. Температурный режим нанесения влияет как на свойства подложки, так и на характер формирования покрытий. В процессе нанесения покрытий в вакууме подслоя разогревается, что обусловлено поглощением скрытой теплоты конденсации и излучения от испарителя. Малые теплоемкость и теплопроводность подложки из ситалла не обеспечивают достаточного теплопровода, что приводит к перегреву и резко

Таблица 19. Прочность сцепления покрытий Pb—Sn с медью при различных способах обработки поверхности

Предварительная обработка	Время обработки, с	Прочность сцепления, МПа
Травление (азотная кислота 1:20)	25—30	1,0—1,5
Травление (азотная кислота 1:1)	3—5	1,5—1,8
Кипячение (насыщенный раствор едкого натра)	250—300	0,7—1,0
Погружение (холодный насыщенный раствор хлористого цинка)	40—60	2,5—3,0
Погружение (горячий насыщенный раствор хлористого цинка)	40—60	>5,0
Промывка в спирте	—	<0,5

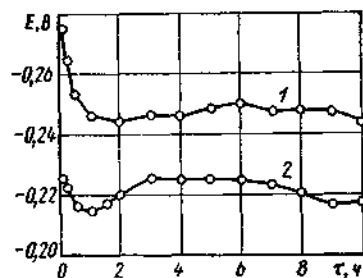


Рис. 42. Временная зависимость электродного потенциала оловянно-свинцовых конденсатов, полученных испарением конечных навесок сплава ПОС 61 в 3%-ном растворе NaCl:

1 — поверхность обогащена свинцом (начало конденсации); 2 — поверхность обогащена оловом (завершение конденсации)

изменяет свойства покрытий, в частности структуру. При осаждении покрытий из сплавов Pb—Sn на ситалловую подложку с медным токопроводящим слоем происходит оплавление пленок при температуре подложки порядка 180°C. Если подложку предварительно не нагреть, то такая температура за счет тепловых эффектов достигается при толщине покрытия порядка 20 мкм. Для нанесения более толстых покрытий необходимо либо разделить процесс испарения на этапы с естественным промежуточным охлаждением, либо принудительно охлаждать подслою в процессе нанесения покрытия. Авторами установлено, что удовлетворительная адгезия покрытий Pb—Sn к медному подслою на ситалле обеспечивается при температуре подслоя не ниже 140°C.

Наиболее эффективный вид подготовки поверхности меди перед осаждением покрытий Pb—Sn — обработка в горячем насыщенном растворе хлористого цинка (табл. 19). Испытания на адгезию методом нормального отрыва показали, что прочность сцепления оловянно-свинцового покрытия с медью больше, чем меди с ситаллом: отрыв происходит по границе медь—ситалл.

Качественные покрытия из сплава Pb—Sn на стали получены при кратковременном высокотемпературном (650—700°C) нагревании подслоя в вакууме с последующим охлаждением и нанесением покрытий при определенной температуре. Тепловые эффекты конденсации и излучение от испарителя не влияют на формирующееся покрытие, поскольку по теплопроводности сталь существенно превосходит ситалл, и за время нанесения покрытия толщиной до 30 мкм превышение температуры подложки не превышает 30—40°C. Полученные покрытия не отслаиваются от основы при испытаниях методом перегиба [20] вплоть до излома основы.

4. ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ОЛОВЯННО-СВИНЦОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ

Применение оловянно-свинцовых покрытий для защиты малолегированных сталей от коррозии ограничено высокой стоимостью сплава. В то же время, как показали исследования авторов, по защитным свойствам такие покрытия идентичны некоторым двухслойным покрытиям (см. п. 8 данной главы), а низкая температура конденсации (110—130°C) определяет их преимущественное использование для защиты деталей, не допускающих перегрева.

Электрохимические исследования и коррозионные испытания покрытий выполнены на образцах, полученных методом испарения конечных навесок. Подложкой служила сталь 08кп. Параллельно исследованы образцы чистых конденсатов, полученных на стеклянной подложке. Установлено (рис. 42), что фракционирование сплава влияет на электрохимические характеристики конденсатов, в частности на электродный потенциал. Увеличение содержания Sn в слоях, соприкасающихся с электролитом, приводит к сдвигу потенциалов в область более положительных значений. Независимо от состава поверхностных слоев, через 2 ч после

погружения образцов в раствор потенциал стабилизируется и не меняется в течение 70 ч испытаний.

Сравнение анодных поляризационных кривых, полученных на образцах покрытий толщиной 10—25 мкм через 10 мин после погружения в раствор и на стали 08кп, показывает, что анодный процесс на покрытиях заторможен: крутизна кривых для металлизированных образцов в 7—9 раз больше, чем для исходной стали.

Данные ускоренных и натуральных коррозионных испытаний (табл. 20) хорошо согласуются с результатами электрохимических исследований и подтверждают вывод о катодном характере покрытий. Разрушения локализованы в местах сквозных пор; значения k_m для образцов с покрытиями толщиной 10—25 мкм обусловлены разрушением покрытия. Наименьшую стойкость покрытия показали в атмосфере с примесью SO_2 , наибольшую — в растворе NaCl и во влажной атмосфере. Покрытия обеспечивают механическую защиту стали и могут быть рекомендованы для эксплуатации во влажной тропической атмосфере и в средах, содержащих ионы хлора.

5. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

В практике получения многослойных покрытий на стальных изделиях используют, в основном, электролитическое осаждение, металлизацию распылением и метод испарения и конденсации в вакууме. Первые два метода достаточно известны и широко распространены в различных отраслях промышленности. Метод испарения и конденсации в вакууме для получения комбинированных защитных покрытий до недавнего времени не применяли. Это объяснялось отсутствием систематизированных данных о влиянии условий осаждения на структуру и свойства покрытий, технологических рекомендаций по нанесению покрытий на конкретные материалы и изделия. Авторами обобщены результаты научных исследований по изучению особенностей нанесения и защитным свойствам многослойных вакуумных покрытий. Технология нане-

сения многослойных покрытий и методика исследования некоторых их свойств разработаны Л. М. Снитковской.

Многослойные защитные покрытия начали применять с широкого внедрения гальванических комбинированных защитно-декоративных покрытий Cu—Ni—Cr, высокие антикоррозионные свойства которых обусловлены выбором сочетания металлов и последовательностью их осаждения. Такие покрытия используют для защиты коррозии оборудования в условиях тропического климата.

Для защиты стали от коррозии в некоторых климатических условиях рекомендуется использовать покрытия Al—Zn, получаемые металлизацией распылением. Сочетание этих металлов в двухслойной композиции позволяет соединить преимущества каждого и исключить их недостатки. Подслой Zn предотвращает точечную коррозию алюминиевого покрытия, заполняя в нем поры быстро образующимися нерастворимыми карбонатами цинка. Наиболее эффективно применение покрытий Al—Zn для защиты крутных деталей и конструкций, эксплуатируемых в проточных водах с рН=6...8, во влажной тропической атмосфере и в ряде других сред. Сведения о технологии нанесения покрытий Al—Zn методом испарения и конденсации в вакууме и их защитных свойствах приведены в работе [20].

В условиях тропического климата высокими защитными свойствами обладают двухслойные электролитические покрытия Sn—Zn и Sn—Cd. Сочетание Sn с Cd или Zn обеспечивает минимальную пористость покрытий, анодный характер защиты основы, характеризует высокие декоративные свойства осадков. Покрытия из сплавов Sn—Zn и Sn—Cd приближаются по защитным свойствам к двухслойным покрытиям из этих металлов. Покрытия Sn—Cd успешно применяют для защиты от атмосферной коррозии изделий из высокопрочной стали в условиях морского климата; эти покрытия показали повышенную стойкость при испытаниях в камере солевого тумана и в натуральных условиях (в течение двух лет) в морском климате. Покрытия не ухудшают механических свойств основы и отличаются повышенной абразивной стойкостью.

Из других видов комбинированных покрытий, предназначенных для защиты стальных изделий, следует отметить покрытия Zn—Al, полученные с применением гальвано-вакуумного метода (Дж. М. Роблин). На гальванически оцинкованную сталь методом испарения и конденсации в вакууме наносят слой Al толщиной 2 мкм (толщина подслоя цинка 5 мкм). Испытания таких покрытий в камере солевого тумана показали, что сопротивление коррозии двухслойного покрытия не является аддитивной функцией коррозионного сопротивления двух металлов. Цинковое покрытие толщиной 4,5 мкм выдерживает 96 ч испытаний, алюминиевое вакуумное — менее 10 ч, а комбинированное (4,5 мкм Zn и 1,1 мкм Al) — более 300 ч. Аналогичные данные получены при сравнительных испытаниях в камере тепла и влаги.

Одно из направлений использования многослойных покрытий, кроме защиты от коррозии, — повышение износостойкости и улуч-

Таблица 20. Коррозионная стойкость оловянно-свинцовых покрытий

Условия испытания	Толщина покрытий, мкм	k_m , г/(м ² ·ч)	Балл, группа коррозионной стойкости
Камера тепла и влаги (30 сут)	10—20	0,028—0,033	4; стойкие
Камера солевого тумана (30 сут)	10—15 20—25	0,043—0,047 0,020—0,022	4; стойкие
Атмосфера с примесью SO_2 (30 сут)	15—20	0,072—0,076	5; стойкие
3 %-ный раствор NaCl (30 сут)	15—20	0,013—0,017	3; стойкие
Тропическая атмосфера (90 сут)	10—15 20—25	0,022—0,026 0,005—0,006	4; стойкие 2; весьма стойкие

шение прирабатываемости трущихся поверхностей. При трении стали по мягкому металлу и действию больших нагрузок рекомендуется покрывать сталь слоем молибдена, а поверхность мягкого металла — слоем меди, а затем, для уменьшения коэффициента трения, дисульфидом молибдена. Подробную информацию об использовании многослойных покрытий в узлах трения можно найти в специальной литературе.

6. НАНЕСЕНИЕ ВАКУУМНЫХ Sn—Zn И Sn—Cd ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЬ

Обобщение результатов исследования формирования и защитных свойств вакуумных цинковых и кадмиевых покрытий на стали (работы И. Л. Ройха, А. А. Модзелевского, Л. М. Снитковской и др.) показало, что надежное сцепление покрытий со сталью можно обеспечить двумя способами нанесения покрытий: на предварительно осажденный подслоу олова и на поверхность стали после высокотемпературного прогрева [20].

Подслоу олова толщиной до 0,5 мкм обеспечивает надежную адгезию без предварительного высокотемпературного нагревания, недопустимого при металлизации высокопрочных сталей. Прочность сцепления подслоя со сталью 11—18 МПа при изменении температуры подложки от 140 до 230 °С. Максимальная прочность сцепления для цинкового покрытия, осажденного на подслоу олова ($t_k=210^\circ\text{C}$), 31 МПа, для кадмиевого покрытия ($t_k=180^\circ\text{C}$) 29 МПа. Превышение указанных температур конденсации приводит к интенсивному реиспарению Zn и Cd, что нарушает условия формирования покрытий.

По прочности сцепления покрытия системы Sn—Zn и Sn—Cd превосходят однослойное оловянное покрытие со сталью. Л. М. Снитковская объясняет это тем, что при толщине подслоя олова 0,5 мкм происходит интенсивная диффузия Zn и Cd в олово, и образующийся сплав обладает лучшей адгезией к стали, чем чистое олово. Подслоу олова — более эффективное средство повышения адгезии цинковых и кадмиевых покрытий к стали по сравнению с высокотемпературным прогревом и обработкой стали в тлеющем разряде.

В более поздних исследованиях (Л. М. Снитковская и др.) были проанализированы процессы, происходящие на границе подслоя олова — сталь. Методика исследований заключалась в следующем. В вакуумной камере располагали термостатированную подложку, на поверхность которой в вакууме (7 мПа) специальным устройством наносили каплю олова. Формирование капли фиксировали при различных температурах подслоя (20—300 °С) через 2 мин после нанесения на сталь. По фотографиям определяли угол смачивания θ (рис. 43), длину экватора капли и расстояние от него до вершины капли. Последние два параметра использовали для расчета межфазной энергии σ на границе расплав олова — подслоу. Температурная зависимость θ показывает, что при различ-

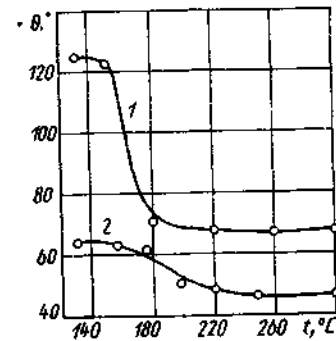


Рис. 43. Зависимость краевого угла смачивания оловом стали от температуры подложки:
1 — химическая очистка, 2 — механическая очистка

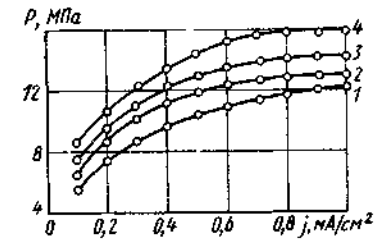


Рис. 44. Зависимость прочности сцепления свинцово-цинковых (кривые 1, 3) и свинцово-кадмиевых (кривые 2, 4) вакуумных покрытий со сталью от плотности тока тлеющего разряда:
1, 2 — подложка в темном катодном пространстве; 3, 4 — подложка на катоде

ных способах очистки с ростом температуры крайовой угол смачивания уменьшается, а в интервале 200—300 °С меняется незначительно. Результаты электронно-графических исследований структуры поверхности подложки и капли после ее отделения показали, что при недостаточной адгезии пленка смеси окислов Fe_3O_4 и FeO отрывается вместе с каплей. При хорошем сцеплении окислы железа растворяются в олове. На электронограммах, полученных с поверхности подложки и капли, обнаружены три фазы: $\beta=\text{Sn}$, Fe_3O_4 и Fe .

Расчеты показывают, что σ для химически очищенных образцов больше, чем для механически очищенных. С повышением температуры межфазная энергия уменьшается до минимума при 250 °С. При механической очистке, начиная с 200 °С, происходит растворение окисла.

Наряду с оловом, улучшающим адгезию покрытий Zn и Cd к стали, можно использовать свинец. Для обеспечения прочного сцепления свинцового подслоя со сталью рекомендуется применять разряд в атмосфере аргона при напряжении на электродах 2 кВ. Максимальная температура нагревания тонколистовой стали определяется плотностью тока разряда, временем обработки, положением образца между электродами и не превышает 150 °С. Влияние плотности тока разряда на прочность сцепления Pb—Zn и Pb—Cd покрытий со сталью иллюстрируется рис. 44. Для образцов, помещенных на катоде, прочность сцепления несколько больше, чем для образцов, обрабатываемых в темном катодном пространстве, и достигает 16 МПа. Это объясняется тем, что на катоде поверхность очищается интенсивнее, так как образец частично расплывается и рост пленки замедлен. Без обработки в разряде такую прочность сцепления можно обеспечить только при температуре конденсации порядка 270 °С.

7. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВАКУУМНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Экспериментально показано, что качество многослойных покрытий зависит от параметров осаждения как основного (наружного) слоя, так и подслоя. Для изучения раздельного влияния условий осаждения подслоя и основного слоя на свойства двухслойной композиции разработаны специальные методики. Л. М. Снитковская предложила методику, позволяющую в одном цикле металлизации последовательно изучать влияние температуры подложки на адгезию подслоя и основного покрытия. Предусмотрено использование специальной Т-образной подложки, на которой создан градиент температур и обеспечено равномерное нагревание без разгерметизации камеры.

Н. В. Катц опубликовал экспериментальные данные о влиянии условий осаждения покрытий Sn и Pb на их адгезию к стали, а также о влиянии температуры подслоя на адгезию Cd покрытия. Показано, что при условии надежного сцепления подслоя с подложкой (200 °С для оловянного подслоя и 220 °С для свинцового) минимальная температура конденсации, при которой основное (кадмевое) покрытие прочно соединяется с основой, выше 100 °С.

Результаты дальнейших исследований показали, что на качество двухслойных покрытий кроме температуры влияет и толщина подслоя. Получение пленок переменной толщины при использовании монохотигельных испарительных устройств и плоских подложек возможно при асимметричном расположении испарителя и под-

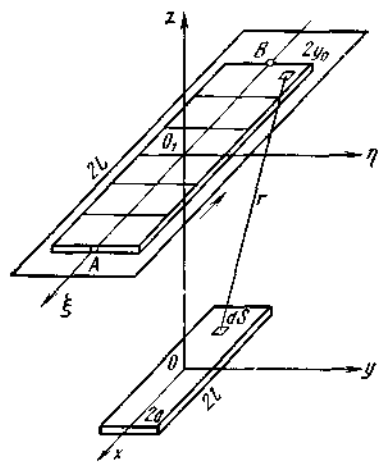


Рис. 45. Схема к расчету режима нанесения вакуумных пленок переменной толщины на плоские подложки

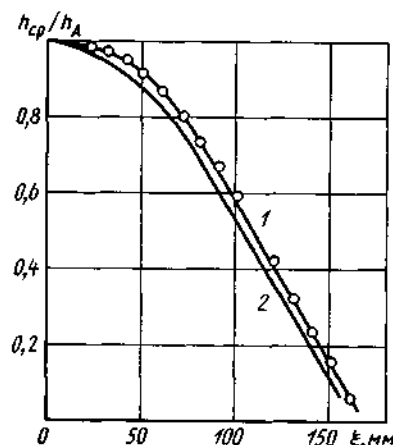


Рис. 46. Экспериментальная (1) и расчетная (2) кривые распределения относительной толщины покрытия вдоль поверхности подложки при использовании метода движущейся заслонки (h_{cp} — средняя толщина покрытия для точек A и B; h_A — толщина покрытия в точке A)

ложки (см., например, гл. 2 и работу [12]). При таком способе решения задачи невозможно регулировать закон изменения толщины вдоль поверхности подложки в одном напылительном цикле. Этого недостатка лишен метод движущихся заслонок, разработанный А. И. Костржицким и Л. М. Снитковской. Задавая скорость движения заслонки и изменяя взаимное расположение испарителя и подложки (рис. 45), можно получать пленки переменной толщины с различным законом ее распределения вдоль поверхности. Расчеты режима получения пленок переменной толщины с использованием движущихся заслонок выполнены при допущениях, оговоренных в гл. 2 для случая раздельного испарения компонентов. Дополнительным условием является отсутствие эффекта «тени», т. е. расстояние между подложкой и заслонкой и толщина заслонки должны быть пренебрежимо малы по сравнению с расстоянием от испарителя до подложки. При этих допущениях в случае полностью открытой заслонки толщина покрытия в произвольной точке на поверхности подложки определяется выражением (26). Проинтегрировав его по всей поверхности испарителя, получим толщину покрытия в точке на подложке [формула (27)]; после несложных преобразований можно перейти к относительной толщине $h_{отн}$. Эту величину можно рассматривать как мгновенное значение толщины покрытия в точке на поверхности подложки, соответствующее времени dt . В начальный момент времени заслонка полностью закрыта, причем ее край совмещен с краем подложки. Предположим, что заслонка движется в направлении, указанном стрелкой, со скоростью u (рис. 45). Если длина подложки $2L$, скорость u постоянна, а время процесса нанесения покрытия $\tau = 2L/u$, то точка A находится в зоне напыления в течение времени τ , а точка B — в течение времени $\tau = 0$. Произвольная точка на поверхности подложки с координатами ξ и η находится в зоне напыления в течение времени $\tau_1 = \tau - (L - \xi)/u$ (для данной системы координат) или

$$\tau_1 = (L + \xi)/u. \quad (51)$$

Таким образом, толщину покрытия в точке с координатами ξ , η , нанесенного за промежуток времени τ_1 , можно представить как $h_1 = h_{отн} \tau_1$. Если каждой точке с координатой ξ поставить в соответствие значение h_1 с учетом (51), то получим распределение толщины покрытия вдоль поверхности образца при равномерном движении заслонки (вдоль линии с постоянным значением координаты η). Если после полного открытия заслонки процесс напыления продолжается в течение времени τ_2 , то $h_1 = h_1(\tau_1 + \tau_2)$.

Проверка методики расчетов с использованием Sn и Pb показала хорошее соответствие расчета и опыта (рис. 46). Отклонения от расчета обусловлены погрешностью методики определения толщины в точке, а также реальными формами испарителя (наличие боковых стенок). Отметим, что закон распределения толщины не зависит от рода использованного материала, а определяется

только геометрией поверхности испарения. Описанную методику можно использовать и при анализе формирования структур с числом слоев более двух.

8. ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХСЛОЙНЫХ ВАКУУМНЫХ ПОКРЫТИЙ

Многослойные покрытия имеют, как правило, более высокие защитные свойства по сравнению с однослойными. Это объясняется эффектом «залечивания» пор, характерного для многослойных систем. В практике вакуумной металлизации для улучшения защитных свойств Zn и Cd покрытий, технология получения которых подробно описана в работах [20, 22], в качестве подслоя используют олово и свинец. Сравнительная оценка коррозионного поведения цинковых, кадмиевых и комбинированных покрытий (табл. 21) показывает, что подслоя олова существенно снижает скорость коррозии основного покрытия. Общей закономерностью является уменьшение скорости коррозии с ростом толщины основного покрытия.

Влияние различных сред на коррозионное поведение покрытий фиксированной толщины иллюстрируют данные табл. 22. Натурные коррозионные испытания покрытий толщиной 25 мкм проведены в Батуми в течение одного года при погружении образцов в морскую воду на глубину 8 м и в субтропической атмосфере, а также в течение 8 мес в тропической морской атмосфере с погружением образцов 1 раз в 15 сут на 24 ч в морскую воду с борта научно-исследовательского судна. Наилучшие защитные свойства в субтропиках и тропиках показали вакуумные оловянно-кадмиевые покрытия.

Для покрытий Sn—Zn, Cd и Sn—Cd в морской атмосфере характерно снижение скорости коррозии во времени. Покрытия Cd и Sn—Cd в морской воде имеют постоянную во времени скорость коррозии.

Электрохимические исследования двухслойных систем показали, что коррозионный процесс идет с катодным контролем. Суще-

Таблица 21. Защитные свойства покрытий в камере солевого тумана (данные Л. М. Снитковской)

Покрытие	Коррозионные потери, г/(м ² ·сут), при толщине покрытия, мм				
	5—7	15	20	25	30
Цинковое	Появление ржавчины через 27 сут	0,37	0,33	0,30	0,30
Оловянно-цинковое		0,33	0,30	0,27	0,24
Кадмиевое	Появление ржавчины через 35 сут	0,30	0,29	0,24	0,20
Оловянно-кадмиевое		0,22	0,21	0,16	0,15

Таблица 22. Влияние условий испытаний на коррозионную стойкость двухслойных покрытий (толщина основного слоя 15 мкм)

Условия испытаний	Коррозионные потери, г/(м ² ·сут), покрытия			
	Zn	Sn—Zn	Cd	Sn—Cd
3 %-ный раствор NaCl	1,14	0,96	0,40	0,39
Камера солевого тумана	0,37	0,33	0,30	0,22
Камера тепла и влаги	0,51	0,33	0,35	0,33
Атмосфера с примесью SO ₂	1,78	1,76	—	—
Атмосфера морская субтропическая (25 мкм)	0,08—0,10	0,07	0,06—0,08	0,05
Атмосфера морская тропическая	0,11—0,13	0,09	0,07—0,09	0,05

ственное торможение анодного процесса выявлено только на образцах, прошедших длительные атмосферные испытания; торможение сильнее выражено на образцах с двухслойными покрытиями. Расчет плотности тока коррозионных элементов исследованных покрытий на поверхности меди, железа, латуни различных марок, силумина и магниевых сплавов с покрытиями Sn—Zn и Sn—Cd показал, что минимальная плотность тока характерна для покрытий Sn—Cd на всех подложках за исключением магниевых сплавов.

Л. М. Снитковская рекомендует покрытия такого типа для защиты стальных изделий в морской воде и в тропической атмосфере. Для снижения стоимости двухслойных покрытий предпринята попытка замены подслоя олова на подслоя свинца. Сравнительный анализ коррозионного поведения некоторых покрытий в растворе, содержащем 50 г/л NaCl и 10 см³/л 30 %-ной H₂O₂ (испытания в такой среде в течение 24 ч эквивалентны испытаниям в камере солевого тумана в течение 326 ч), показывает (табл. 23), что подслоя олова несколько увеличивает коррозию покрытия, а подслоя свинца — уменьшает. Потери массы железа для всех видов покрытий незначительны (определены гравиметрическим методом).

Рассмотренные двухслойные покрытия по всем показателям (адгезия, механические, защитные и защитно-декоративные свойства, пористость и др.) превосходят как традиционные гальванические Zn и Cd, так и однослойные вакуумные покрытия [20, 22], что соз-

Таблица 23. Коррозионная стойкость вакуумных покрытий толщиной 20 мкм на стали в растворе NaCl+H₂O₂

Покрытие	Потери массы железа	
	г/м ² (гравиметрический метод)	г/(м ² ·сут) (весовой метод)
Свинцовое	0,09	2,22
Оловянное	0,03	0,74
Кадмиевое	0,09	2,00
Свинцово-кадмиевое	0,11	1,40
Оловянно-кадмиевое	0,12	2,60
Сталь без покрытия	39,00	—

дает предпосылки для их широкого использования. Разработка и исследование многослойных покрытий — перспективное направление в решении проблемы создания новых видов защитных покрытий. Преимуществом является также то (по сравнению с покрытиями из сплавов), что отпадает необходимость обеспечения заданного состава, равномерности его по толщине покрытия и т. д.

ГЛАВА 6

ВАКУУМНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВОВ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

В ряде отраслей промышленности используют многокомпонентные покрытия, сочетающие высокую коррозионную стойкость со специальными эксплуатационными характеристиками — износостойкостью, термостабильностью, электрической проводимостью и др. Такие покрытия можно назвать «функциональными», чтобы подчеркнуть их отличие от защитных покрытий.

Наиболее широко распространены вакуумные функциональные покрытия в электронной технике, микроэлектронике и в оптической промышленности. Основное внимание уделяют пленкам из чистых металлов, в значительной степени — многокомпонентным системам. Возрастающий поток информации по вакуумной технике и технологии определяет необходимость дифференцированного обобщения научного и производственного опыта в области нанесения многокомпонентных покрытий. Авторами обобщены результаты исследования технологии нанесения и свойств вакуумных покрытий из сплавов высокой проводимости.

1. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

В электронной технике для создания токопроводящих дорожек, контактных площадок и других низкоомных элементов рекомендуется применять материалы, удовлетворяющие следующим требованиям [2]:

высокая электрическая проводимость и обеспечение контакта с минимальным электрическим сопротивлением;

испарение при относительно невысоких температурах, высокая адгезия;

высокая коррозионная стойкость;

высокая термостабильность и незначительная склонность к рекристаллизации при воздействии высоких температур;

возможность припайки выводов с малым количеством флюса или без него.

До недавнего времени широко использовали благородные металлы (золото, платину и др.), удовлетворяющие перечисленным требованиям. Основным недостатком этих металлов — высокая стоимость и недостаточная адгезия к различным диэлектрическим материалам. Для улучшения адгезии рекомендуется наносить покрытия из благородных металлов на предварительно осажденный подслоем легко окисляющихся металлов (Mn, Al и Cr). Для упрощения технологии можно предварительно легировать основной материал и испарять конечные навески готового сплава. При подборе материалов, улучшающих адгезию, следует учитывать термодинамические параметры испарения легирующих компонентов (примеси должны иметь более низкую температуру испарения по сравнению с основным металлом), а также возможность длительного отжига полученных покрытий. Диффузионные процессы, сопровождающие отжиг, могут существенно изменить электрические параметры систем. Подробная информация о свойствах токопроводящих покрытий из благородных металлов, а также практические рекомендации по режимам нанесения покрытий и описание промышленного оборудования приведены в работах Б. С. Данилина [2], Л. С. Палатника, В. В. Слуцкой, А. Рейсмана и К. Роуза и других исследователей.

Один из методов сокращения расхода благородных металлов в электронной технике — их частичная или полная замена более дешевыми материалами с сохранением (в известном приближении) технологических и эксплуатационных характеристик функциональных покрытий [11]. Оптимальными технологическими характеристиками с точки зрения соотношения стоимости и рабочих параметров обладает медь (табл. 24). Однако в чистом виде медь в технологии микросхем практически не используют из-за невысокой коррозионной стойкости и плохой адгезии пленок к неметаллическим подложкам. Значительно шире используют сплавы на основе меди (работы М. В. Белоуса, В. И. Попова, А. И. Кострицкого и М. П. Кабанченко). Основным методом получения таких покрытий — испарение конечных навесок в вакууме (см. гл. 1), поэтому при описании различных свойств конденсированных систем будем использовать термин «вакуумные пленки из сплавов», учитывая при этом принципиальное отличие сплавов от конденсированных систем.

М. В. Белоус с сотрудниками изучил влияние легирующих добавок на свойства конденсатов, полученных испарением сплава на основе меди. Испарение проводили в вакууме (1 мПа) из молибденовых испарителей с последующей конденсацией паров на силалловые подложки (температура конденсации $t_k = 300^\circ\text{C}$) со скоростью до 1 нм/с. Медь легировали Mn, Ce, Zr, Ti, Si в различных соотношениях (0,15—0,3% Mn; 0,3% Ce; 0,18—0,58% Zr; до 0,01% Ti; 0,22—0,31% Si). Установлено, что удельное электрическое сопротивление пленки практически не зависит от содержания легирующего элемента в исходной навеске и значительно меньше удельного сопротивления испаряемого сплава. При толщине плен-

Таблица 24. Характеристики материалов, применяемых в тонкопленочной технологии

Металл	Температура плавления, $t_{пл}$, °C	Температура кипения, $t_{кип}$, °C	Удельное сопротивление ρ , мкОм·см	Относительный температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$, 1/°C	Относительная стоимость
Серебро	961	1950	1,6	19,1	0,024
Медь	1083	2595	1,67	17,0	0,0004
Золото	1063	2600	2,3	14,1	1,00
Родий	1966	4500	4,7	8,5	2,05
Молибден	2620	4507	5,7	5,1	0,004
Вольфрам	3410	5900	5,5	4,5	0,009
Никель	1453	2730	6,84	13,3	—
Рутений	2450	4150	9,5	9,6	1,80
Платина	1774	4300	10,6	9,0	4,50
Палладий	1549	3900	10,8	11,0	0,50
Хром	1950	2480	21,0	6,5	—
Марганец	1220	2152	160,0	23,0	—

ки 0,6—0,7 мкм удельное сопротивление не зависит от толщины (рис. 47). Наблюдаемые эффекты объясняются фракционированием. Выбранные легирующие элементы при их испарении перемещаются к поверхности или к основанию формирующегося конденсата; при этом проводимость пленки определяется частью слоя, обедненной легирующими элементами. Это создает дополнительный резерв для легирования сплава элементами, улучшающими адгезионные, антикоррозионные и другие свойства. Так, введение Mn, Ce и Zr (Mn до 0,3%; Ce и Zr — до 1,7%) способствует увеличению адгезии пленок к ситалловым подложкам по сравнению с чистой медью в 2—3 раза.

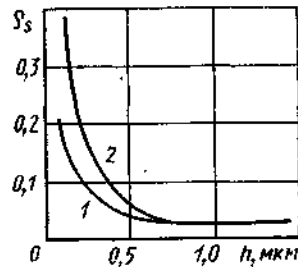


Рис. 47. Зависимость удельного электрического поверхностного сопротивления ρ_s пленок сплавов на основе меди от их толщины h и состава исходного сплава:
1 — для медной пленки; 2 — для сплавов меди с добавками Mn, Ce, Zr, Ti, Si

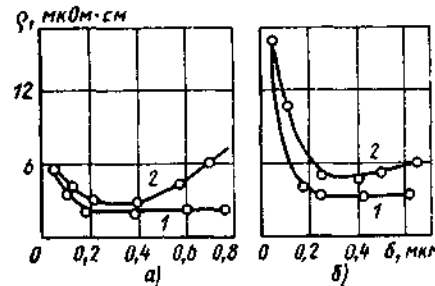


Рис. 48. График изменения удельного электрического сопротивления пленок с увеличением толщины (δ — расстояние от подложки):
а — сплав с 0,5% Mn; 5,0% Co (остальное медь); б — сплав с 1,0% Mn; 5,0% Co; 0,01% Ti (остальное медь); 1 — конденсат серии 16-66; 2 — конденсат серии 1а-6а (см рис. 8)

На рис. 48 приведены электрические параметры конденсатов сплавов Cu—Mn—Co и Cu—Mn—Co—Ti, используемых при изготовлении элементов коммутации гибридно-пленочных микросхем. Образцы для исследования изготовляли по методике, описанной в гл. 1 (см. рис. 8). Фракционирование приводит к тому, что начальные моменты испарения характеризуются преимущественным испарением Mn, а конечные — испарением Co и Ti. Последние способствуют уменьшению зерна конденсата, уменьшению микронеровностей поверхности. Сопротивление слоев, формирующихся в начальные и завершающие моменты испарения конечной навески, существенно выше сопротивления основного слоя.

Исследования М. В. Белоуса позволили установить зависимость электрических свойств от структуры и состава слоев. Более детальные исследования в этом направлении выполнены позднее В. И. Поповым, который показал, что из широкого класса чистых металлов и некоторых сплавов медь и сплавы на ее основе при использовании в виде пленок имеют наименьшее удельное сопротивление и наибольший размер рельефа поверхности конденсатов. Увеличение удельного зерна рельефа поверхности конденсатов. Увеличение удельного сопротивления сопровождается, как правило, уменьшением зернистости.

Наиболее полно характеристики пленок сплавов на основе меди, рекомендованные к использованию в различных устройствах электронной техники, даны в работе [1]. На электрические параметры наиболее сильно влияют элементы, хорошо растворимые в меди (табл. 25). Например, легирование меди марганцем в количестве 0,46% (сплав 2) уменьшает электрическую проводимость на 50%. Значительно влияют на электрические свойства Ni, Co, Pd и Al; наименьшее влияние оказывает Te (введение 0,48% Te снижает проводимость только на 4%). Следует отметить, что в ряде случаев по проводимости пленки превосходят исходные сплавы.

2. ВАКУУМНЫЕ КОНДЕНСАТЫ СИСТЕМЫ МЕДЬ—МАРГАНЕЦ И ИХ АНАЛОГИ

Основной легирующий элемент, повышающий адгезию пленок меди к ситалловым подложкам, — марганец. Детальные исследования этой системы выполнены В. И. Поповым. Показано, что изменение концентрации Mn в диапазоне от 0 до 40% не влияет существенно на удельное электрическое сопротивление конденсатов ($\rho = 1,78 \dots 8,0$ мкОм·см), в то время как для исходного сплава изменения ρ довольно значительны (от 1,78 до 180 мкОм·см). Сопротивление конденсатов, начиная с толщины 0,25—0,30 мкм, практически от нее не зависит и определяется в основном составом исходной навески.

Экспериментальные данные о влиянии марганца на электрофизические свойства конденсатов позволяют более обоснованно подойти к выбору состава исходных сплавов для получения пленочных элементов с требуемыми характеристиками. Ряд авторов рекомендует наряду с Mn использовать Ni в довольно широком

Таблица 25. Электрофизические свойства исходных сплавов меди и пленок на их основе ($t_p = 300^\circ\text{C}$; $h = 0,5 \dots 0,6 \text{ мкм}$)

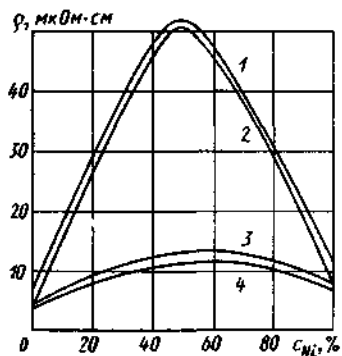
Номер сплава	Массовый состав исходного сплава, % (остальное медь)	$\alpha \cdot 10^3, 1/^\circ\text{C}$		$\rho, \text{мкОм} \cdot \text{см}$	
		Исходный сплав	Конденсат	Исходный сплав	Конденсат
1	Медь	3,95	4,0	1,707	1,80
2	0,46 Mn	3,50	2,59	1,690	4,00
3	0,53 Mn; 0,5 Ni	1,55	2,1	4,103	2,60
4	0,5 Mn; 0,5 Co	1,01	1,8	6,510	2,10
5	0,52 Mn; 4,8 Ni	0,72	2,3	9,240	3,20
6	0,33 Mn; 5,0 Pd	1,22	2,0	5,135	3,02
7	0,46 Mn; 4,79 Pd; 0,06 Ti	0,99	1,03	6,484	5,80
8	0,23 Te; 5,52 Co	1,25	0,95	5,890	2,60
9	0,01 Mg; 5,24 Co	—	—	—	2,40
10	0,48 Te	3,66	2,5	1,855	1,80
11	0,016 Te; 0,5 Co	1,38	2,1	5,043	2,05
12	2,08 Y; 0,5 Co	1,48	2,3	4,689	3,60
13	1,48 Cr; 5,4 Co	—	0,8	—	3,20
14	2,44 Cr; 5,24 Co	1,71	1,1	4,703	3,25
15	1,97 Mn	0,68	2,1	8,759	2,65
16	1,06 Mn; 4,57 Ni	0,004	0,69	10,608	3,60
17	2,0 Mn; 5,45 Ni; 0,096 Ti	0,80	0,99	69,370	9,80
18	1,23 Mn; 6,05 Co	0,03	0,56	11,030	5,00
19	1,23 Mn; 5,63 Co; 0,06 Ti	0,04	1,45	10,99	5,19
20	2,45 Cr; 4,89 Al	0,91	0,80	10,400	9,60

* α_c — температурный коэффициент сопротивления.

диапазоне концентраций (0—90 %). Обнаружены специфические закономерности концентрационных зависимостей основных электрических параметров — удельного электрического сопротивления ρ и температурного коэффициента сопротивления α_c . Так, по данным Н. Р. Бочвар, В. И. Попова и других исследователей, зависимость ρ от содержания Ni немонотонная с резко выраженным

максимумом при 48—51 % Ni (рис. 49, кривые 1 и 2). Такой ход кривых характерен для сплавов данной системы (работы К. Дайза). Увеличение содержания Mn от 0,5 % до 1 % также приводит к незначительному увеличению сопротивления.

Рис. 49. Зависимость удельного сопротивления медно-марганцевых массивных сплавов (кривые 1, 2) и конденсированных пленок (кривые 3, 4) от содержания никеля (температура подложки 300°C):
1 и 3 — 0,94—1,18% Mn; 2 и 4 — 0,5—0,6% Mn



Зависимость $\rho = f(c_{Ni})$ соответствует таковой для исходных сплавов, однако абсолютные значения ρ обеих систем резко отличаются (рис. 49). Аналогичный характер изменения отмечен и для коэффициента α_c ; в области 20—50 % Ni он резко уменьшается. Для сплавов, содержащих более 80 % никеля, значения α_c больше, чем для чистой меди. Характерно, что в диапазоне уменьшения α_c (20—50 % Ni) для массивных сплавов происходит переход α_c в область отрицательных значений. Как и выше, характерные зависимости для конденсированных систем объясняются фракционированием сплавов при их испарении.

Сплавы с высоким содержанием Mn (20—35 %) используют для создания низкоомных пленочных сопротивлений. Введение в такие системы Ti (0,1—1,82 %) обеспечивает высокую термостабильность и коррозионную стойкость пленок. Для массивных сплавов $\rho = 56 \dots 100 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$, что в 33—58 раз превышает значения для меди. Удельное сопротивление конденсатов (21—30 мкОм·см) в 2—3 раза меньше удельного сопротивления исходного сплава. Для пленочных элементов, полученных испарением сплава Cu—Mn—Ti (21,46—34,75% Mn; 0,1—1,82 % Ti), $\rho = 21 \dots 30 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$; $\alpha_c = (1 \dots 4) 10^{-4} 1/^\circ\text{C}$.

Из других сплавов, применяемых в тонкопленочной технологии для создания токопроводящих дорожек и резистивных низкоомных элементов, следует отметить системы Cu—Ni, Al—Ni и Ni—Ti. С точки зрения влияния условий нанесения и последующей термообработки для всех систем характерно существенное уменьшение удельного сопротивления отожженных пленок по сравнению со свеженанесенными. Это объясняется выравниванием структуры и рекристаллизацией. В отличие от рассмотренных выше систем Cu—Mn и их аналогов свеженанесенные пленки сплавов Au—Ni, Au—V и Ni—Ti имеют отрицательный α_c : Au—Ni при 28—65 % Ni; Au—V при 40—95 % V; Ni—Ti при 30—90 % Ti. Это объясняется наличием интерметаллических соединений и окислов легирующих элементов в структуре пленок.

3. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ И АДГЕЗИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Несмотря на значительное число исследований адгезии конденсированных пленок к неметаллическим подложкам, единой теории адгезионных явлений до сих пор нет. Это в некоторых случаях затрудняет предсказание прочности сцепления многокомпонентных покрытий с подложками и требует проведения в каждом отдельном случае большого числа опытов для определения оптимальных параметров осаждения качественных покрытий.

Некоторые общие вопросы адгезии вакуумных покрытий к неметаллам рассмотрены в работе [22]. Улучшения адгезии полимеров достигают модифицированием поверхности, т. е. специальной обработкой, изменяющей структурные, механические и физико-химические свойства подложки. При активации удаляются загрязне-

ния, повышаются прочность поверхностного слоя, полярность подложки, ее химическая активность.

Наиболее эффективный способ предварительной подготовки поверхности диэлектриков перед нанесением покрытий — обработка в тлеющем разряде. Активация поверхности полимеров этим способом, используемая сравнительно недавно, еще недостаточно изучена, однако экспериментально доказано, что адгезия вакуумно осажденных слоев после обработки диэлектрической подложки в разряде возрастает. Преимущества этого способа подготовки поверхности по сравнению с другими детально проанализированы в работе [22].

Токопроводящие покрытия, получаемые испарением сплавов на основе меди (см. гл. 2, п. 1), наносят в основном на ситалловые подложки, нагретые до 300 °С. Это обеспечивает достаточную прочность сцепления покрытия с подложкой и способствует формированию более совершенной структуры осажденных покрытий. Еще более прочные адгезионные связи создаются при легировании. Э. И. Гуйван и В. И. Попов исследовали влияние Te, Sb, Co, V, Mg, Ni, Ti, Al, Ce, Zr, Pd, Cr и Mn, вводимых в сплавы меди, и температуры подслоя на адгезию напыленных пленок (табл. 26; P_{min} , P_{max} и P — минимальная, максимальная и средняя прочность сцепления пленки с ситаллом). Легирование исходного сплава Mn, Cr и Al (в определенных концентрациях) позволяет довести адгезию пленок до уровня адгезии слоев Al, Au и Cu с соответствующими подслоями. Получение пленок испарением готовых сплавов технологически более выгодно, так как уменьшается продолжительность технологического цикла.

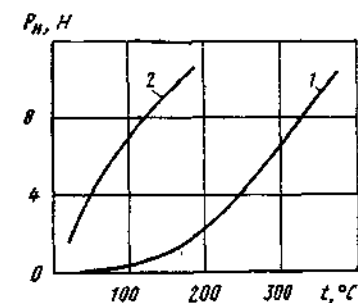
В литературе нет описания работ, посвященных изучению влияния обработки диэлектриков в тлеющем разряде на адгезию

Таблица 26. Прочность сцепления, МПа, вакуумных пленок чистых металлов и сплавов на основе меди с ситаллом ($t_k=300$ °С; $h=0,4...0,6$ мкм)

Массовый состав основного сплава, % (остальное медь)	P_{min}	P_{max}	P	Массовый состав основного сплава, % (остальное медь)	P_{min}	P_{max}	P
0,48 Te	0,15	0,70	0,40	0,1 Mn	0,9	5,6	3,0
1,48 Sb; 4,5 Co	—	0,80	0,50	2,44 Cr; 5,27 Co	0,6	3,6	3,0
0,08 Y; 5,47 Co	0,35	0,95	0,70	Al (подслой Ti)	3,2	4,2	3,7
Медь	0,65	1,20	0,70	0,91 Mn; 5,0 Ni	1,2	5,8	4,0
0,17 В	0,40	1,30	0,70	0,49 Mn; 5,0 Pd	1,3	5,4	4,0
0,01 Mg; 5,24 Co	0,20	1,00	0,70	0,49 Mn; 0,47 Ti	1,2	4,8	4,0
0,1 Ni	0,5	1,60	0,70	2,45 Cr; 4,89 Al	1,2	4,8	4,0
0,1 Ti	0,2	2,00	1,00	0,5 Mn	1,1	5,5	4,0
0,1 Al	0,2	2,4	1,20	0,49 Mn; 5,4 Co	0,9	5,3	4,0
0,1 Pd	0,4	1,9	1,20	Cu (подслой Mn)	4,0	—	4,0
Ni (электролитический)	0,5	2,2	1,3	Au (подслой Cr)	3,5	5,1	4,3
1,2 В	1,2	3,4	2,5	Al	5,1	5,3	5,2
0,1 Mn; 0,1 Pd	0,9	3,2	2,8				

Рис. 50. Зависимость минимальной нагрузки, приводящей к появлению сквозного канала в хромовой пленке на стекле, от температуры конденсации:

1 — образец, не обработанный в разряде; 2 — образец, обработанный в разряде ($j=1$ мА/см²; $t=10$ с; $U=1$ кВ)



функциональных многокомпонентных вакуумных покрытий. Однако, учитывая особенность формирования покрытий, полученных испарением конечных навесок сплавов, в частности эффект фракционирования, можно использовать имеющиеся экспериментальные данные влияния режимов обработки подложек тлеющим разрядом на адгезию пленок из чистых металлов. Исследования адгезии пленок алюминия к ситалловым подложкам при различных режимах подготовки поверхности и осаждения покрытий (И. Л. Ройх с сотрудниками) показали, что прогрев ситалла до температуры 400 °С с последующим охлаждением и нанесением покрытия на подслей при комнатной температуре не обеспечивает надежной адгезии. Только при $t_k=200$ °С и выше прочность сцепления Al с ситаллом достигает максимальных значений, регистрируемых методом иглы. Обработка в разряде при $U=1,0...1,2$ кВ и давлении 4—7 Па обеспечивает надежную адгезию. Совместное действие нагрева и разряда по-разному влияет на адгезию: в одних случаях она не изменяется, в других — эффект, достигнутый под действием разряда, полностью снимается при прогреве до температуры 50 °С. В последнем случае адгезию можно вновь увеличить повышением температуры конденсации.

Исследование влияния режимов подготовки поверхности стекла на адгезию хромовых пленок (Ю. Н. Горелова-Соловьева) показало (использован метод иглы), что без обработки надежное сцепление обеспечивается при температуре конденсации не ниже 250 °С (рис. 50, кривая 1). Тлеющий разряд и последующий прогрев до 100 °С обеспечивают получение такой же прочности сцепления, как и при нагреве до 300 °С. Обработка стекла в разряде снижает температуру конденсации на 200 °С без ухудшения адгезии. Тлеющий разряд намного эффективнее химической подготовки: он позволяет снизить температуру получения качественных покрытий и исключает химическую обработку.

В настоящее время нет единого мнения по поводу природы образования связей металлических покрытий с ситалловыми и стеклянными подложками и сходными материалами, а также механизма действия тлеющего разряда на поверхность в процессе очистки. В ряде экспериментов отмечено, что адгезия и краевого угла смачивания для обработанной разрядом поверхности более чувствительны к изменениям температуры прогрева, чем для необработанной поверхности. Полагают, что воздействие потока

ВАКУУМНЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ПОКРЫТИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТАХ

1. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

электронов и ионов приводит как к очистке поверхности, так и к ее активации. Кроме того, в первых работах по вакуумному осаждению замечено, что металлы с большим сродством к кислороду обладают высокой адгезией к стеклу, в то время как благородные металлы слабо связаны с подслоем и легко удаляются с его поверхности. О. Н. Соловьева сделала попытку установить возможный механизм ионной очистки анализом адгезии различных металлов к стеклу и ситаллу, обработанным в тлеющем разряде. В исследованиях использован тлеющий разряд постоянного тока ($U=0,8$ кВ; $I=50$ мА; $p=100$ Па). Подложками служили фото-стекло и ситалл. Время обработки в разряде — 15 с. Прочность сцепления измеряли методом иглы с радиусом 60 мкм. Предварительную обработку проводили тремя способами: кипячение в горячей воде и сушка; химическая очистка подложки; обработка указанными двумя способами с последующей очисткой в тлеющем разряде.

Адгезия всех исследованных материалов (кроме Са — см. ниже) к поверхностям, обработанным первыми двумя способами, неудовлетворительная. Чистый канал в покрытии образуется при нагрузке на иглу 0,02—0,10 Н. Все элементы в соответствии со степенью изменения их адгезии к подложке после действия тлеющего разряда можно разделить на три группы. В первую группу входят металлы с большой валентностью и многие переходные металлы, находящиеся в ряду активности до водорода: Са, Mg, Hf, Al, Zr, Ti, Si, Ta, Nb, Cr, V, In, Fe, Mo, Ge. Для большей части элементов этой группы нет следов отслаивания покрытия даже при нагрузке на иглу порядка 10 Н. Во вторую группу входят элементы, незначительно улучшающие адгезию (Mn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu), в третью — элементы, практически не изменяющие адгезию после обработки подслоя в тлеющем разряде (Zn, Sn, Sb, Bi, Te, Pt, Au, Ag).

Отмеченные закономерности выявлены и для подслоев из оптического стекла, кварцевого стекла, поликора и др.

Анализ показывает, что в пределах каждой группы общим для всех металлов является сродство к кислороду. Это подтверждает предположение, что окислительные процессы на границе пленка—подложка играют существенную роль в улучшении адгезии. Особенно важно, что именно воздействие тлеющего разряда способствует реализации окислительных процессов в направлении возрастания прочности сцепления. Образование прочных связей объясняется химическим взаимодействием на границе пленка—подложка, которое представляет собой формирование окислов металлов при реакции с кислородом, входящим в состав подложки.

Эффект действия тлеющего разряда при обработке в воздухе сохраняется длительное время (7—10 сут), что имеет важное практическое значение при промышленной реализации этого метода предварительной подготовки поверхности.

Одно из перспективных направлений применения метода испарения и конденсации в вакууме — создание многокомпонентных покрытий, предназначенных для использования в электрических контактах. К материалам контактных покрытий предъявляют ряд требований, основными из которых являются хорошие электрическая и тепловая проводимость и коррозионная стойкость. Последний фактор особенно важен для скользящих размыкающих контактов.

Используемые в настоящее время материалы для электрических контактов можно условно разделить на пять групп: золото и его сплавы; серебро и его сплавы; металлы платиновой группы и их сплавы; прочие металлы и их сплавы; металлы и сплавы для упругих элементов скользящих контактов. Наибольший практический интерес представляют контактные материалы четвертой группы, однако отсутствие систематизированных данных о физико-химических, электрических и эксплуатационных характеристиках материалов этой группы не позволяет сделать вывод о возможности их широкого использования в промышленности. В известной степени эта проблема решена в лаборатории ОТИПП (разработка и исследование тонкопленочных электрических контактов выполнены под руководством А. И. Кострицкого при участии М. П. Кабанченко).

Рассмотрим некоторые факторы, определяющие характер работы электрических контактов, в том числе и тонкопленочных. При малом контактном усилии на площадь контакта оказывают решающее влияние различные поверхностные пленки: окисные или сульфидные, адгезионные, пассивирующие, граничные и самосмазывающие.

Образование окисных пленок определяется термодинамическими свойствами материалов. Так, золото не окисляется на воздухе при комнатной температуре, однако на нем образуется адсорбционный слой кислорода, который легко преодолевается электронами благодаря туннельному эффекту и поэтому не представляет опасности для контактов. В то же время при высоких температурах во влажной атмосфере и в хлорсодержащих средах золотые пленочные контакты имеют более низкие твердость, электрическую проводимость и коррозионную стойкость по сравнению с серебряными.

Серебро окисляется при комнатной температуре только в присутствии озона, образуя Ag_2O ; пленка мягкая, легко разрушается. Нормальную работу контактов могут нарушить пленки Ag_2S . Сульфидирование серебра вызывает H_2S в присутствии H_2O и SO_2 . Пленка Ag_2S намного мягче серебра, легко разрушается при замыкании контакта, благодаря чему обеспечивается надежная проводимость по всему контактному пятну. Удельное электрическое сопротивление пленок Ag_2S — порядка 10^3 — 10^8 Ом·см; такие пленки ведут себя как изоляторы.

Е. Эггенсбергер, А. Файрведер и Д. Марр, изучая коррозию серебряных контактов в атмосфере с примесью H_2S и SO_2 , а также в камере искусственной погоды, выявили, что в атмосфере с примесью SO_2 контактное сопротивление возрастает до 100 Ом за 49 сут, в то время как в атмосфере с примесью H_2S — всего за несколько часов.

Наличие примесей (Mg, Al, Mn, Zr, La, Cd, Co) влияет на работу контактов. Окислы этих металлов, образующиеся в результате внутреннего окисления, по-разному влияют на эрозионное изнашивание: наименьший износ отмечен для Ag чистого и с добавками Cd и Zr, наибольший — при наличии окислов Al и Mn. Сплавы Ag—Cd и Ag—Ni успешно работают в условиях повышенной влажности (99 %) при температуре $40^\circ C$ и в сухой атмосфере при температуре $120^\circ C$.

Палладий не подвергается сульфидированию при комнатной температуре. Его добавки к серебру (до 50 %) предотвращают серебряные контакты от сульфидирования. При этом отмечено взаимное влияние элементов. Так, при испытаниях сплава 60 Pd — 40 Ag в средах, содержащих H_2S , SO_2 и NO_2 при температуре $60^\circ C$, Т. Лонг установил, что толщина поверхностной пленки на сплаве меньше, чем на чистом палладии. Состав и концентрация агрессивных сред также влияют на контактные характеристики материалов.

Медные контакты легко окисляются на воздухе. Увеличение толщины окисной пленки происходит по логарифмическому закону и практически прекращается при достижении толщины порядка 5 нм. Последняя стадия окисления, по-видимому, обусловлена образованием защитной пленки Cu_2O . Наряду с окисляемостью широкому применению чистой меди в электрических контактах препятствует ее пониженная стойкость к истиранию. Более предпочтительны в этом отношении сплавы меди. Так, сплав, содержащий (в %) 13—15 Ni; 38,5—40,5 Zn; 3—5 Mn и 1—2 Pb (остальное медь), предложенный Дж. Леблонгом и Л. Винтроу, по коррозионной стойкости и фрикционным характеристикам приближается к мельхиору. В то же время различные примеси необходимо вводить в медь с учетом возможного снижения коррозионной стойкости. По данным Д. Поппвелла и Т. Джеринга состав агрессивной среды по-разному влияет на коррозионное поведение контактов из сплавов меди. В промышленной атмосфере добавки Al, Ni и Sn повышают коррозионную стойкость сплавов меди, а добавки

Mn — снижают. В морской атмосфере добавки Ni и Mn снижают коррозионную стойкость тех же систем. В работах этих же авторов отмечено определяющее влияние поверхностной пленки Cu_2O на коррозионную стойкость сплавов и морфологию трещин в напыленных пленках; предполагают, что в ряде случаев влияние легирующих элементов сплава обусловлено изменением характера пленки Cu_2O .

Адгезионные и пассивирующие пленки имеют, как правило, небольшую толщину (порядка 1,5 нм), поэтому они проницаемы для потока электронов из-за действия туннельного эффекта. Эти пленки лишь незначительно влияют на контактное сопротивление, которое проявляется в чувствительности контакта к колебаниям и вибрациям.

При создании контактных покрытий наиболее широко распространен гальванический метод, подробную информацию о котором можно найти в специальной литературе. Для замены серебра при использовании гальванического метода рекомендуется применять бронзу с высоким содержанием олова; в этом случае следует учитывать электрические свойства покрытия и, в частности, его электрическое сопротивление. Максимальное значение ρ для гальванических медно-оловянных покрытий соответствует 40—45 % Sn, что хорошо согласуется с диаграммой состояния системы. По электрическим характеристикам гальванические покрытия бронзой с высоким содержанием олова уступают серебряному и медному покрытиям. Однако при работе в средах, содержащих сернистые соединения, переходное сопротивление бронзовых покрытий более стабильно по сравнению с серебряным.

Из других покрытий, получаемых гальваническим методом, следует отметить систему Ag—Cd; покрытия контактов этими сплавами используют в условиях повышенного изнашивания.

Метод гальванического осаждения не позволяет получать покрытия с градиентным составом, как это возможно при использовании метода испарения и конденсации в вакууме. Ниже описаны некоторые особенности получения вакуумных контактных покрытий, установленные расчетным путем. Основной легирующий элемент — олово, в качестве добавок использовали Ni, Co, Be, Al, Cr. Расчеты выполнены по формулам гл. 1. Для чистых металлов, входящих в исследованные сплавы, рассчитаны параметры режима испарения. Анализ термодинамического параметра k при различных температурах испарения, а также полного времени испарения конечной навески показывает резкое увеличение k с ростом температуры испарения. Это объясняется тем, что давление паров каждого металла увеличивается значительно быстрее, чем уменьшается температурный множитель в выражении для k .

Характер испарения сплавов, определяющий изменение состава пара над испарителем и закон распределения компонентов по толщине покрытия, зависит от коэффициента α (см. гл. 1). Для любой пары металлов α зависит от соотношения молекулярных масс компонентов и давлений их паров при температуре испаре-

ния. Расчет показывает, что при значительном различии термодинамических характеристик компонентов (например, Cu—Ni, Sn—Ni) α резко уменьшается с повышением температуры. Для систем, имеющих идентичный характер температурной зависимости давлений паров компонентов (Cu—Al, Cu—Sn, Ni—Co), коэффициент α практически не меняется с ростом температуры. Для системы Cu—Al $\alpha = 2,87...3,35$; для системы Cu—Sn $\alpha = 1,3663$; для системы Ni—Co $\alpha = 1,1426$ в диапазоне температур 1500—2100 °C.

Для каждой системы время полного испарения навески τ_0 и время фракционирования τ_{ϕ} определяются составом сплава; при этом $\tau_{\phi} < \tau_0$. Под τ_{ϕ} подразумеваем время, по истечении которого во внешних слоях покрытия концентрация легирующего компонента составляет 99,99 % или 0,01 % в зависимости от соотношения термодинамических параметров компонентов сплава. С ростом температуры отношение τ_{ϕ}/τ_0 , как и следовало ожидать, уменьшается. Состав влияет на полное время испарения навески τ_0 следующим образом. С повышением концентрации легирующего элемента с более низким давлением паров по отношению к основному элементу сплава τ_0 возрастает; в противном случае (например, система Cu—Al) τ_0 уменьшается с ростом концентрации алюминия. Расчеты показывают, что без существенного фракционирования испаряется система Cu—Sn (рис. 51). Введение Ni, Al, Co и других материалов определяет формирование градиентных покрытий с резко выраженным фракционированием; в завершающих слоях преобладает труднотеплый компонент, основная масса покрытия состоит в основном из меди. Область фракционирования по относительной толщине $h_{отн}$ — от 0,75—0,80 до 1,0 (за 1,0 в расчетах принята толщина покрытия, формирующегося при полном испарении навески).

Ход кривых $n_{Sn} = f(\tau)$ и $n_{Sn} = \varphi(h_{отн})$ идентичен. Это следует из формул (3), (4). Степень фракционирования характеризуется производной df/dt , неравномерность распределения компонентов по

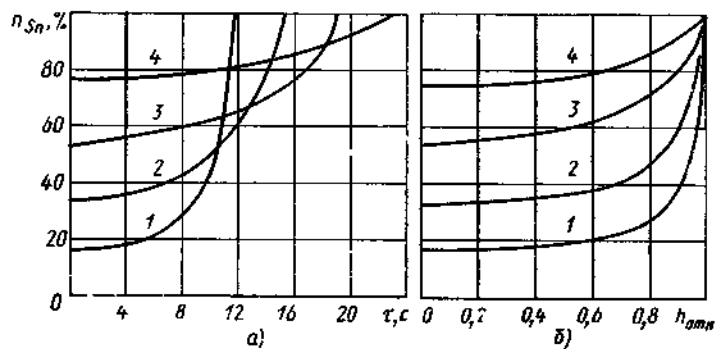
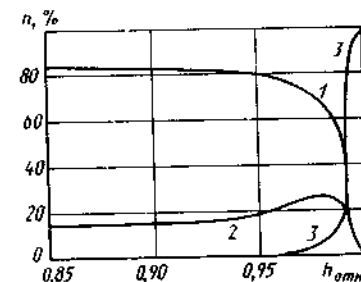


Рис. 51. Кривые кинетики фракционирования (а) и распределения состава по толщине покрытия (б) при испарении конечных навесок сплава Pb—Sn с различным содержанием олова (температура испарения 1750 °C, навеска 1 г/см²) 1 — 20%; 2 — 40%; 3 — 60%; 4 — 80%

Рис. 52. Кривые распределения меди (1), олова (2) и никеля (3) по толщине покрытия при испарении сплава, состоящего из 89 % Cu, 10 % Sn и 1 % Ni (температура испарения 1900 °C; $\tau_0 = 6,1$ с; при $\tau = 0$ $n_{Cu} = 91,56$ %, $n_{Sn} = 7,92$ %, $n_{Ni} = 0,52$ %)



толщине — df/dh . Строго говоря, процесс фракционирования продолжается до конца испарения, начиная с момента времени $\tau > \tau_{\phi}$, можно говорить об окончании фракционирования, не допуская при этом большой ошибки.

Испарение трехкомпонентных сплавов имеет свои особенности. Распределение компонента, имеющего промежуточное давление паров при фиксированной температуре (по сравнению с давлениями паров двух других компонентов), описывается немонотонной кривой: области $h_{отн} = 0,5...1,0$ соответствует максимум. На рис. 52 в качестве примера приведены данные по сплаву Cu—Sn—Ni (для системы Cu—Sn—Co зависимость Ni и Co, можно обеспечить определенную толщину слоя, обогащенного соединениями типа Sn—Ni, которые, по данным Л. И. Каданера, обеспечивают стабильность работы подвижных контактов с минимальным износом).

Результаты, аналогичные приведенным, можно получить для любых двойных и тройных систем с использованием расчетных формул гл. I и справочных данных по термодинамическим и физическим параметрам различных материалов.

2. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНТАКТНЫХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

В технологии производства изделий электронной техники, в частности переменных резисторов, контактные площадки выполняют из серебра и серебросодержащих паст. Авторы предполагают использовать сплавы меди; легирующие добавки предназначены для обеспечения требуемых электрофизических свойств пленок и эксплуатационных характеристик резисторов. Такие покрытия наносят в установках барабанного или карусельного типов с использованием метода испарения конечных навесок. При металлизации движущихся подложек целесообразно использовать сплавы Cu—Sn и их аналоги; при нанесении покрытий на неподвижные подложки рекомендуются более сложные системы [6].

Общей закономерностью для массивных образцов и конденсированных пленок сплавов Cu—Sn и их аналогов является немонотонность кривых $\rho = f(c_{Sn})$ (рис. 53): концентрации $c_{Sn} = 38...42$ % соответствует максимум ρ . Установлено, что введение Ni и Co не влияет на положение максимума относительно концентрационной оси. Добавки Al смещают максимум в область низких концентраций Sn, но характер зависимости не изменяется.

Концентрационные зависимости ρ можно объяснить с помощью данных рентгеноструктурного анализа, который показал идентичность фаз исходных сплавов и конденсированных систем. При содержании олова 28—57% формируются покрытия, обогащенные интерметаллическими соединениями (CuSn , Cu_6Sn , Cu_3Sn и др.), достаточно хрупкими, твердыми, с повышенными значениями ρ . Различия фазового состава массивных и конденсированных систем соответствуют 40—50% Sn. Общим является наличие свободного олова и образование соединения Cu_6Sn_5 . Наряду с этим, в массивных системах обнаружено соединение Cu_3Sn , характерное для более низких концентраций олова (38,37%). Формирование Cu_3Sn в системах, содержащих до 60% Sn, можно объяснить спецификой приготовления образцов, в частности температурным режимом охлаждения. Резкое охлаждение приводит, по-видимому, к «замораживанию» дефектов и соединения Cu_3Sn , температура затвердевания которого 676°C.

Наличие свободного олова в массивных сплавах можно объяснить двояко. С одной стороны, состав слитка неоднороден из-за плохого перемешивания компонентов в жидком состоянии. С другой стороны, при температуре 415°C и ниже скорость охлаждения достаточно высока. Это приводит к кристаллизации чистого олова, не успевшего вступить во взаимодействие с медью. Преобладание

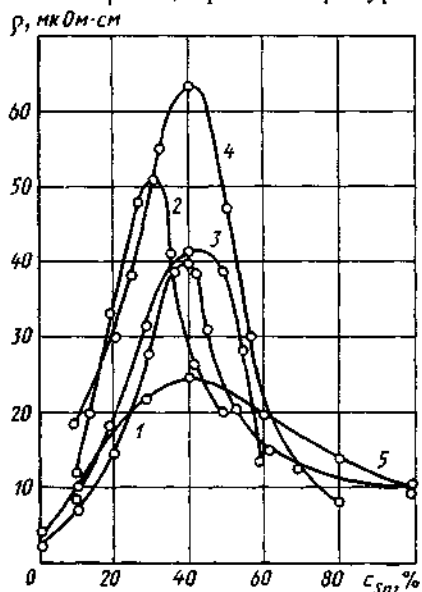


Рис. 53. Зависимость удельного сопротивления свеженапыленных пленок медно-оловянных сплавов от содержания легирующих добавок (температура конденсации 50—60°C, толщина пленок 2,5 мкм):

1 — Cu—Sn; 2 — Cu—Sn—Al (2—3% Al); 3 — Cu—Sn—Ni (1,0—1,5% Ni); 4 — Cu—Sn—Co (1,0% Co); 5 — массивный образец отожженного сплава Cu—Sn

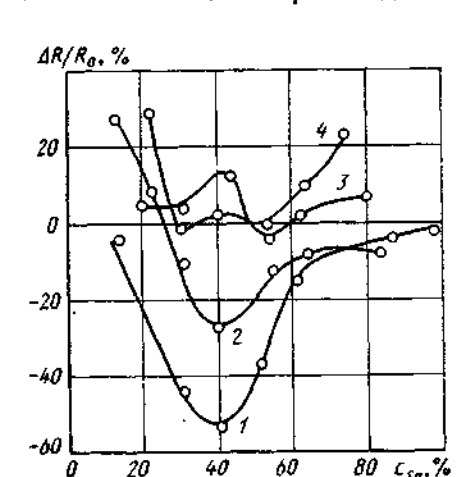


Рис. 54. Зависимость относительного изменения сопротивления пленок сплава меди при отжиге (150°C; 2 ч) от содержания олова (ΔR — изменение сопротивления при отжиге; R_0 — сопротивление свеженапыленных пленок):

1 — Cu—Sn; 2 — Cu—Sn—Al (1,0—1,5% Ni); 3 — Cu—Sn—Co (1,0% Co); 4 — Cu—Sn—Al (2—3% Al)

соединений Cu_6Sn_5 в конденсированных системах объясняется невысокими температурами осаждения (25—50°C) и спецификой формирования покрытий — резким переходом из перегретого состояния (паровая фаза) в переохлажденное (конденсат).

Характер зависимости электрического сопротивления R от температуры t свеженапыленных и отожженных ($t_{\text{отж}} = 150^\circ\text{C}$; $\tau = 2$ ч) пленок показывает, что сопротивление R свеженапыленных пленок изменяется по линейному закону с положительным α_c при содержании олова 9—27 и 58—87%. В среднем диапазоне составов зависимость $R = f(t)$ немонотонная; при температуре 90—110°C отмечен максимум. При дальнейшем росте происходит постоянное уменьшение R . Характер зависимости $R = f(t)$ отожженных пленок — линейный с положительным α_c во всем диапазоне составов.

Анализ показывает, что в процессе термообработки фазовый состав пленок не изменяется. В связи с этим механизм изменения электрического сопротивления пленок (рис. 54) можно представить следующим образом. При низких температурах конденсации пленки находятся в напряженном состоянии. Умеренный отжиг приводит к снятию напряжений. Кроме того, изменяется кристаллическая структура пленок — увеличивается размер зерна. Этим объясняется уменьшение электрического сопротивления. Однако в ряде случаев отмечается возрастание R в процессе отжига. Это связано с тем, что при отжиге на воздухе в пленках происходят окислительные процессы, приводящие к необратимому увеличению R . По кривым на рис. 54 можно сделать вывод о преобладающем влиянии окисления или рекристаллизации на изменение R . Положительные изменения ΔR свидетельствуют о преобладающем окислении конденсатов, отрицательные — соответствуют преобладанию рекристаллизационных процессов. Ориентировочно можно считать, что рекристаллизация начинается при температуре 90—100°C. Необратимые изменения электрического сопротивления пленок наиболее резко выражены на сплавах Cu—Sn. Легирующие добавки способствуют образованию более совершенной структуры пленок, повышая их стойкость к температурным воздействиям. Для отожженных пленок необратимого изменения сопротивления не наблюдали. Это свидетельствует о завершении формирования равновесной структуры при двухчасовом отжиге.

Оценка влияния состава сплавов Cu—Sn и легирующих добавок на среднее значение температурного коэффициента сопротивления α_c показала, что Ni, Co и Al несколько уменьшают α_c медно-оловянных конденсатов при содержании олова 20—48%. Начиная с 55—58% Sn, влияние состава на α_c выражено слабо; α_c для высокооловянистых сплавов приближается к известным значениям для массивных образцов олова [(4—5) $10^{-3} 1/^\circ\text{C}$]. Отжиг способствует уменьшению α_c для пленок. Так, в интервале температур 20—80°C для свеженапыленных пленок всех составов α_c в 2,5—4,0 раза больше, чем для отожженных пленок.

При изучении электрофизических характеристик пленок сплавов на основе меди, предназначенных для нанесения на неподвиж-

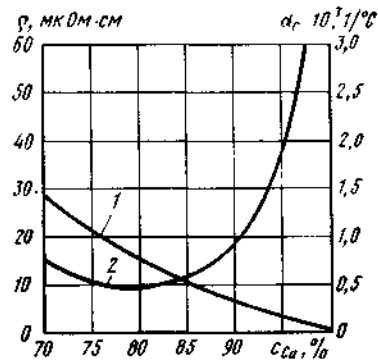


Рис. 55. Зависимость удельного электрического сопротивления ρ (кривая 1) и температурного коэффициента сопротивления α_c (кривая 2) пленок сплавов Cu—Sn от содержания меди в исходной навеске

ные подложки [6], была сделана попытка оценить не только общее удельное сопротивление и α_c , но и вклад каждого компонента сплава в эти параметры. По методике, изложенной в работе [6], построены концентрационные зависимости

ρ и α_c сплавов системы Cu—Sn (рис. 55), определены основные параметры конденсированных пленок (табл. 27), а затем построены гистограммы абсолютных значений ρ (рис. 56) и прироста $\Delta\rho$ (рис. 57) исследованных сплавов. Для исключения влияния неточности измерений толщины конденсата на электрические параметры использовано произведение $d\rho$ (d — плотность конденсата). Температура осаждения пленок 300—360 °С. Из табл. 27 видно, что ρ для оловянных сплавов больше, чем для безоловянных, в то вре-

Таблица 27. Электрофизические свойства конденсированных пленок сплавов на основе меди [6]

Номер сплава	Массовый состав сплава, % (остальное медь)	ρ , мкОм·см	$d\rho$, мкОм·см ⁻² ·г	$\alpha_c \cdot 10^3$, 1/°С, при температуре, °С	
				20—100	20—200
1	12,0 Sn; 4,1 Cr	23,05	204,14	0,40	0,75
2	11,5 Sn; 3,4 Al	22,00	193,01	0,49	0,70
3	6,5 Ti	21,75	197,15	0,37	0,88
4	12,5 Sn; 3,0 Al; 6,2 Ni	21,10	185,45	0,30	0,51
5	12,5 Sn; 7,5 Cr; 2,8 Ti	20,30	174,36	0,48	0,73
6	8,9 Sn; 5,2 Cr; 5,5 Ni	20,00	174,86	0,21	0,54
7	8,8 Sn; 1,93 Al; 1,89 Ni	18,85	166,98	0,54	0,65
8	8,0 Sn; 3,6 Al	18,15	154,66	0,35	0,43
9	10,6 Sn; 2,7 Al; 3,8 Ti	17,36	147,35	0,36	0,53
10	9,7 Sn; 2,4 Cr; 4,0 Ni	17,33	158,48	0,36	0,68
11	11,8 Sn; 2,4 Cr; 7,45 Ti	16,80	147,58	0,32	0,28
12	11,6 Sn; 6,3 Cr; 3,8 Ni	12,05	101,74	0,58	0,71
13	7,2 Sn; 1,25 Cr	6,07	52,97	1,30	1,39
14	4,65 Cr; 6,0 Ni	5,68	48,64	0,92	1,07
15	2,50 Al; 7,0 Ni	4,62	39,38	0,79	1,10
16	4,0 Cr; 6,0 Ni	3,14	27,76	1,11	1,11
17	2,2 Al; 4,8 Ti	3,05	25,85	1,45	1,42
18	2,7 Cr; 4,5 Al	1,75	15,60	3,80	4,30
18	Медь чистая				

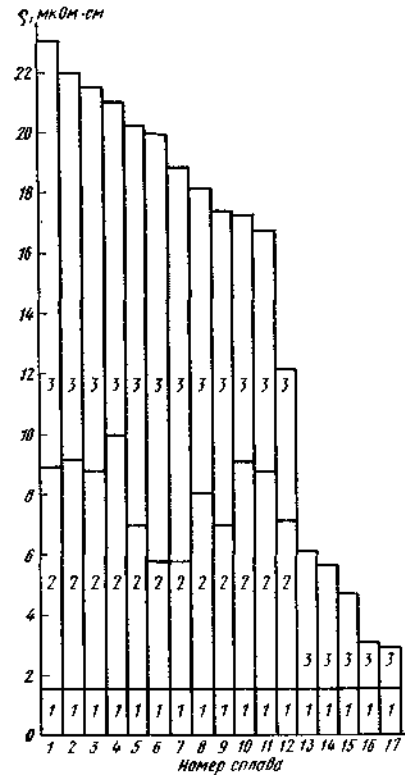


Рис. 56. Гистограмма абсолютных значений удельного сопротивления пленок сплавов меди (см. табл. 27): 1 — медь; 1+2 — медно-оловянные сплавы (см. рис. 55, кривая 1); 1+2+3 (сплавы 1—12) и 1+3 (сплавы 13—17) — полное удельное сопротивление пленки

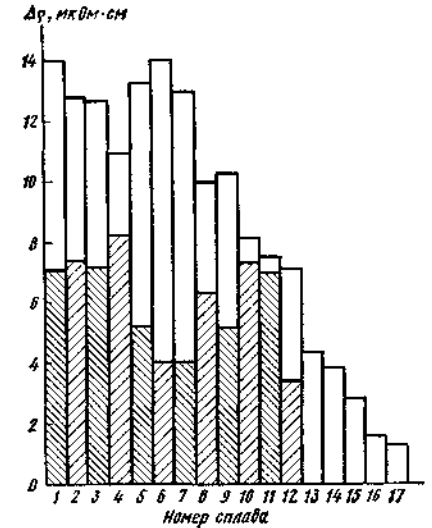


Рис. 57. Гистограмма прироста $\Delta\rho$ абсолютных значений удельного сопротивления пленок сплавов на основе меди

мя как α_c существенно меньше. Рис. 57 иллюстрирует вклад каждого компонента в общее удельное сопротивление пленки: весь прямоугольник соответствует приросту $\Delta\rho$ при легировании Ni, Cr, Al и Ti, а заштрихованная часть — приросту $\Delta\rho$ только за счет олова.

Из анализа рис. 56 и 57 следует, что наличие олова усиливает влияние легирующих добавок на удельное сопротивление конденсата (сравнение групп сплавов 5—15, 1—17, 8—16 и 3—14). Так, прирост ρ за счет Ni и Cr в присутствии Sn в сплаве 5 составляет 12,8 мкОм·см, в сплаве 13—4,4 мкОм·см, а в сплаве 15—2,8 мкОм·см. Сопоставив составы исходных навесок, можно видеть, что при одинаковой концентрации Ni различие в содержании Cr 0,65 % обуславливает прирост $\Delta\rho$ 1,6 мкОм·см. Поскольку концентрационная зависимость ρ в области малых концентраций линейная, следовало бы ожидать прироста $\Delta\rho$ до 6 мкОм·см. Фактический прирост составляет 12,8 мкОм·см за счет Ni и Cr. Это позволяет предположить, что легирующие добавки реагируют не только с медью, но и с оловом. Кроме того, возможно образование и тройных интерметаллических соединений. Это приводит к формированию качественно новой решетки, отличной от двухфазной системы Cu—Sn и безоловянных систем, и способствует допол-

нительному росту удельного сопротивления. Данные рис. 56 и 57 показывают, что вклад легирующих добавок в общее удельное сопротивление превосходит вклад медно-оловянной составляющей в целом и олова в частности.

Рассмотрение с тех же позиций влияния состава на α_c (см. рис. 55) показывает, что при содержании олова 8—12 % α_c уменьшается в 5,6—6,3 раза по сравнению со значением для чистой меди. В то же время для пленок безоловянных сплавов (13—17), легированных Ni, Cr, Al, Ti (попарно), α_c меньше, чем для меди, в 3,2—3,5 раза. Введение легирующих добавок в медно-оловянный сплав уменьшает α_c для пленок в 10—11 раз по сравнению со значением для чистой меди и только в 1,5—1,6 раза по сравнению со значением для медно-оловянной составляющей. Это свидетельствует о более сильном влиянии легирующих добавок на структуру медных конденсатов, чем на структуру медно-оловянных конденсатов.

Для массивных образцов металлов и сплавов при определенной температуре справедливо правило Матиссона: $(\rho\alpha)_{сп} = (\rho\alpha)_м$ (индексы сп и м соответствуют сплаву и чистому металлу). Однако для сплавов переходных металлов характерно отклонение от этого правила, обусловленное электронной структурой металлов [13]: наличие незаполненных *d*-уровней, которые могут быть дополнены электронами *s*-уровня второго металла. В результате электрическое сопротивление сплава увеличивается, а температурный коэффициент сопротивления имеет довольно низкие значения. Нами установлено, что для конденсатов системы Cu—Sn правило Матиссона, в отличие от массивных систем, не выполняется. Однако при содержании олова до 20 % выполняется равенство $(\rho\alpha)_{сп} \approx (\rho\alpha)_{Cu}$, а при содержании олова более 60 % — равенство $(\rho\alpha)_{сп} \approx (\rho\alpha)_{Sn}$. Отклонения от правила Матиссона при 20—60 % Sn можно объяснить наличием интерметаллических соединений. Введение Ni и Al способствует выравниванию параметра $\rho\alpha_c$ в широком диапазоне составов, причем при легировании никелем этот эффект выражен наиболее сильно.

Установлено резкое возрастание $\rho\alpha_c$ пленок при снижении температуры конденсации до 50—70 °С. Это можно объяснить следующим образом. Известно, что составляющими электросопротивления являются: фононное рассеяние электронов (влияние температуры), примесное рассеяние (влияние легирующих элементов) и рассеяние электронов на физических дефектах [13]. В поликристаллических пленках следует учитывать рассеяние электронов на границах зерен. Легирующие элементы и их соединения находятся как в объеме зерна, так и по границам зерен. Развывая основные положения концентрационно-зеренной модели структуры пленок, полученных при испарении конечных навесок сплавов меди, В. Н. Вигдорович и В. И. Попов показали, что концентрация легирующих элементов в объеме зерна уменьшается по мере продвижения от поверхности в глубь слоя. Увеличение концентрации примесей вдоль границ зерен приводит к формирова-

нию столбчатой структуры и уменьшению поперечного размера зерна. При этом следует учитывать дополнительные отклонения от правила Матиссона, так как линейные размеры зерна становятся соизмеримы с длиной свободного пробега электронов. Аналогично влияет на формирование столбчатой структуры и снижение температуры подложки при постоянной концентрации примесей. При повышенных температурах формируются пленки, структура которых близка к равновесной, поэтому $(\rho\alpha)_{сп} \approx (\rho\alpha)_{Cu}$.

Приведенные данные можно использовать при разработке технологии нанесения токопроводящих покрытий для различных изделий электронной техники.

3. ОКИСЛЕНИЕ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Поверхностные пленки, в основном окисные, влияют на контактное сопротивление (см. гл. 6). Нами изучены процессы окисления вакуумных конденсатов сплавов Cu—Ni (0,57—5,78 % Ni) и Cu—Sn (10—63 % Sn) в различных условиях эксплуатации. Пленки осаждали на оптические стекла, толщина покрытий 1,0—1,5 мкм. Параллельно исследовали чистые медные конденсаты в тех же условиях. При этом был применен метод эллисометрии, основанный на изучении изменения состояния поляризации света вследствие его взаимодействия с исследуемой поверхностью. Изменение эллисометрических параметров поверхностных пленок фиксировали при естественном старении и в условиях теплосмен (нагрев до температуры 80 °С, выдержка 30 мин, охлаждение на воздухе). Толщину контролировали через 1; 3; 5; 15 и 20 сут после осаждения, а также после каждой теплосмены. Съемку поляризационных углов проводили по схеме с фиксированным компенсатором нулевым методом (исследования на эллисометре выполнены М. П. Кабанченко). На поверхности исследованных сплавов образуются тонкие (толщина до 10 нм) слабопоглощающие (коэффициент поглощения практически равен нулю) пленки, поэтому для расчета толщины пленки и показателя преломления использовано точное уравнение Друде первого порядка. Значения показателя преломления позволили определить фазу окисла, образующегося на поверхности конденсата, так как в пределах применения указанного уравнения изменением оптических постоянных при увеличении толщины поверхностной пленки можно пренебречь (в области угла падения 40—70 ° это изменение очень мало).

Выдержка образцов при комнатной температуре в течение 20 сут не приводит к заметному утолщению окисной пленки; максимальная толщина 4,5—5,0 нм. Однако, по данным ряда исследователей, рост окисла на пленках меди может продолжаться длительное время, и за 4—5 мес образуется слой толщиной 12—15 нм. Окисление металла сопровождается изменением структуры и внешнего вида поверхностной пленки. Небольшие добавки никеля резко повышают стойкость медных конденсатов к атмосферной коррозии

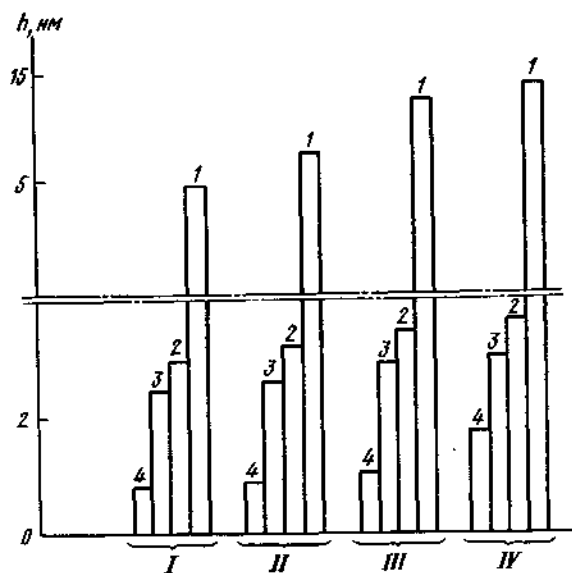


Рис. 58. Гистограмма толщины h поверхностной пленки на сплавах меди с различным содержанием никеля при различных видах термообработки (I—IV):
 1 — медь; 2 — 0,57% Ni;
 3 — 1,31% Ni; 4 — 5,78% Ni

благодаря образованию плотного тонкого слоя NiO, образующегося на поверхности вакуумных конденсатов сплавов Cu—Ni.

Данные по окислению вакуумных конденсатов в условиях теплосмен (четыре цикла) (рис. 58, 59) показывают, что наличие даже небольшого количества никеля в исходной навеске резко меняет свойства конденсатов. Расчетное значение показателя преломления на медном конденсате (2,83) соответствует фазовому окислу Cu₂O, а на поверхности сплава Cu—Ni (2,40) — окислу NiO. Тонкая пленка NiO (толщина 3,0—5,0 нм) препятствует интенсивному окислению покрытия в условиях теплосмен. Коррозионная стойкость рассматриваемого покрытия зависит от содержания никеля, особенно на первой стадии термообработки. Это объясняет-

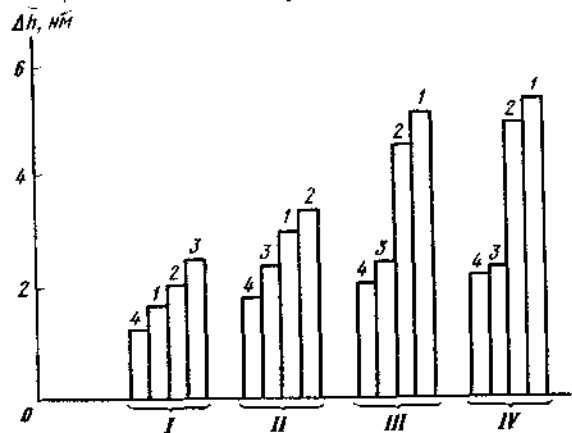


Рис. 59. Гистограмма прироста толщины Δh поверхностной пленки вакуумных конденсатов сплавов системы Cu—Sn с различным содержанием олова при различных видах термообработки (I—IV):
 1 — 11% Sn; 2 — 20% Sn;
 3 — 37% Sn; 4 — 63,4% Sn

ся, по-видимому, тем, что в начале процесса окисления возникают центры кристаллизации обоих окислов, а вследствие большой подвижности катионов меди в закиси меди Cu₂O по сравнению с закисью никеля NiO «неустойчивая» закись меди способна расти одновременно с NiO. Таким образом, возможно существование смеси окислов NiO и Cu₂O переменного состава. При этом реакция на границе между фазами NiO и Cu₂O имеет вид



Если предположить, что скорость диффузии в сплавах велика, и пренебречь любой возможной растворимостью окислов Cu₂O и NiO, то можно полагать, что почти на всем интервале концентраций сплавов должна образовываться только закись никеля. Кроме того, из-за различия скоростей испарения компонентов поверхностный слой конденсата обогащен никелем: это также подтверждает факт образования пленки NiO при окислении вакуумного конденсата Cu—Ni.

При аналогичном окислении сплавов Cu—Sn в условиях теплосмен (рис. 59) основной тенденцией является уменьшение окисления с увеличением содержания олова в сплаве. При 10% Sn толщина окисной пленки достигает предельного значения после термообработки III (1, 2), а при концентрации порядка 40% Sn и более состояние насыщения наступает практически после термообработки I (4). В среднем диапазоне составов (3) происходит аномальное изменение оптических, коррозионных и электрофизических свойств, что хорошо согласуется с диаграммой состояния.

4. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СПЛАВОВ МЕДИ

В слаботочных скользящих контактах сплавы меди непосредственно контактируют с окружающей средой. В этом случае коррозионная стойкость пленок становится одним из основных эксплуатационных параметров. Нами изучены некоторые характеристики пленок при воздействии агрессивных сред. Образцы для исследования были нанесены на гетинакс, испытательными средами выбраны атмосфера с примесью сернистого газа и водный раствор NaCl.

В атмосфере с примесью SO₂ изменение во времени проводимости, описываемое в системе координат $\lg(R_0/R) = \lg t$ степенной функцией (R_0 — сопротивление свеженанесенных образцов; R — сопротивление образцов в момент времени t после начала испытаний), изображается прямой линией. Начиная с некоторого момента t , характерного для каждого состава системы Cu—Sn, сопротивление R резко возрастает. Тангенс угла наклона прямых $\lg(R_0/R) = f(\lg t)$ к оси абсцисс является качественным показателем степени воздействия атмосферы на электрическое сопротивление пленок. Максимальные его значения отмечены для сплавов с

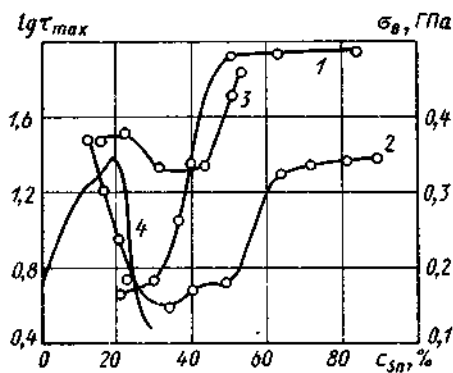


Рис. 60. Зависимость времени до начала изменения сопротивления (кривые 1—3) и временного сопротивления (кривая 4) медно-оловянных сплавов от содержания олова: 1 — Cu—Sn—Al (2—3% Al), 2, 3 — Cu Sn—Ni (1,0% Ni), 1, 3 — в сухой атмосфере, 2 — во влажной атмосфере с примесью сернистого газа (объемная доля 0,1%)

35—40 % Sn. На рис. 60 приведена зависимость максимального времени τ_{\max} , которое выдерживают образцы в атмосфере с примесью SO_2 без изменения сопротивления, от состава исходной навески. Наихудшую стойкость показали сплавы с содержанием олова 20—55 %. Кроме того, стойкость зависит и от влажности атмосферы. Влияние последнего фактора на значения τ_{\max} косвенное. Оно обусловлено тем, что гетинакс во влажной атмосфере склонен к набуханию. Это приводит к росту напряжений в пленках и к их растрескиванию. Установлено, что пленки с 25—50 % Sn имеют повышенную хрупкость, поэтому влияние деформации подслоя на сплошность покрытий этих составов выражено более резко. Такой механизм возрастания сопротивления подтверждают, во-первых, корреляция между τ_{\max} и временным сопротивлением систем σ_v (участок резкого снижения σ_v соответствует уменьшению τ_{\max}) и, во-вторых, данные металлографического анализа поверхности испытанных образцов. Обнаружены микротрещины на поверхности образцов; максимальное число трещин соответствует указанным составам.

Измерение электродного потенциала пленок различных составов показало, что в области 20—55 % Sn происходит резкий сдвиг потенциалов в область более положительных значений. Это можно объяснить наличием интерметаллических соединений, имеющих высокую энергию ковалентных связей между разнородными атомами и, как следствие, пониженную химическую активность в водных нейтральных средах. Однако с учетом данных по электросопротивлению, фазовому составу, микротвердости пленок различ-

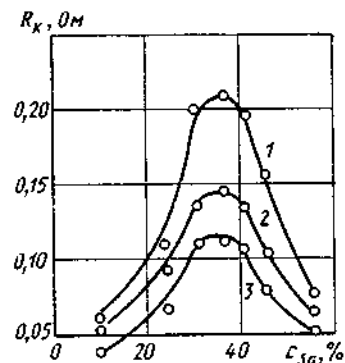


Рис. 61. Зависимость переходного сопротивления системы пленка — скользящий контакт от содержания олова в медно-оловянном сплаве (толщина пленки 2—3 мкм, температура осаждения 50—70 °С): 1 — никель — пленка, 2 — нейзильбер — пленка, 3 — БрОФ — пленка

ных составов можно утверждать, что лучшие характеристики имеют пленки с содержанием олова более 60 %. Микротвердость их невысокая, они в меньшей степени реагируют на деформации подслоя и имеют более стабильный состав.

Использование пленок сплавов Cu—Sn и их аналогов в слабых скользящих контактах определяет необходимость анализа еще двух важных в практическом отношении параметров — переходного сопротивления пленка — скользящий контакт R_k и минимального сопротивления между выводами резисторов R_{\min} . Эксплуатационные характеристики промышленных изделий во многом определяются стабильностью R_k и R_{\min} в различных условиях. В этой связи нами изучены характерные изменения указанных параметров для пленок различных систем и составов с использованием промышленных подвижных контактов из никеля, графита, сплавов нейзильбер и БрОФ.

Немонотонный характер зависимости $R_k = f(c_{\text{Sn}})$ (рис 61) можно объяснить следующим образом. Значения R_k двух соприкасающихся поверхностей при постоянной нагрузке зависят от физико-механических свойств материалов, в частности от твердости материалов и их электрических характеристик. Кривая $\rho = \varphi(c_{\text{Sn}})$ идентична зависимости $R_k = f(c_{\text{Sn}})$. Кроме того, выявлено растрескивание хрупких пленок (40—45 % Sn) при незначительных усилиях на никелевом контакте (до 0,5Н). Таким образом, для произвольно выбранного контакта при постоянной контактной нагрузке эффективная площадь соприкосновения зависит от концентрации олова в сплаве, что и определяет характер зависимости $R_k = f(c_{\text{Sn}})$. При использовании графитовых контактов, из-за их малой твердости и высокого собственного сопротивления (4—8 Ом) эта зависимость выражена нечетко. Изменения R_k , связанные с изменением состава пленок, значительно меньше (0,1—0,2 Ом).

Таблица 28. Контактное сопротивление медно-оловянных пленок и их аналогов

Номер сплава	Массовый состав покрытия, % (остальное медь)	Контактное сопротивление, Ом			
		никеля	нейзильбера	бронзы оловянной	графита
1	27,6 Sn	0,008	0,078	0,057	3,52
2	24,2 Sn, 1,5 Co	0,129	0,109	0,122	4,29
3	28,0 Sn, 1,65 Ni	0,134	0,111	0,092	3,94
4	27,0 Sn; 2,1 Al	0,259	0,202	0,149	4,11
5	27,3 Sn; 2,26 Be	0,158	0,154	0,121	4,29
6	55,5 Sn	0,071	0,073	0,051	3,67
7	56,6 Sn; 1,62 Ni	0,076	0,071	0,057	3,93
8	54,0 Sn; 2,26 Be	0,082	0,084	0,066	4,18
9	50,5 Sn, 3,8 Al	0,097	0,094	0,069	3,66
10	50,5 Sn; 1,1 Co	0,144	0,120	0,101	3,62
11	38,2 Sn, 0,2 Ni	0,176	0,140	0,095	4,58
12	21,8 Sn; 0,65 Ni	0,158	0,110	0,091	4,27
13	51,0 Sn, 0,7 Ni	0,138	0,118	0,087	3,79
14	9,08 Sn, 0,88 Ni	0,099	0,100	0,066	4,53

Таблица 29. Контактное сопротивление безоловянных сплавов

Массовый состав покрытия, % (остальное медь)	Контактное сопротивление, Ом			
	никеля	нейзильбера	бронзы оловянной	графита
3,0 Cr	0,053	0,175	0,055	3,97
3,94 Cr; 2,28 Al	0,085	0,084	0,063	4,10
7,43 Cr	0,090	0,090	0,071	3,47
2,26 Be	0,067	0,062	0,051	3,76
2,26 Be, 3,3 Co	0,103	0,090	0,068	4,34
2,26 Be; 6,35 Co	0,088	0,087	0,069	4,23

Влияние легирующих добавок к сплавам Cu—Sn на R_k отражают данные табл. 28. Сплавы 1—10 соответствуют всему диапазону концентраций, обеспечивающих получение качественных покрытий малой твердости относительно невысокого удельного сопротивления. Добавки Ni и Co обеспечивают получение минимального R_k . Влияние содержания Ni на R_k можно оценить из сравнения сплавов 2, 7, 11—14 (см. табл. 28). Определяющим фактором значения R_k является концентрация Sn; легирующая добавка обеспечивает повышение стойкости контактного покрытия в атмосферных условиях и при трении в паре с подвижными контактами.

Электрические характеристики, в частности контактное сопротивление некоторых безоловянных сплавов (табл. 29), вполне удовлетворительные. Однако по износостойкости, коррозионной стойкости и технологичности испарения они значительно уступают медно-оловянным сплавам.

Комплекс исследований по изучению влияния условий эксплуатации на электрофизические свойства пленок сплавов на основе меди включал четыре серии испытаний. Первая серия — испытания в камере тепла и влаги при температуре 25 °С и влажности 100 %, вторая серия — то же при температуре 35 °С, третья серия — отжиг в течение 2 ч на воздухе при температуре 150—180 °С, четвертая серия — изучение влияния четырехкратных теп-

Таблица 30. Электрические характеристики пленок сплавов Cu—Sn после различных видов термообработки

Содержание олова, %	Значения ρ , мОм·см			Значения R_k , Ом, при нагрузке					
	исходное	после отжига	после теплосмен	минимальной			максимальной		
				исходное	после отжига	после теплосмен	исходное	после отжига	после теплосмен
11,1	9,58	—	9,05	0,07	0,11	0,22	0,06	0,09	0,07
19,7	16,28	12,1	10,66	0,06	0,07	0,08	0,062	0,06	0,057
37,0	30,63	34,2	21,48	0,12	0,13	0,26	0,106	0,109	0,075
50,0	23,63	24,72	—	0,08	0,06	0,09	0,065	0,049	0,055
56,0	6,78	7,85	9,68	0,12	0,12	0,21	0,117	0,098	0,088

лосмен (выдержка при температуре 80 °С в течение 30 мин с последующим охлаждением на воздухе). Методика исследований разработана А. И. Костржицким с учетом технологии стандартных испытаний резисторов. Образцы выдерживали в камере тепла и влаги в течение 21 сут, контрольные измерения ρ и R_k проводили через 1; 3; 5; 10; 15 и 21 сут. Электрическое сопротивление измеряли по четырехзондовой методике.

Испытания первой и второй серии показали, что наиболее стабильные значения R_k имеют пленки сплавов Cu—Sn с 40—60 % Sn, а также пленки тройных сплавов Cu—Sn—Ni. При комнатной температуре хорошие электрические характеристики выявлены для системы Cu—Cr, однако при повышенных температурах эти пленки растрескиваются. Контроль поверхностных пленок на эллипсомере показал, что увеличение толщины пленки окислов на сплавах Cu—Sn и Cu—Sn—Ni не превышает 4 нм и не приводит к существенному увеличению контактного сопротивления.

Влияние различных видов термообработки (испытания третьей и четвертой серии) иллюстрируют данные табл. 30. Отжиг приводит, как правило, к уменьшению удельного сопротивления, так как способствует некоторому упорядочению структуры. Наблюдаемое в отдельных случаях незначительное увеличение ρ после отжига объясняется процессами внутреннего окисления и растрескиванием пленки. Контактное сопротивление также изменяется в процессе отжига. Так, при малых нагрузках, когда основную роль играют поверхностные пленки, отмечено увеличение R_k в 2 раза, а при больших нагрузках (10 Н) контактное сопротивление практически не меняется.

Четырехкратные теплосмены по описанному выше режиму (четвертая серия) обуславливают аналогичное изменение R_k и ρ медно-оловянных конденсаторов. Однако отклонение ρ от исходного значения после четырехкратных теплосмен более существенно, что свидетельствует об интенсивном растрескивании конденсаторов.

По результатам испытаний всех видов сделан вывод, что наиболее стабильные значения R_k имеют металлические контакты (нейзильбер, оловянные бронзы), работающие в паре с конденсаторами следующих составов: Cu—Sn (30—50 % Sn) и Cu—Sn—Ni (50—60 % Sn, 1—2 % Ni). Для графитовых щеток характерны колебания R_k в пределах 4—6 Ом, что соответствует собственному сопротивлению щетки. Материал контактных площадок с добавками Ni и Co также имеет достаточно стабильные электропараметры, высокую коррозионную стойкость и износостойкость. По этой причине была выполнена промышленная апробация именно таких систем.

Исследования влияния состава контактных площадок резисторов типа СПЗ на стабильность R_{min} проведены в следующих условиях: влажная камера (влажность 98 %, температура 35 °С, $\tau = 21$ сут), износостойкость (10 000 циклов с металлическими контактами и 25 000 с графитовыми щетками) и смена температур (от -70 °С до $+40$ °С). Статистическая обработка результатов изме-

Таблица 31. Благо- и износостойкость переменных резисторов с контактными площадками из сплавов Cu—Sn и их аналогов

Номер сплава	Массовый состав покрытия, % (остальное медь)	ΔR , Ом			Износостойкость (графит, 25 000 циклов) ΔR , Ом
		Нейзильбер	Бронза безоловянная	Графит	
1	20—24 Sn	0,67	0,59	16,1	7,4
2	37—40 Sn	0,62	0,61	25,2	1,4
3	42—45 Sn	7,4	1,47	13,5	1,8
4	60—62 Sn	—0,10	—0,13	0,73	0,8
5	42—44 Sn; 1,0 Ni	17,9	54,5	13,0	8,5
6	10—12 Sn; 0,5—1,5 Co	0,6	0,27	1,7	0,8
7	42—43 Sn; 0,5—1,5 Co	43,0	65,0	33,0	6,6

рений (на каждый состав покрытия и вид испытаний — 40—60 образцов) позволяет сделать следующие выводы. В условиях смены температур максимальные изменения R_{\min} не превышают 0,96 Ом при допуске отклонении 35 Ом; изменения характерны для всех систем и остатков. Наилучшую влагостойкость (табл. 31) показали пленки сплавов Cu—Sn (60—62 % Sn) и Cu—Sn—Co (10—12 % Sn; 0,5—1,5 % Co). Сплав Cu—Sn—Ni (60—62 % Sn; 1,0 % Ni) близок по характеристикам к первым двум сплавам, но имеет несколько пониженную стойкость в паре с графитовой щеткой. Сплавы Cu—Sn с содержанием олова 10—12 % по максимальному значению ΔR_{\min} близки к указанным, однако имеют более низкую воспроизводимость результатов по ΔR_{\min} . Дисперсия первых трех сплавов 0,005—0,05 Ом², последнего 25,4—30,6 Ом².

Испытания на износостойкость показали, что все исследованные сплавы удовлетворяют типовым требованиям, за исключением сплавов Cu—Sn—Ni (38—42 % Sn; 0,5—1,5 Ni) и Cu—Sn—Co (40—45 % Sn; 0,5—1,0 Co). Сводные данные типовых испытаний резисторов с контактными покрытиями из сплавов Cu—Sn и их аналогов приведены в табл. 31, откуда видно, что наилучшие характеристики имеют сплавы 4 и 6. Сплав Cu—Sn (60—62 % Sn) более предпочтителен с точки зрения технологичности; в производственных условиях проще использовать бинарные сплавы.

Основные показатели надежности и качества электронных приборов, в том числе и отдельных их элементов — долговечность, сохраняемость и климатическая стойкость. Для разработки научно обоснованных методов контрольных испытаний, а также методов ускоренной оценки и прогнозирования эксплуатационных показателей, необходимо исследовать механизм воздействия факторов окружающей среды на развитие физико-химических процессов, определяющих эти показатели. В лаборатории ОТИПП изучена стабильность электрических параметров переменных непроволочных резисторов в условиях, соответствующих реальным условиям эксплуатации и хранения. Применены типовые методики

получения сравнительных данных по коррозионной стойкости и защитной способности покрытий; опытными образцами служили стандартные резисторы (контактные площадки из серебра) и опытные образцы (контактные площадки из сплава Cu—Sn с содержанием олова 60—62 %). Параллельно исследовано изменение электрических параметров в условиях естественного хранения. Контролируемыми параметрами были минимальное R_{\min} и номинальное $R_{\text{ном}}$ сопротивления резисторов.

Порядок изменения R_{\min} и $R_{\text{ном}}$ резисторов обоих типов (табл. 32) одинаковый. Можно предположить, что процесс изменения электрических параметров стабилизируется при ускоренных испытаниях приблизительно через 100 сут.

Изменение электрических параметров при длительном хранении изделий можно оценить построением математической модели

Таблица 31. Изменение электрических параметров резисторов с серебряными и медно-оловянными контактными покрытиями при ускоренных испытаниях и складском хранении

Время испытаний, сут	Изменение минимального R_{\min} и номинального $R_{\text{ном}}$ сопротивлений резисторов, %					
	в условиях складского хранения		при испытаниях по методу (А)* ¹		при испытаниях по методу (Б)* ²	
	ΔR_{\min}	$\Delta R_{\text{ном}}$	ΔR_{\min}	$\Delta R_{\text{ном}}$	ΔR_{\min}	$\Delta R_{\text{ном}}$
3	—	—	35,1	6,1	44,0	4,5
			26,1	2,9	53,1	3,1
13			73,15	4,3	48,3	3,9
			88,8	2,9	51,3	2,1
22			94,1	6,2	99,1	3,2
			116,5	3,2	111,1	2,9
30			106,25	6,9	100,8	1,5
			114,0	3,5	138,0	2,9
77	34,0	4,0	123,0	7,4	133,5	1,8
	31,2	0	124,0	3,9	146,0	4,2
120			139,0	8,6	172,0	3,3
			151,5	5,8	158,0	5,8
140	47,6	—4,4	155,5	9,6	185,0	5,0
	44,2	0	155,5	5,5	170,0	6,4

*¹ Температура 40 °С, влажность 98 %

*² Температура 40 °С, влажность 98 %; сернистый газ.

Примечание. В числителе приведены данные по серебряным контактам, в знаменателе — по медно-оловянным

процесса их старения. Как правило, эта модель характеризует изменение соответствующего параметра при воздействии температуры окружающей среды во времени. Из табл. 32 видно, что различия в изменении R_{\min} для резисторов двух типов незначительны. Анализ изменения R_{\min} во времени показал, что с высокой степенью точности закон изменения R_{\min} описывается функцией

$$\frac{\Delta R_{\min}}{R_{\min 0}} = A \left[\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right] \tau^{1/2}, \quad (53)$$

где $R_{\min 0}$ — начальное сопротивление; ΔR_{\min} — изменение сопротивления при испытаниях; A и E — постоянные; k — постоянная Больцмана; $T = t + 273$ — абсолютная температура, К.

Постоянная E соответствует энергии активации процесса и определяется как тангенс угла наклона к оси $(kT)^{-1}$ прямой $\lg(\Delta R/R_0) = f(kT)^{-1}$. Для обоих материалов контактных площадок расчетное значение $E = 0,432$ эВ.

Второй важный момент оценки надежности изделий — необходимость учета конкретных температурных условий эксплуатации. Особое значение имеет учет нестационарных температурных условий при длительном хранении изделий. Одним из способов учета нестационарных условий эксплуатации является введение так называемой эквивалентной температуры $T_{\text{экв}}$ (условной и постоянной), при которой в материале происходят те же изменения, что и в нестационарных температурных условиях:

$$T_{\text{экв}} = -\frac{E}{R} \left\{ \ln \left[\frac{1}{\tau_0} \sum_{j=1}^n \Delta \tau_j \exp\left(-\frac{E}{RT_j}\right) \right] \right\}^{-1}; \quad (54)$$

здесь n — число интервалов времени $\Delta \tau_j$ со средней температурой T_j на рассматриваемом отрезке времени τ_0 .

Таблица 33. Ожидаемое изменение минимального сопротивления резисторов через 10 лет хранения в различных климатических районах СССР

Климатический район	Пункт-представитель	Эквивалентная температура $t_{\text{экв}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta R_{\min}}{R_{\min 0}}, \%$
Холодный	Салехард	0	41,7
Умеренно-холодный	Москва	8	70,8
Умеренно-теплый	Одесса	13	95,5
Теплый	Батуми	14	102,3
влажный (субтропики)			
Очень сухой жаркий	Ашхабад	20	148,0

Зная E для рассматриваемого процесса, можно найти $T_{\text{экв}} = t_{\text{экв}} + 273$ для различных климатических районов СССР. Затем, подставив соответствующие значения $t_{\text{экв}}$ в формулу (53), можно оценить изменение R_{\min} резистора в данной зоне через 10 лет (табл. 33). Для наших опытов ожидаемая кратность изменения R_{\min} через 10 лет составит 1,5—2,5. Для резисторов СПЗ-33 (100 кОм) ΔR_{\min} не превышает 25 Ом, что в 2 раза меньше допускаемого значения (50 Ом).

Сплавы системы Cu—Sn успешно применены в контактных площадках переменных непроволочных композиционных резисторов. Однако этим далеко не исчерпываются все возможные области применения сплавов меди, получаемых методами тонкопленочной технологии. Авторами показано, что сплавы системы Cu—Cr—Al дают хорошие результаты при использовании в контактных площадках керметных резисторов.

Приведенные результаты экспериментального определения электрофизических и эксплуатационных параметров пленок сплавов на основе меди можно использовать при разработке технологии нанесения токопроводящих покрытий на различные изделия электронной техники.

5. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Эксплуатация пленок сплавов на основе меди в электрических контактах предполагает отсутствие дополнительной защиты от воздействия окружающей среды. В этой связи следует ожидать определенной взаимосвязи между коррозионным поведением конденсаторов и их основными функциональными характеристиками. В лаборатории ОТИПП применены методы электрохимии для получения данных о некоторых физико-химических параметрах конденсаторов сплавов на основе меди. Применение этих методов обусловлено следующими соображениями. Во-первых, при капельной конденсации влаги в присутствии агрессивных агентов процесс физико-химического взаимодействия металлических систем с окружающей средой происходит по законам электрохимической коррозии. В этих случаях данные электрохимических исследований являются достаточными для получения сравнительной полуколичественной оценки коррозионных потерь исследуемых систем. Во-вторых, применение прямых методов анализа коррозионных процессов, в частности гравиметрического, затруднено из-за малой толщины объекта исследования (0,8—1,5 мкм). И, в-третьих, в рамках решения таких фундаментальных проблем коррозии, как создание количественной структурно-электрохимической теории противокоррозионного легирования, основными задачами являются измерение и табулирование главных коррозионно-электрохимических характеристик основных и примесных фаз сплавов, развитие специальной электрохимии сплавов и т. д. С этих позиций приве-

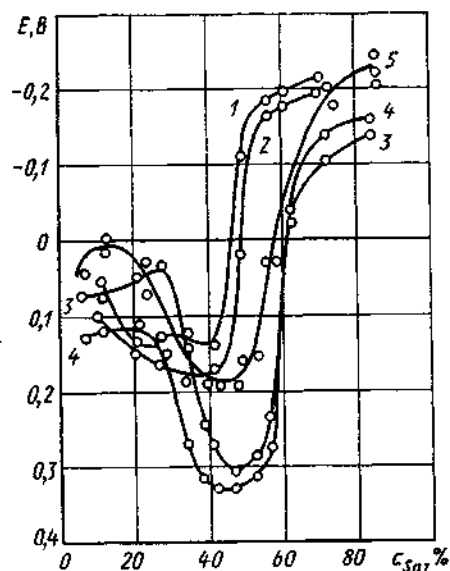


Рис 62. Зависимость электродного потенциала пленок сплавов Cu—Sn в 3 %-ном NaCl от содержания олова.
1, 2 — массивный образец, 3—5 — конденсат; 1—4 — непосредственно после приготовления; 5 — через 720 ч выдержки в атмосфере; 1, 3, 5 — съемка через 24 ч после погружения в раствор, 2, 4 — то же через 168 ч

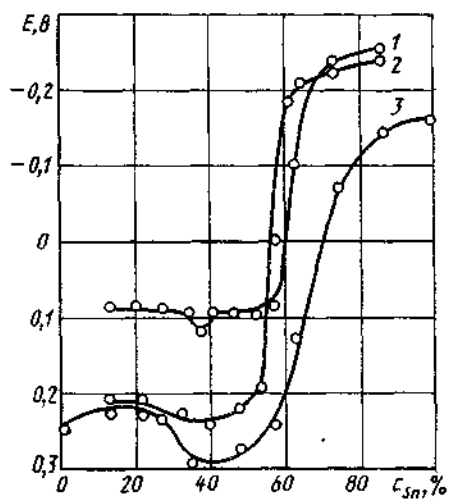


Рис 63. Зависимость электродного потенциала пленок сплавов Cu—Sn в водных растворах кислот от содержания олова ($\tau=60$ мин):
1 — HCl (0,3%); 2 — H₂SO₄ (0,3—1,0%); 3 — HNO₃ (0,5%)

денные ниже экспериментальные данные можно использовать при разработке количественной теории коррозионного разрушения применительно к данным системам.

Электрохимические процессы, происходящие на поверхности тонкопленочных многокомпонентных систем Cu—Sn, Cu—Sn—Al и Cu—Sn—Ni, исследованы в 3 %-ном NaCl, 5 %-ном NaCl с добавлением 10 мг/л 30 %-ной H₂O₂, в водных разбавленных (0,3—1,5 %) растворах HNO₃, H₂SO₄ и HCl и в водных растворах NaOH. Резко различающееся поведение Cu, Sn, Al и Ni в выбранных средах достаточно точно отражает влияние состава основного сплава (Cu—Sn) и легирующих элементов на электрохимические и коррозионные характеристики систем.

Электродный потенциал. В 3 %-ном NaCl (рис. 62) через 2—4 ч для всех исследованных образцов выявлен сдвиг потенциала в область более положительных значений, что свидетельствует об образовании коррозионно-стойких поверхностных пленок. При дальнейшей выдержке образцов в растворе значения E продолжают смещаться в положительную область; только потенциал образцов с содержанием олова более 60 % незначительно смещается в отрицательную область (кривые 3, 4). Характер зависимости

$E=f(c_{Sn})$ идентичен для массивных образцов сплавов и конденсатов. Сдвиг кривых 3 и 4 по оси абсцисс в область высоких значений E объясняется спецификой формирования покрытий при испарении конечных навесок, в частности эффектом фракционирования: олово и его соединения располагаются в завершающих слоях покрытия (соединения обуславливают повышенную стойкость покрытия).

Для всех исследованных систем характерно наличие области потенциалов, более положительных по сравнению со стационарными потенциалами составляющих сплава в этом же растворе ($E_{Cu} = +0,07 \dots 0,10$ В; $E_{Sn} = -0,2$ В). Это также связано с наличием интерметаллических соединений. Более положительные значения E для конденсатов по сравнению со значениями для массивных образцов можно объяснить тем, что поверхностная плотность отдельных фаз конденсатов значительно выше вследствие эффекта фракционирования. Определенное влияние на характер зависимости $E=f(c_{Sn})$ оказывает предварительная выдержка напыленных конденсатов в атмосфере (кривая 5). Общий ход зависимости изменяется слабо; характерен сдвиг кривой в отрицательную область по сравнению со значениями потенциала для свеженанесенных пленок. Это можно объяснить тем, что при выдержке образцов в атмосфере перед погружением в раствор на их поверхности образуются первичные продукты коррозии, аналогичные образующимся на массивных образцах сплавов. Дальнейшее поведение составленных конденсатов аналогично поведению массивных образцов сплавов. Постоянство фазового состава высокооло

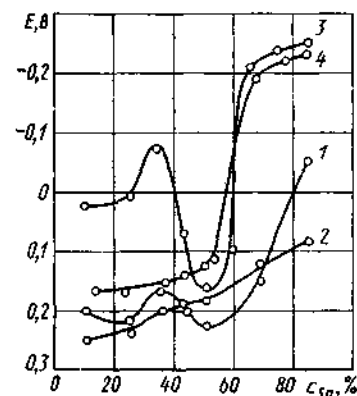


Рис 64. Зависимость электродного потенциала пленок сплава Cu—Sn—Al в водных растворах кислот от содержания олова ($\tau=60$ мин).
1 — HNO₃ (0,3%); 2 — HNO₃ (1,5%); 3 — H₂SO₄ (1,0%); 4 — HCl (1,0%)

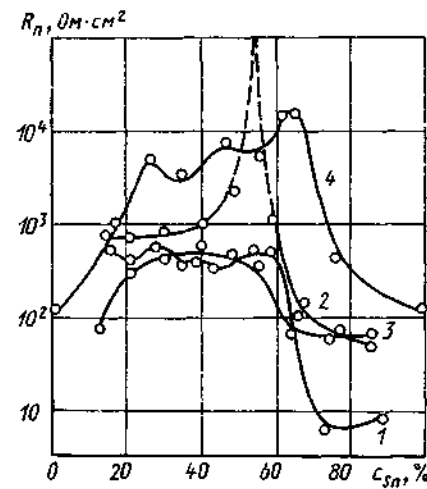


Рис 65. Зависимость поляризационного сопротивления пленок сплавов Cu—Sn в кислых средах от содержания олова ($\tau=60$ мин).
1 — HCl (1,0%); 2 — H₂SO₄ (0,3%); 3 — H₂SO₄ (1,0%); 4 — HNO₃ (1,0%)

вянных систем объясняет стабильность электрохимических параметров и их хорошую воспроизводимость.

Введение Al и Ni в исходную навеску приводит к выравниванию абсолютных значений E в широком диапазоне составов. Зависимость $E=f(c_{Sn})$ для обеих систем имеет сдвиг в область отрицательных значений E по сравнению со значением для системы Cu—Sn.

Испытания образцов в водных растворах H_2SO_4 и HNO_3 показали наличие незначительного максимума на кривых $E=f(c_{Sn})$ (рис. 63) в области 40 % Sn. Эти растворы оказывают пассивирующее действие на конденсированные системы Cu—Sn, о чем свидетельствуют более положительные значения E по сравнению со значениями E для образцов в растворе HCl (рис. 63, кривая 1). Наибольшую стойкость имеют сплавы с содержанием олова до 55 %. Для покрытий, содержащих более 58—60 % Sn, во всех исследованных средах потенциал сдвигается в отрицательную область на 0,30—0,35 В. Это является качественным показателем термодинамической неустойчивости системы.

Введение Al приводит к смещению кривых $E=f(c_{Sn})$ во всем диапазоне составов в область более положительных значений по сравнению с нейтральными средами (рис. 64). В азотной кислоте временные зависимости потенциалов для пленок с содержанием олова до 50—55 % идентичны: в процессе выдержки образцов в растворе значения E смещаются в отрицательную область. При содержании олова более 55 % зависимость потенциала от времени усложняется, что объясняется влиянием Al на структуру и термодинамическую устойчивость высокооловянных конденсатов. Кривые 1 и 2 (рис. 64) иллюстрируют влияние концентрации HNO_3 на электродный потенциал системы Cu—Sn—Al; это влияние весьма слабое, особенно при малом содержании олова. Отмечен лишь незначительный сдвиг в отрицательную область для высокооловянных систем.

Добавки Ni смещают значения E в отрицательную область по сравнению с системой Cu—Sn. Визуальное наблюдение за процессами, происходящими на поверхности сплавов Cu—Sn—Ni, не показало каких-либо изменений состояния поверхности. Это можно объяснить скоплением никеля в завершающих слоях (сплавы Cu—Sn в H_2SO_4 и в HCl тускнеют).

Добавки H_2O_2 к NaCl и увеличение pH (щелочные среды) влияют не только на абсолютные значения E исследуемых систем, но и на характер зависимости $E=f(c_{Sn})$. По концентрационным зависимостям E невозможно выделить какую-либо область составов повышенной или пониженной стойкости. Однако следует отметить резкое снижение активности сплавов при содержании олова около 80 %. Исключение составляет сплав Cu—Sn—Al, для которого характерно резкое смещение потенциала в отрицательную область при 74—85 % Sn; по-видимому, это обусловлено избирательным травлением Al в данных средах. Второй отличительной особенностью поведения сплавов в щелочных средах является

повышенная активность при 18—21 % Sn. Этот диапазон составов характеризуется наличием интерметаллического соединения $\beta' = Cu_8Sn$, которое, вероятно, имеет пониженную стойкость в данной агрессивной среде.

Концентрация щелочи влияет на значения E сплавов Cu—Sn: при содержании олова до 30—35 % увеличение pH раствора способствует повышению химической активности исследуемых многокомпонентных систем, более 35 % — снижению химической активности. Поскольку для второй области характерно наличие интерметаллического соединения Cu_8Sn_5 , можно предположить снижение химической активности этого соединения с ростом pH раствора.

По данным исследований концентрационных зависимостей электродных потенциалов конденсированных систем Cu—Sn и их аналогов можно судить о наличии области составов повышенной стойкости в различных агрессивных средах (30—55 % Sn). При капельной конденсации влаги, в нейтральных, кислых и щелочных водных растворах, а также в других случаях, когда реализуется процесс электрохимической коррозии, пленки, полученные испарением сплавов с 30—55 % Sn, имеют максимально положительные значения E , что является качественным показателем их пониженной стойкости.

Поляризационное сопротивление вблизи потенциалов коррозии. Коррозионное поведение систем при стационарных потенциалах или вблизи их значений (отклонение не более ± 5 мВ) анализировали по значению поляризационного сопротивления R_p , измеренного прибором Р-5035. Полученное в результате измерений и расчетов значение R_p с высокой степенью точности соответствует значениям R_p анодной реакции и однозначно определяет скорость коррозии.

Установлена определенная взаимосвязь между E и соответствующим значением R_p (рис. 65, 66). Например, более высоким

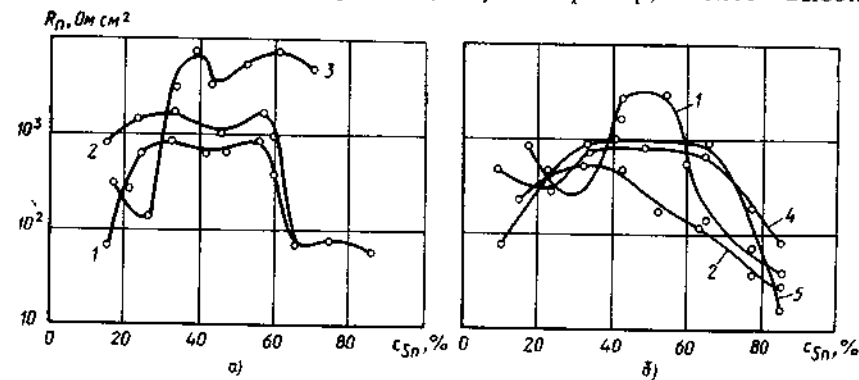


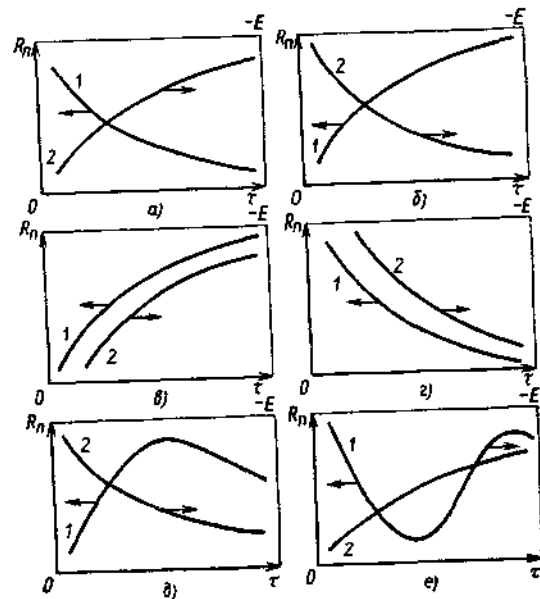
Рис. 66 Зависимость поляризационного сопротивления пленок сплавов Cu—Sn—Ni (а) и Cu—Sn—Al (б) в водных растворах кислот от содержания олова ($\tau = 60$ мин).

1 — H_2SO_4 (1,0%), 2 — HCl (1,0%), 3 — HNO_3 (1,0%); 4 — HNO_3 (0,5%); 5 — HNO_3 (1,5%)

значениям R_n в растворе HNO_3 соответствуют более положительные значения E . По степени снижения агрессивности среды располагаются следующим образом: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . В области 53—56 % Sn в водном растворе H_2SO_4 наблюдается аномальное возрастание R_n (см. рис. 65) — значения R_n достигают 10^6 Ом·см². Причина этого явления неясна. Можно лишь предположить, что столь резкое торможение анодного процесса обусловлено не только наличием определенных интерметаллических соединений, но и их массовой долей.

Введение Ni практически не влияет на электрохимические характеристики конденсатов в водном растворе H_2SO_4 . В растворе HNO_3 система Cu—Sn—Ni более устойчива по сравнению с системой Cu—Sn. Это видно из сравнения соответствующих кривых (см. рис. 65, 66). В HCl и в H_2SO_4 скорость коррозии сплавов с содержанием олова более 60 % одинаковая (кривые 1 и 2 сливаются). В HNO_3 скорость коррозии данной системы для большинства составов в среднем на порядок меньше (рис. 66, кривая 3). Отличительная особенность системы Cu—Sn—Ni по сравнению с двумя другими — более высокая скорость коррозии в 3 %-ном растворе NaCl: R_n меняется в пределах 0,1—0,2 мОм·см² без какой-либо определенной зависимости от состава. Авторы объясняют это наличием Ni в поверхностных слоях и его пониженной стойкостью в данной среде.

Добавки Al в исходную навеску резко снижают (в отдельных случаях более чем на порядок) значения R_n (см. рис. 66) и соответственно увеличивает скорость коррозии по сравнению с ее значением для системы медь—олово.



Определенные закономерности обнаружены при изучении временных зависимостей R_n и E . Общим для всех систем, составов и исследованных сред является установление E и его незначительное изменение в течение длительного времени (до 270 ч). Можно полагать, что все переходные процессы на поверхности об-

Рис. 67. Схематическое представление характерных временных зависимостей поляризационного сопротивления (кривые 1) и электродного потенциала (кривые 2) тонкопленочных систем Cu—Sn и их аналогов в водных растворах кислот

разцов заканчиваются в первые 10—15 мин после погружения в раствор. На отдельных образцах характерные изменения происходят в течение 20—30 мин.

Установлена определенная взаимосвязь между кинетическими кривыми $R_n=f(\tau)$ и $E=f(\tau)$, характерная для различных составов. Выявленные закономерности взаимосвязи R_n и E можно разделить на следующие группы (рис. 67): группа I — во всем временном интервале уменьшение R_n сопровождается сдвигом E в отрицательную область, а увеличение R_n — сдвигом E в положительную область (соответственно рис. 67, а и б);

группа II — во всем временном интервале увеличение (рис. 67, в) или уменьшение (рис. 67, г) значений R_n сопровождается соответствующим смещением E в отрицательную или положительную область;

группа III — взаимосвязь временных зависимостей $E=f(\tau)$ и $R_n=f(\tau)$ сложная и в различные моменты времени является сочетанием либо вариантов по рис. 67, а, б, либо вариантов по рис. 67, в, г.

Для группы I временная зависимость E характеризует состояние анодных участков сложной гетерогенной поверхности исследуемых образцов. В частности, сдвиг E в область более положительных значений определяет формирование защитных поверхностных пленок и уменьшение скорости коррозии, в область более отрицательных значений — торможение процесса формирования этих пленок и возрастание скорости коррозии. Торможение или ускорение анодных процессов сопровождается увеличением или уменьшением R_n .

Группе II схематически соответствуют рис. 67, в, г. Возрастание или уменьшение R_n во времени также определяет уменьшение или увеличение скорости коррозии. Временная зависимость $E=f(\tau)$ в этом случае характеризует, по-видимому, состояние катодных участков.

Будем полагать, что взаимосвязь временных изменений R_n и E по группе I (рис. 67, а, б) является нормальной, а по группам II и III (рис. 67, в—г) — аномальной. С учетом данных о фазовом составе конденсированных систем Cu—Sn и их аналогов наблюдаемые эффекты можно анализировать следующим образом. Аномальный характер взаимосвязи наиболее сильно проявляется на системах Cu—Sn. При этом к группе II относятся: малолегированные сплавы (10—13 % Sn), фазовый состав которых соответствует твердому раствору Sn в Cu; высокооловянные сплавы (70—87 % Sn), в которых наряду с основной фазой Cu_6Sn_5 присутствует и свободное олово; системы 20—32 % Sn. Для последних сплавов характерно образование соединений CuSn при 19—21 % Sn, переходящего в соединение Cu_6Sn_5 при 30—32 % Sn. При содержании олова 22—29 % присутствуют оба. Количественно это соотношение оценить не представляется возможным. Поверхностная концентрация определенной фазы влияет на физико-хими-

ческие свойства образца и, в частности, на характер временных зависимостей $R_{п}$ и E .

Аномальное поведение образцов Cu—Sn, относящихся к группе III, соответствует 45—55 % Sn. Эта область составов наиболее богата различными интерметаллическими соединениями и является промежуточной между высоко- и низкооловянными системами. Сложный фазовый состав пленок обуславливает сложный характер временной взаимосвязи $R_{п}$ и E , плохую воспроизводимость численных значений параметров на отдельных временных интервалах. Все это затрудняет возможность прогнозирования коррозионно-электрохимического поведения сплавов указанного диапазона составов и практическое использование этих сплавов.

Легирование сплавов Cu—Sn алюминием и никелем, как отмечено, способствует идентификации характера протекания электродных процессов. Существенно возрастает число систем с нормальным (группа I) характером взаимосвязи временных изменений E и $R_{п}$. Это особенно ярко проявляется на системе Cu—Sn—Al: практически все исследованные сплавы во всех исследованных средах относятся к группе I; число систем с аномальным поведением $R_{п}$ и E незначительно и бессистемно (носит случайный характер).

Рассмотренные закономерности временных зависимостей $R_{п}$ и E в абсолютных значениях оцениваются по-разному. Если изменения E во времени до установления стационарного состояния весьма близки (до 30—40 мВ, на отдельных образцах не превышают 10 мВ), то изменение $R_{п}$ во времени в абсолютных значениях достигает нескольких тысяч Ом·см² (например, для сплавов с 40—55 % Sn); в относительных единицах кратность изменения $R_{п}$ составляет 2—4. Исключение составляют лишь высокооловянные сплавы в растворе HNO₃. Здесь изменение E достигает 100—150 мВ. Несмотря на столь незначительные изменения E , не выходящие в отдельных случаях за уровень погрешности измерений, их нельзя назвать случайными или нехарактерными, поскольку описанные закономерности прослеживаются на достаточном числе параллельных образцов (5—6 образцов на состав и на среду). Различия относятся лишь к численным значениям, а характер изменения во времени остается общим для больших серий параллельных опытов.

Коррозионные процессы при внешней поляризации. Характер электродных процессов, происходящих на поверхности конденсированных систем Cu—Sn и их аналогов, изучен с применением потенциодинамического метода снятия поляризационных кривых. Съемку анодных и катодных поляризационных кривых выполняли от потенциала погружения $\varphi_{погр}$ (фактического потенциала, устанавливающегося через 10 мин после погружения образцов в раствор) со скоростью наложения потенциала 100 мВ/мин. Разделение основных закономерностей проведено по использованным средам; в каждой среде проанализировано поведение различных многокомпонентных систем. Для упрощения изложения использовано

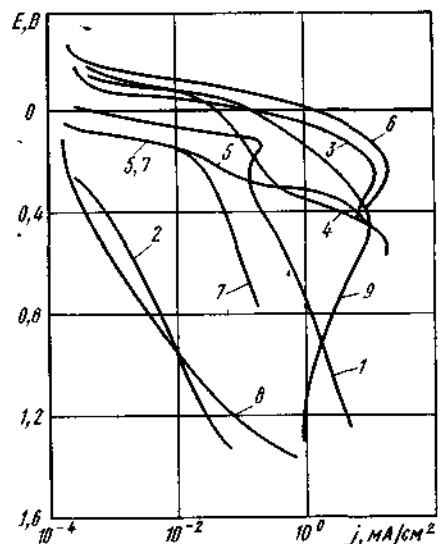


Рис. 68. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые пленок сплавов Cu—Sn (кривые 1—3), Cu—Sn—Al (кривые 4—6) и Cu—Sn—Ni (кривые 7—9) в 3 %-ном NaCl (концентрация Al и Ni по 2—3 %; $\tau = 10$ мин):
1 — $c_{Sn} = 13\%$; 2, 8 — $c_{Sn} = 46\%$; 3 — $c_{Sn} = 86\%$; 4 — $c_{Sn} = 15,8\%$; 5 — $c_{Sn} = 47\%$; 6, 9 — $c_{Sn} = 84\%$; 7 — $c_{Sn} = 22\%$

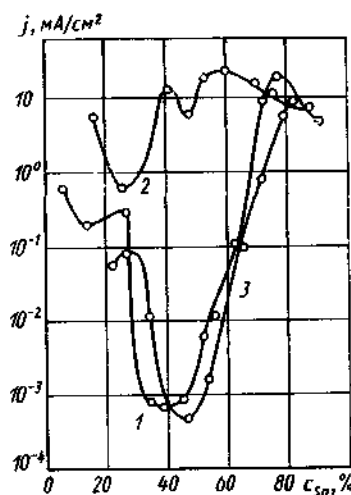


Рис. 69. Зависимость плотности коррозионного тока для образцов сплавов Cu—Sn (кривая 1), Cu—Sn—Al (кривая 2) и Cu—Sn—Ni (кривая 3) в 3 %-ном NaCl при потенциале поляризации +0,4 В от содержания олова в исходной навеске

следующее деление всего диапазона составов: низколегированные сплавы — до 17—18 % Sn, средний диапазон составов — 20—55 % Sn, высокооловянные сплавы — более 60 % Sn.

На рис. 68 приведены поляризационные кривые сплавов, представляющие все три диапазона составов. Для среднего диапазона составов характерно торможение анодного растворения материала по сравнению с двумя другими диапазонами составов (кривые 2, 8 и 1, 3, 4, 6, 7, 9). Исключение составляет сплав Cu—Sn—Al с содержанием олова 47 % (кривая 5). По своему поведению он слабо отличается от малолегированных и высокооловянных систем при одинаковых потенциалах поляризации (порядка 50—100 мВ), что объясняется влиянием Al на структуру и фазовый состав поверхности.

Для высокооловянных сплавов анодные поляризационные кривые как основной системы Cu—Sn, так и системы с легирующими добавками идентичны кривой для чистого олова. При этом для сплава Cu—Sn—Ni кривая воспроизводит как бы два элемента. От потенциала погружения и до $E \approx +0,05... + 0,07$ В характер электродного процесса соответствует растворению олова. При более положительных потенциалах поляризации зависимость $E = f(j)$

приближается к анодной кривой для чистого никелевого конденсата (кривая 9). Для систем Cu—Sn и Cu—Sn—Al анодные поляризационные кривые очень близки к кривой для чистого олова: максимум прочности тока приходится на область потенциалов от +0,20 до +0,22 В. Эти закономерности отмечены при наложении внешнего электрического поля. При потенциалах коррозии поведение систем резко отличается (табл. 34). Скорость коррозии любого сплава меньше скорости коррозии самого стойкого компонента.

Общей характерной особенностью электрохимического поведения сплавов Cu—Sn и их аналогов в определенной агрессивной среде является уменьшение поляризационного сопротивления с ростом потенциала поляризации. Наиболее резко возрастает скорость коррозии высокооловянных сплавов и сплавов с добавками Al. Это обусловлено тем, что, во-первых, легирование Al снижает стойкость системы Cu—Sn, а во-вторых, высокооловянные сплавы в целом обладают пониженной стойкостью из-за наличия свободного олова, имеющего более низкую стойкость, чем сплавы (см. табл. 34).

Влияние состава на коррозионную стойкость наглядно характеризует зависимость $j=f(c_{Sn})$ — рис. 69. Кривые, аналогичные приведенным, получены для всех систем, сред и составов сечением семейства поляризационных кривых эквипотенциальными плоскостями при различных потенциалах поляризации.

С увеличением потенциала поляризации кривые $j=f(c_{Sn})$ смещаются в сторону более высоких значений j во всем диапазоне составов. Эта закономерность установлена при изменении потенциала поляризации от +0,4 до +1,0 В. При потенциале поляризации до +0,4 В характер зависимости $j=f(c_{Sn})$ меняется из-за пересечения поляризационных кривых в области малой плотности тока и большого разброса измеренных значений плотности тока. Вторым важным выводом — сильное влияние Al на интенсивность анодного растворения сплавов (рис. 69, кривая 2). Процесс анодного растворения сплавов системы Cu—Sn—Al при внешней поляризации характеризуется низким перенапряжением

Таблица 34. Основные параметры процесса электрохимической коррозии сплавов Cu—Sn, их аналогов и составляющих сплава в 3%-ном NaCl

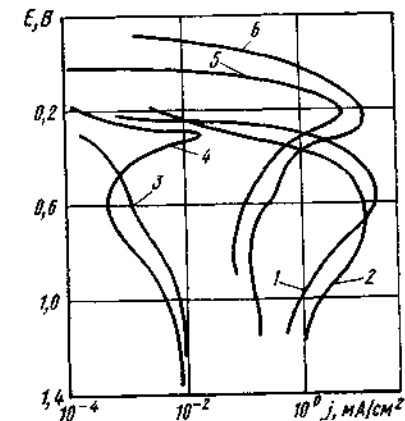
Корродирующая система	$R_{П}$, Ом·см ²	i_c , мкА/см ²	η_a , В, при $j=10^{-2}$ мА/см ²
Медь	784	18,4	0,02
Олово	5435	1,23	0,05
Алюминий	7350	15,0	0,04
Никель	143 000	0,33	0,27
Медь—олово (86% Sn)	10 000	2,56	0,135
Медь—олово—алюминий (84% Sn; 2% Al)	125 000	0,45	0,150
Медь—олово—никель (84% Sn; 1,0% Ni)	185 000	0,058	0,100

η_a — перенапряжение ионизации систем.

при изменении потенциала поляризации от +0,4 до +1,0 В. При потенциале поляризации до +0,4 В характер зависимости $j=f(c_{Sn})$ меняется из-за пересечения поляризационных кривых в области малой плотности тока и большого разброса измеренных значений плотности тока. Вторым важным выводом — сильное влияние Al на интенсивность анодного растворения сплавов (рис. 69, кривая 2). Процесс анодного растворения сплавов системы Cu—Sn—Al при внешней поляризации характеризуется низким перенапряжением

Рис. 70. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые пленок сплавов Cu—Sn в 1,5 %-ном водном растворе HNO₃ ($\tau=10$ мин):

1 — $c_{Sn}=5,7\%$; 2 — $c_{Sn}=13\%$; 3 — $c_{Sn}=46\%$; 4 — $c_{Sn}=55,5\%$; 5 — $c_{Sn}=76\%$; 6 — $c_{Sn}=86\%$



на ионизации систем во всем диапазоне составов и значительно большими плотностями тока растворения по сравнению со значениями для систем Cu—Sn и Cu—Sn—Ni. Для системы Cu—Sn—Al характерно более равномерное распределение плотности тока по всему диапазону составов. Концентрационные зависимости плотности тока растворения для систем Cu—Sn и Cu—Sn—Ni подтверждают существование области составов повышенной стойкости.

При катодной поляризации сплавов на образцах малолегированных и высокооловянных систем отмечено довольно свободное протекание катодных реакций вблизи потенциала коррозии ϕ_k (система Cu—Sn). Для остальных систем и составов характерно довольно сильное торможение катодных реакций: вблизи ϕ_k поляризационное сопротивление во всем диапазоне составов отличается приблизительно на порядок от соответствующих значений для анодных реакций.

Анализ поляризационных кривых вблизи потенциала коррозии показывает, что зависимость $E=f(j)$ носит линейный характер. Это позволяет при определении параметров коррозии пользоваться методом линейной поляризации [8]. Обработкой экспериментальных данных определены основные параметры процесса электрохимической коррозии. В расчетах использовано уравнение Стерна—Гири для определения плотности тока коррозии. Результаты сведены в расчетно-экспериментальные таблицы (см. приложение).

Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 68 и 69, получены для всех исследованных сред (смесь NaCl и H₂O₂, водные растворы кислот и щелочей). Во всех средах установлены характерные закономерности протекания электродных процессов при внешней поляризации. Так, в кислых средах (например, в HNO₃ — рис. 70) во всем диапазоне составов, за исключением сплава с 45—50 % Sn (кривая 3), зависимости $Ef(j)$ носят немонотонный характер с максимумом плотности тока при потенциале пассивации ϕ_p , после чего происходит переход в пассивное состояние. Плотность тока пассивации малолегированных сплавов (кривые 1, 2) приближается к 1 мА/см², для высокооловянных систем на порядок меньше (кривые 5, 6), для среднего диапазона составов не превышает 10⁻² мА/см². При 40—55 % Sn четко выделяются два характерных вида кривых поляризации (кривые 3 и 4). На краях

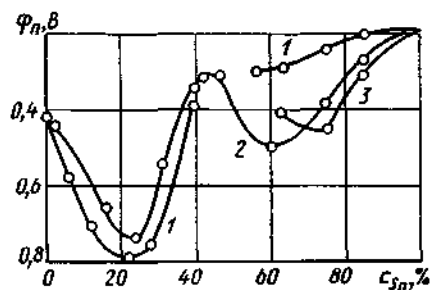


Рис. 71. Зависимость потенциала пассивации пленок сплавов Cu—Sn (кривая 1), Cu—Sn—Al (кривая 2) и Cu—Sn—Ni (кривая 3) в 1,5 %-ном водном растворе H_2SO_4 от содержания олова

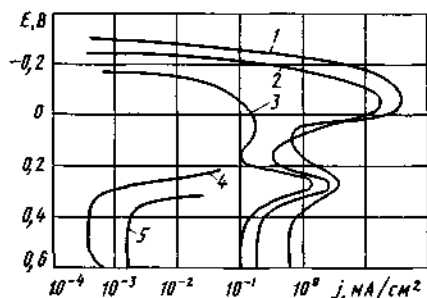


Рис. 72. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые сплавов Cu—Sn в 1,5 %-ном водном растворе H_2SO_4 ($\tau=10$ мин): 1 — $c_{Sn}=86\%$; 2 — $c_{Sn}=16\%$; 3 — $c_{Sn}=63\%$; 4 — $c_{Sn}=50\%$; 5 — $c_{Sn}=46\%$

концентрационной области зависимость $E=f(j)$ характеризуется кривой 4, а при 45—50 % Sn — кривой 3. Можно предложить следующее объяснение эффекта пассивации исследованных сплавов. При внешней поляризации малолегированных и высокооловянных систем в начальные моменты поляризации образуются обильные продукты коррозии, которые, осаждаясь на поверхности, тормозят процесс дальнейшего растворения основной массы сплава. Высокая плотность тока в области пассивации свидетельствует об установлении динамического равновесия между процессами растворения сплавов данных составов, отвода продуктов коррозии от поверхности реакции и диффузии агрессивного агента из объема раствора к поверхности реакции. Относительно низкая плотность растворения и высокое поляризационное сопротивление служат дополнительным подтверждением высказанного положения о весьма низкой активности сплавов среднего диапазона составов. В связи с этим переход в пассивное состояние объясняется не накоплением продуктов коррозии и, как следствие, торможением электродных реакций по рассмотренному механизму, а наличием достаточно стойких поверхностных образований до начала поляризации. Этими образованиями могут быть как окислы компонентов (в определенном соотношении), так и различные интерметаллические соединения, характерные для данного диапазона составов.

Установлена концентрационная зависимость потенциала пассивации (рис. 71). Для сплавов с 4—25 % Sn и 55—87 % Sn характерно смещение потенциала пассивации в положительную область относительно потенциалов пассивации меди и олова. Для систем Cu—Sn и Cu—Sn—Ni с 40—60 % Sn на кривых $E=f(j)$ экстремальные точки не обнаружены: зависимости $E=f(j)$ идентичны кривой 3 на рис. 70. Предельная плотность тока пассивации

i_{max} при ϕ_p для всех сплавов меньше, чем для чистых Cu и Sn. Смещение потенциалов (или интервала потенциалов) пассивации сплавов в область более положительных значений относительно потенциалов пассивации составляющих сплава также свидетельствует о повышении термодинамической устойчивости систем. Этот вывод подтверждают и данные измерения i_{max} при ϕ_p . Зависимость $\phi_p=f(c_{Sn})$ сплавов системы Cu—Sn—Al (рис. 71, кривая 2) показывает, что введение Al существенно не меняет характер зависимости для малолегированных и высокооловянных систем. В среднем диапазоне составов максимум на кривых выражен очень резко. Поскольку алюминий не имеет экстремальных точек на поляризационных кривых, изменение характера зависимости $E=f(j)$ в среднем диапазоне составов можно объяснить влиянием Al на прочность интерметаллических связей Cu—Sn или образованием нестойких соединений Cu—Al или Sn—Al. Последнее маловероятно из-за незначительной концентрации легирующего элемента.

В водном растворе H_2SO_4 отмеченные особенности электродных процессов при внешней поляризации сохраняются. Для малолегированных и высокооловянных систем экстремальные точки на анодных кривых расположены вблизи потенциалов, характерных для чистых металлов (см. прил. 2). Отличительная особенность поведения сплавов Cu—Sn в данной среде — наличие двух экстремумов на кривых анодной поляризации высокооловянных систем (рис. 72): один лежит вблизи потенциала пассивации олова в этом растворе, второй — в области от +0,25 до +0,28 В. Этот диапазон значений E не является характерным ни для олова, ни для меди. Можно считать, что второй экстремум на анодных кривых определяется образованием интерметаллических соединений, в частности Cu_6Sn_5 .

Установленные эмпирическим путем основные параметры процесса электрохимической коррозии сплавов на основе меди (см. прил. 1) дают полную информацию о поведении систем в различных агрессивных средах. Эти данные можно использовать при выборе оптимальных составов с учетом возможных условий эксплуатации и прогнозировании изменения свойств пленок при физико-химическом взаимодействии с окружающей средой. Следует отметить корреляцию между электрофизическими и коррозионно-электрохимическими характеристиками систем. Как правило, область повышенной коррозионной стойкости совпадает с диапазоном наиболее низких эксплуатационных характеристик. При выборе сплавов для конкретных условий эксплуатации необходимо, по-видимому, искать оптимальный вариант соотношений коррозионных и эксплуатационных параметров.

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ

Метод ионного осаждения покрытий является разновидностью метода испарения и конденсации в вакууме. Характерная его особенность — предварительная обработка металлизируемой поверхности и осаждение покрытий в плазме тлеющего разряда, поддерживаемого в вакуумной камере между испарителем и подложкой. Процесс ионного осаждения описан в литературе в 1964 г. (Д. М. Мэттокс). В настоящее время метод ионного осаждения становится одним из основных методов получения покрытий в вакууме. Современное состояние исследований в области ионного осаждения и перспективные направления его развития достаточно полно освещены в материалах международных конференций (1977 и 1979 гг.) по ионному осаждению. В отечественной литературе общие сведения о процессе ионного осаждения приведены в работах [3, 21, 22].

По поводу названия процесса ионного осаждения до сих пор нет единого мнения. Некоторые авторы считают, что термин «ионное осаждение» («ион плейтинг»), введенный Д. М. Мэттоксом, не отражает характерные особенности процесса, но отличается краткостью и простотой. Другие исследователи считают этот термин ошибочным, поскольку, как будет показано ниже, при формировании покрытий ионы металла составляют лишь малую долю конденсирующихся частиц. Однако указанный термин принят в научной литературе и поэтому при дальнейшем изложении для краткости использованы термины «ионное» осаждение и «ионные» покрытия.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ

Ионное осаждение покрытий проводят обычно в среде инертного газа (гелия, аргона, криптона) при сравнительно высоком давлении в вакуумной камере (0,1—6,0 Па). Между испарителем (анодом) и подложкой (катодом) зажигается аномальный тлеющий разряд при ускоряющем напряжении 1—10 кВ. В плазме тлеющего разряда происходит частичная ионизация паров испаряемого металла или сплава, полученные ионы ускоряются электрическим полем и осаждаются на подложке. Наряду с ионами на подложке конденсируются быстрые нейтральные частицы и атомы испаряемого материала.

Явления, сопровождающие процесс ионного осаждения, рассмотрены в работе [21]. На стадии очистки подложка служит распыляемым катодом разряда и подвергается бомбардировке поло-

жительными ионами инертного газа, а также действием ультрафиолетовых лучей из области анодного столба тлеющего разряда. Высокое давление, при котором идет процесс ионного осаждения, позволяет получать покрытия с высокой равномерностью по толщине на деталях сложной конфигурации. Высокая кинетическая энергия ионов металла и газа, непрерывно бомбардирующих подложку, определяет возможность проникновения ионов металла в глубь подложки на глубину до нескольких десятков микрометров. Сочетание ионной бомбардировки подложки до начала осаждения покрытия и в процессе осаждения, рассеяния паров металла и высокой кинетической энергии частиц определяют основные преимущества покрытий, получаемых методом ионного осаждения, — отличную адгезию покрытия без предварительной термической подготовки поверхности подложки и возможность нанесения покрытий на детали сложной конфигурации.

В ранних работах по ионному осаждению было сделано предположение, что значительная доля испаряющихся атомов ионизируется в разряде и поступает на подложку с максимальной энергией, например 5 кэВ при напряжении смещения — 5 кВ. Получены оценки коэффициента ионизации $k_{и}$ в процессах ионного осаждения. По данным некоторых исследователей $k_{и}=1...30\%$; значение 30% получено на основании экспериментального факта, что толщина покрытия на тыльной стороне подложки составляет 30% толщины покрытия на лицевой стороне. Предполагают, что на тыльной стороне осаждаются только ионы металла, тогда как покрытие на лицевой стороне является результатом осаждения как ионов, так и нейтральных частиц. Можно показать, что это допущение некорректно (ниже будет введено понятие рассеивающей способности при ионном осаждении), и отбросить завышенные значения $k_{и}$. Общеприняты значения $k_{и}=0,035...2,0\%$. Так, Д. Тир и Дж. Халлинг определили средние значения $k_{и}=0,1...0,2\%$, измерив плотность тока на подложке при различных режимах осаждения.

Энергетические соотношения между атомами и ионами до настоящего времени не определены. В ряде работ отмечено, что средняя энергия ионов составляет около 10% максимально возможной энергии; полная энергия, доносимая ионами до катода, также равна 10% энергии, рассеиваемой в системе. В соответствии с теорией распределения энергии ионов в тлеющем разряде энергия ионов передается нейтральным частицам. Приближенная теория распределения энергии нейтральных частиц, разработанная Д. Тиром, позволяет оценить среднюю энергию нейтральных частиц:

$$\varepsilon = \frac{U_c l}{L} \left[\frac{1-2l}{L} + \frac{l^2}{L^2} \right], \quad (55)$$

где U_c — напряжение смещения; l — длина свободного пробега при симметрично переносающих заряд соударениях; L — длина второй темной области катодного пространства.

Максимально возможная энергия нейтральных частиц равна максимально возможной энергии ионов. Эксперимент показал, что около 70 % энергии нейтральных частиц передается катоду. Таким образом, процесс ионного осаждения представляет собой осаждение небольшого числа высокоэнергетических ионов и большого числа электрически нейтральных частиц. Их средняя энергия на порядок меньше максимальной, но тем не менее намного превышает энергию частиц при обычном вакуумном напылении. Этим можно объяснить, почему малое число энергетических ионов влияет на адгезию значительно большего числа нейтральных частиц: большая часть осаждающихся частиц имеет высокую энергию.

Вторая отличительная черта процесса — формирование ступенчатой поверхности раздела. По теориям Д. Тира и Д. Мэттокса это происходит следующим образом. Перед осаждением распыляется материал подложки. Атомы подложки при давлении 1,3 Па и более попадают в атмосферу газа, т. е. в среду, где средняя длина свободного пробега не превышает 5 мм. Значительная часть распыленных атомов возвращается на поверхность подложки за счет рассеяния газов. В связи с этим, если первым испаряется покрывающий металл, то осаждение происходит в смеси атомов покрытия и подложки, причем со временем отношение числа атомов покрытия к числу атомов подложки возрастает, что приводит к формированию ступенчатой поверхности раздела.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Наиболее важные характеристики покрытий, получаемые методом ионного осаждения, — адгезия, равномерность толщины, структура, защитные и механические свойства.

Адгезия. При ионном осаждении прочность сцепления покрытия с подложкой очень высокая. По данным Д. Вильямса, прочность сцепления ионных покрытий из Ag и Mo с металлической подложкой достигает 350 МПа. Аналогичные данные (300 МПа) получены С. Шиллером и В. Хайзингом при изучении адгезии Ag к коррозийно-стойкой стали.

Хорошей адгезии ионных покрытий способствует высокая энергия ионов металла и газа, бомбардирующих подложку. Между покрытием и основой образуется переходная область переменного состава не в результате обычной диффузии, а вследствие проникновения в глубь подложки частиц и ионов с высокой кинетической энергией. Л. Ледер считает, что хорошая адгезия покрытий обусловлена только быстрыми ионами. В процессе осаждения покрытий происходит преимущественное распыление конденсата, образованного нейтральными частицами, в то время как ионы металла, осаждаясь на подложку, образуют компактный плотный слой с отличной адгезией к основе. Доля ионизированных атомов металла в покрытии больше, чем в парах металла. По нашему мнению, хо-

тя это предположение верно, но полностью причин образования прочного адгезионного контакта оно не раскрывает.

Е. Цунава с сотрудниками сравнил адгезию оловянных покрытий на стали, полученных методом обычного вакуумного напыления и ионного осаждения. Прочность сцепления последних оказалась больше в 20—40 раз. Д. Мэттокс, исследуя адгезию ионных покрытий из Cu, Ag, Au, Ni и Cr к подложкам из Fe, Mo, Si и др. (осаждение при ускоряющем напряжении на подложке 3—5 кВ, давлении аргона 2,7—6,7 Па и плотности ионного тока 0,3—0,8 мА/см²), показал, что если материалы покрытия и основы не образуют твердых растворов, то ионные покрытия по адгезии значительно превосходят вакуумные покрытия. Температура подложек при этом не превышала 200 °С. Этот экспериментальный факт Д. Мэттокс, однако, не объясняет.

Равномерность толщины. Метод ионного осаждения позволяет получать покрытия с хорошей адгезией на обеих сторонах неподвижной подложки. Обычное вакуумное напыление дает, как правило, качественное одностороннее покрытие. Часто эту особенность метода ионного осаждения называют высокой рассеивающей способностью. Можно указать две причины хорошей рассеивающей способности: ионизация паров металла и последующее их осаждение в электрическом поле; рассеяние паров металла в результате многочисленных столкновений на пути от испарителя к подложке.

В первых работах по ионному осаждению хорошую рассеивающую способность связывали с тем, что ионизированные атомы, двигаясь вдоль силовых линий поля, попадали на все участки поверхности образца. Однако, как отмечено выше, коэффициент ионизации довольно мал, и вряд ли этот эффект играет существенную роль и влияет на рассеивающую способность. Позднее доказано, что основным фактором, обуславливающим высокую рассеивающую способность, является рассеяние испаренных частиц газом; влияние ионизации заключается преимущественно в уменьшении толщины покрытий за счет ионной бомбардировки.

Рассеивающая способность, характерная для ионного осаждения, в определенных условиях может являться преимуществом метода, например, при металлизации болтов и гаек. Сравнить этот параметр можно только при использовании методов вакуумного напыления; он намного хуже рассеивающей способности электролитического осаждения. Ионное осаждение непригодно для нанесения покрытий на внутренние поверхности труб с отношением длины к диаметру более 6. Большая рассеивающая способность является недостатком при нанесении покрытий через маски.

В целом можно полагать, что на эффективность ионной очистки и скорость осаждения покрытий существенно влияет форма подложки. Так, в сквозных отверстиях и углублениях вторичные электроны хорошо улавливаются и создаются области плазмы высокой плотности. Это приводит к местному разогреву и обеспечи-

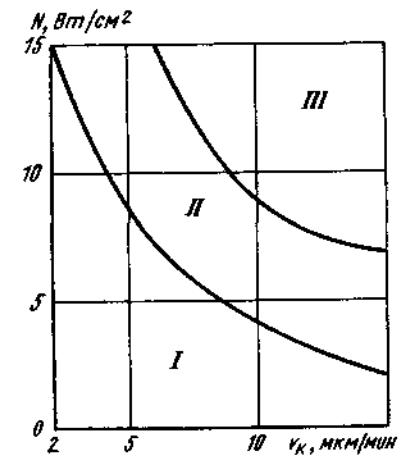
вает эффективную очистку от загрязнений; одновременно интенсивно распыляется конденсирующий материал. Углы и заострения являются областями с высокой напряженностью электрического поля, в которых ионная бомбардировка очень интенсивна. В отличие от электролитического осаждения при ионном осаждении на краях и углах детали не образуются наросты покрытия. Для увеличения интенсивности ионной бомбардировки можно применять несложные приспособления, например металлические маски специальной формы.

Структура ионных покрытий. Электронно-микроскопические исследования различных покрытий, полученных методом ионного осаждения, показывают, что они имеют более мелкозернистую структуру по сравнению с вакуумными покрытиями. Резкой границы между покрытием и основой не наблюдается; видна переходная «псевдодиффузионная» зона, формирование которой обусловлено рядом факторов, в частности высоким градиентом температур вблизи поверхности подслоя в процессе осаждения покрытия. Нагрев поверхности подложки совместно с высокой концентрацией дефектов обуславливают увеличение скорости диффузии на несколько порядков по сравнению со скоростью при обычном нагреве. Так, при осаждении золота на медно-бериллиевые сплавы (К. Шредер) установлена скорость диффузии меди $2 \cdot 10^{-8}$ см²/с, что соответствует равновесной диффузии при температуре 750 °С (температура подслоя в опытах не превышала 400 °С).

Важное преимущество метода ионного осаждения — исключение образования столбчатой структуры конденсата. Известно, что в покрытиях со столбчатой структурой возникают значительные напряжения и образуются сквозные поры. Предотвратить образование столбчатой структуры повышением температуры подложки не всегда возможно. Модель, объясняющая переход столбчатой структуры в равновесную, предложена Р. Блендом. Шероховатость поверхности растущей пленки является следствием либо передачи (отражения) структуры поверхности подложки через пленку, либо преимущественного роста определенных кристаллографических плоскостей микрокристаллов конденсата. Появление неровностей поверхности (или их существование) приводит к появлению впадин вследствие «затенения» растущими столбами-кристаллами промежутков между ними. Ионная бомбардировка во время осаждения покрытий приводит к эрозии выступов за счет распыления и перемещения распыленных частиц во впадины. Другой важный элемент — появление новых центров зародышеобразования при бомбардировке. В. Г. Бабаев и М. Г. Гусева показали, что влияние ионного облучения на зародышеобразование обусловлено изменением не энергии взаимодействующих с поверхностью подслоя атомов и ионов, а числа центров адсорбции, возникающих при ионном облучении. Такими центрами адсорбции при ионном осаждении (при низких температурах, достаточных для обеспечения подвижности адсорбированных атомов) являются точечные дефекты, число которых зависит от энергий ионизированных час-

Рис. 73. Диаграмма $N-v_k$ покрытий из железохромовых сплавов:

I, II и III — зоны соответственно серого, молочного и блестящего покрытий



тиц и плотности ионного тока. Генерация центров зародышеобразования приводит к получению сплошных пленок меньшей толщины. Кроме того, все отмеченные эффекты приводят к мелкозернистости пленок, получаемых методом ионного осаждения.

Нами изучены закономерности формирования структуры ионных покрытий из меди и феррохрома. Установлено, что структура покрытий определяется в основном удельной мощностью N тлеющего разряда на стадии осаждения покрытий и скоростью конденсации v_k . Для меди с увеличением N до определенных значений происходит сначала измельчение зерна конденсата, а затем его укрупнение. При малых N отмечено большое число двойников, характерных для структуры меди. Увеличение N приводит к измельчению зерна вследствие генерации точечных дефектов. При $N > 1,5$ Вт/см² начинают сказываться рекристаллизационные процессы и происходит укрупнение зерна. Размер зерна зависит от v_k следующим образом: средний диаметр зерна составляет 30—70 мкм при $v_k = 8 \dots 10$ мкм/мин и увеличивается до 100—120 мкм при повышении v_k до 20 мкм/мин.

Ионные покрытия из феррохрома имеют более мелкодисперсную структуру по сравнению с медными. Средний размер зерна колеблется в пределах 3—10 мкм при изменении N от 4 до 20 Вт/см² и v_k от 2,5 до 17,0 мкм/мин. Структура ионных покрытий из феррохрома влияет на внешний вид, механические и защитные свойства. В свою очередь, внешний вид покрытий определяется соотношением N и v_k . На рис. 73 приведена диаграмма расположения зон ионных железохромовых покрытий. Для получения блестящего покрытия требуется сочетание высоких удельной мощности разряда и скорости конденсации. Ионные покрытия, полученные в режимах зоны III, обладают наилучшими защитными свойствами; при нанесении их на детали отпадает необходимость шлифования и полирования поверхности. Микротвердость железохромовых покрытий, соответствующих всем трем зонам (рис. 73), практически не зависит от параметров осаждения. Это связано, по-видимому, с фракционированием сплава, приводящим к переменному содержанию компонентов в поверхностных слоях покрытия. Микротвердость конденсата больше микротвердости чистого хрома и железа, что подтверждает образование непрерывного ряда твердых растворов в железохромовых сплавах.

На поперечных шлифах обнаружена переходная зона переменного состава, причины формирования которой рассмотрены выше. Желательно получение размытой межфазной границы, поскольку при этом состав покрытия переходит к составу подложки в относительно широкой области и вследствие этого напряжения в покрытии плавно распределяются в значительно более широкой области. Установлено, что ширина переходной зоны существенно зависит от N и достигает, например, 26 мкм для стали 08кп при толщине покрытия 34 мкм (измерение весовым методом). Относительная ширина переходной зоны для стали У8 значительно меньше, чем для стали 08кп, причем это различие возрастает при увеличении N . Это обусловлено высоким содержанием углерода в стали У8 (0,75—0,84%), затрудняющим диффузию хрома в сталь. При увеличении N структура ионных покрытий изменяется. При небольших мощностях структура столбчатая, характерная для хрома и его сплавов [22, 10]. С повышением N до 10 Вт/см² происходит постепенный переход от столбчатой структуры к равномерной, и, наконец, при $N=20$ Вт/см² столбчатая структура полностью исчезает.

Защитные свойства. Как известно, защитные свойства покрытий существенно зависят от пористости. Ионное осаждение в вакууме позволяет получать в некоторых случаях беспористые покрытия толщиной порядка 1 мкм. Вследствие специфики процесса ионного осаждения пористость, обусловленную загрязнением поверхности подслоя, можно регулировать или вообще исключить. Малая пористость ионных покрытий обычно определяется высокой плотностью упаковки конденсирующихся атомов. К. Шредер, изучая зависимость пористости покрытий из Au на медно-бериллиевых подложках от параметров режима осаждения, показал, что эту зависимость можно представить в виде

$$Ph^n = k, \quad (56)$$

где P — число пор на 1 см² поверхности; h — толщина покрытия; $n=1,3$; $k=1,2 \cdot 10^{-3}$.

Сравнение пористости золотых покрытий на подложках данного типа, полученных гальваническим методом, термическим напылением в вакууме и ионным осаждением, показывает, что ионные покрытия имеют наименьшую пористость (пористость гальванического покрытия толщиной 2,1 мкм составляет 10 см⁻², обычного вакуумного толщиной 5,2 мкм — 19 см⁻² и ионного толщиной 1,1 мкм — 16 см⁻²). При наличии окисла на поверхности подложки необходима предварительная обработка поверхности в разряде не менее 10 мин; при этом пористость минимальная.

Сравнение пористости и защитных свойств вакуумных и ионных покрытий проведено С. Шиллером и В. Хайзингом. Никелевое покрытие толщиной порядка 1 мкм наносили на сталь и на бронзу. Термическое напыление проводили в вакууме (2,7 мПа); получена партия образцов при относительно высоком давлении (2,7 Па) в атмосфере аргона. Ионное покрытие получено чередованием ста-

дий ионизации и конденсации при давлении аргона 2,7 Па в условиях, при которых отношение скорости распыления к скорости конденсации $v_p/v_k=0,5$. Во всех случаях температура подложки 130 °С. Установлено, что ионные покрытия имеют самую высокую отражательную способность и защитные свойства в атмосфере паров H₂S. После коррозионных испытаний в данной атмосфере изменение отражательной способности составило 53, 48 и 5%

для покрытий, полученных соответственно при высоком вакууме, среднем вакууме и ионном осаждении. В такой же последовательности меняется пористость покрытий: 100—1200, 700—800 и 25—30 см⁻². Роль чередования стадий ионизации и конденсации в процессе ионного осаждения проявляется в уменьшении пористости покрытий с увеличением отношения v_p/v_k :

v_p/v_k	0,50	0,75	0,95
Толщина покрытия, мкм	1,0	0,5	0,3
Пористость, см ⁻²	25—30	12—16	7—10

Таким образом, ионные покрытия имеют значительно меньшую пористость по сравнению с покрытиями, получаемыми другими методами вакуумной технологии. Для обеспечения одинаковой коррозионной стойкости толщина ионных покрытий может быть наименьшая. Однако вопрос о влиянии параметров процесса ионного осаждения на пористость до конца не изучен. В известной степени эта задача решена для медных и железохромовых покрытий (см. гл. 9).

Механические свойства. Значения предела прочности при разрыве для некоторых видов двухслойных ионных покрытий на керамике приведены в табл. 35 (данные Д. М. Мэттокса). Слой Си ($h=7,5$ мкм) или Au наносили ионным осаждением поверх основного покрытия из Ti, Al или Cr ($h=2,5$ мкм) для улучшения условий пайки. Из табл. 35 видно, что покрытия имеют хорошие механические свойства и отличную адгезию к основе. Низкий предел прочности в системе Al—Au объясняется образованием хрупких интерметаллических соединений на границе между Al и Au.

При выборе метода нанесения покрытий часто руководствуются тем, что покрытие не должно ухудшать механические свойства основы. Имеющиеся в литературе данные (Т. Спелвинз) свидетельствуют о том, что ионное осаждение удовлетворяет этому требованию. Так, при растяжении ионное покрытие из Au на никелевом

Таблица 35. Предел прочности при разрыве σ_p ионных покрытий

Покрытие	Температура пайки, °С	σ_p , МПа
Титан—медь	795	64±8,0
Титан—золото		40±4,8
Хром—медь		28,8±3,3
Хром—золото		24,8±2,4
Алюминий—золото		28±4,0
Алюминий—медь	260	8,0±0,8
Алюминий—медь		32,0±1,2
Алюминий—золото		140

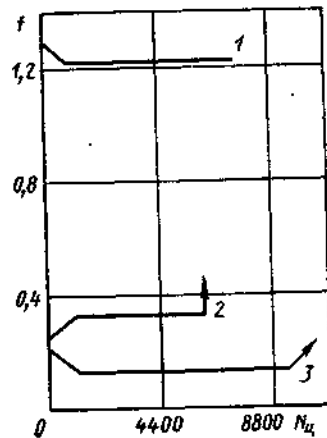


Рис. 74. Зависимость коэффициента трения пары ниобий — хромоникелевый сплав с золотым покрытием ($h=0,2$ мкм) от числа циклов $N_{ц}$ испытаний при нагрузке 2,5 Н, комнатной температуре, в вакууме (10^{-9} Па):
1 — незащищенный сплав; 2 — сплав с термически напыленным покрытием; 3 — сплав с покрытием, полученным ионным осаждением

подслое деформируется вместе с основной; шелушения и отслаивания покрытия не наблюдается. Относительное удлинение составляет 38 %, а уменьшение площади сечения — 80 %, что соответствует прочностным характеристикам исходных никелевых образцов без покрытия. Медненные листы из сплава инконель имеют более

высокие прочностные характеристики. Предел прочности для никелевых образцов с тонким (порядка 100 нм) золотым покрытием на 27 % больше, чем для образцов без покрытия.

В работах Т. Спелвица приведены данные изучения влияния покрытий на процесс трения в вакууме (рис. 74). Контртелом служила полусфера радиусом 4,75 мм из Nb. Когда разрушение достигало основы, для образцов, полученных ионным напылением, коэффициент трения постепенно приближался к соответствующему значению для металла без покрытия. Для покрытий, полученных термическим напылением, отмечено резкое возрастание коэффициента трения в тех же условиях. Это свидетельствует о наличии переходного слоя между покрытием и подложкой при ионном осаждении.

Систематизированные исследования механических свойств ионных покрытий в литературе не описаны.

3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СТЕПЕНЬ ИОНИЗАЦИИ ПАРОВ МЕТАЛЛА

Из изложенного выше следует, что адгезия, структура, плотность, пористость и другие свойства ионных покрытий определяются в основном ионизацией паров металла. Количественной характеристикой процесса ионизации является коэффициент ионизации $k_{и}$, представляющий собой отношение числа ионов к числу нейтральных частиц, попадающих на подложку. В подавляющем большинстве случаев поток ионов металла намного меньше потока нейтральных частиц. Так, для ртути при силе тока 1—8 А и давлении 10^{-1} — 10^{-2} Па $k_{и}$ составляет всего 0,5 %, для титана $k_{и}$ не превышает нескольких процентов при ускоряющем напряжении 0,8—2,0 кВ и плотности тока 0,4—0,6 мА/см². Д. Тир, как отмечено выше, считает, что коэффициент ионизации обычно не превышает 1 % (экспериментальные данные), и свойства ионных покрытий опре-

деляются в основном воздействием на подложку потока быстрых высокоэнергетических нейтральных частиц.

С. Комай и Р. Цурнока экспериментально определили значения $k_{и}$ для серебра, хрома и меди при испарении дуговой пушкой в атмосфере аргона. Для разделения потока ионов и потока электронов (вторичных), испускаемых подложкой, использована танталовая сетка прозрачностью 90 %, расположенная на расстоянии 10 мм от подложки и находящаяся под отрицательным потенциалом (25 В) относительно подложки. Результаты, приведенные в табл. 36 (давление в вакуумной камере порядка 0,1 Па), показывают, что основной вклад в ионную бомбардировку подложки вносят ионы металла, причем $k_{и}$ существенно зависит от рода испаряемого материала, ускоряющего напряжения на подложке и скорости конденсации покрытия.

Использование дуговых испарителей позволяет существенно повысить коэффициент ионизации паров, однако энергия ионов при этом снижается. Для определения меры активации поверхности подложки используют коэффициент энергетической активации, который характеризует степень увеличения энергии падающих частиц под действием ионов (по сравнению с другими методами осаждения):

Таблица 36. Коэффициент ионизации серебра, меди и хрома при ионном осаждении (дуговой испаритель)

Параметр	Значения параметра для испаряемого материала			
	Серебро	Серебро	Хром	Медь
Скорость конденсации $v_{к}$, мкм/мин	0,43	0,11	0,13	0,13
Плотность ионного тока, мА/см ² :				
аргон	0,34/0,25	0,34/0,25	0,34/0,25	0,34/0,25
металл	1,66/1,67	0,48/0,59	0,29/0,48	0,32/0,55
Поток ионов $n_{и} \cdot 10^{-16}$, см ⁻² ·с ⁻¹ :				
аргон ⁺	0,21/0,16	0,21/0,16	0,21/0,16	0,21/0,16
металл ⁺	1,04/1,04	0,30/0,37	0,18/0,30	0,20/0,34
Поток атомов $n_{a} \cdot 10^{-16}$, см ⁻² ·с ⁻¹ :				
аргон ⁰	25,2/25,2	25,2/25,2	25,2/25,2	25,2/25,2
металл ⁰	4,2/4,2	1,07/1,07	1,5/1,5	1,9/1,9
Коэффициент ионизации $k_{и}$, %:				
аргон ⁺	0,83/0,63	0,83/0,63	0,83/0,63	0,83/0,63
аргон ⁰				
металл ⁺	24,8/24,8	28,0/34,6	9,4/15,2	10,5/17,9
металл ⁰				

Примечания: 1. В числителе указаны значения параметров при ускоряющем напряжении $U=100$ В, в знаменателе — при $U=200$ В.

2. Мощность пушки 3,15 кВ·А (45 В×70 А).

3. Индексы + и 0 соответствуют положительным ионам и нейтральным частицам.

$$\epsilon = (W_i + W_v)/W_v \quad (57)$$

где W_i — энергия, приносимая ионами; W_v — энергия, приносимая нейтральными частицами.

После преобразований выражение для коэффициента энергетической активации принимает вид

$$\epsilon = \frac{2e\bar{U}}{3kT} \frac{n_i}{n_v} = 7,7 \cdot 10^3 \frac{\bar{U}}{T} k_n \quad (58)$$

здесь e — заряд электрона; \bar{U} — среднее ускоряющее напряжение, В; k — постоянная Больцмана; $T=t+273$ — температура испарения, К; n_i и n_v — см. табл. 36.

В табл. 37 приведены значения параметров процесса осаждения и коэффициента энергетической активации подложки при различных способах осаждения покрытий в вакууме (С. Шиллер). Даже при небольших значениях k_n (порядка 1—10%) и высоких значениях ускоряющего напряжения $\epsilon=250...2500$, что позволяет существенно воздействовать на свойства ионных покрытий.

При конденсации на подложку для большей части металлов высвобождается энергия порядка 3 эВ на каждый атом, поэтому дополнительную энергию, переданную ионами, необходимо учитывать только при $\epsilon=15...30$. Однако для характеристики изменения условий конденсации, вызванного ионами, недостаточно оценить ϵ . В зависимости от энергии и коэффициента ионизации паров при одинаковых значениях ϵ протекают различные элементарные процессы. При энергии ионов в несколько электрон-вольт эти процессы приводят к повышению десорбции свободно связанных загрязняющих слоев и газов и к повышению поверхностной подвижности конденсирующихся частиц. Увеличение энергии ионов от 10 эВ до нескольких килоэлектрон-вольт приводит к увеличению коэффициента распыления и появлению дефектов в приповерхностном слое. Дальнейшее увеличение энергии ионов не приводит к увеличению распыления подложки. Образующиеся в приповерхностном слое дефекты эффективно влияют на условия конденсации, когда эти дефекты возникают в области, близкой к поверхности, т. е. на глубине не более нескольких монослоев. Так как средняя глубина проникновения ионов для большей части материалов составляет 2—20 нм/кэВ, то дальнейшее увеличение энергии ионов (более 10 кэВ) не является необходимым. В целом можно утверждать, что энергия ионов влияет на характер протекания элементарных процессов, а соотношение числа этих ионов — на интенсивность указанных процессов.

Исследователи по-разному определяют k_n и ϵ ; это приводит к расхождению экспериментальных данных и к различной трактовке физических процессов, лежащих в основе явления. Нами определены параметры k_n и ϵ при изучении формирования ионных покрытий из меди и феррохрома. Основное влияние на плотность ионного тока в процессе осаждения покрытий оказывает давление в вакуумной камере p , ускоряющее напряжение на подложке U , ско-

Таблица 37. Коэффициент ϵ энергетической активации при различных способах вакуумного осаждения

Способ осаждения покрытий	Параметры процесса осаждения	ϵ
Испарение и конденсация в вакууме	$W_v=0,2$ эВ; $t=1727^\circ\text{C}$	1
Катодное распыление	$W_s=0,5...2,0$ эВ; $p=1$ Па (диодная схема)	2,5—10,0
	$W_s=2...10$ эВ; $p=0,4$ Па	10—50
Катодное распыление со смещением	$W_s=2...10$ эВ; $p=1$ Па;	10—50
	$k_n=5 \cdot 10^{-2}$; $\bar{U}_i=100...300$ В	20—100
	$W_s=4...20$ эВ; $p=0,4$ Па;	
	$k_n=5 \cdot 10^{-2}$; $\bar{U}_i=100...300$ В	1,2
	$k_n=10^{-3}$; $\bar{U}_i=50$ В	3,5
	$k_n=10^{-3}$; $\bar{U}_i=500$ В	25
	$k_n=10^{-1}$; $\bar{U}_i=50$ В	25
	$k_n=10^{-3}$; $\bar{U}_i=5000$ В	250
Ионное осаждение	$k_n=10^{-1}$; $\bar{U}_i=500$ В	250
	$k_n=10^{-2}$; $\bar{U}_i=5000$ В	250
	$k_n=10^{-1}$; $\bar{U}_i=5000$ В	2500

Примечание. Индексы i , v и s относятся соответственно к ионам, испаренным и распыленным частицам.

рость конденсации покрытия v_k , зависящая от плотности потока пара, и площадь образца S , находящаяся в разряде. Влияние v_k , U и S на плотность тока разряда и k_n исследовано при ионном осаждении меди и феррохрома на тонколистовую сталь при постоянном давлении p (0,46 Па для меди и 0,32 Па для феррохрома). В исследованиях применен метод планирования эксперимента; при изучении закономерностей конденсации меди проведен пол-

Таблица 38. Данные к определению плотности ионного тока при осаждении медных ионных покрытий

Факторы, определяющие плотность тока тлеющего разряда на подложке	Код фактора	Значение фактора на уровне варьирования		Интервал варьирования
		-1	+1	
v_k , мкм/мин	X_1	2	20	18
U , кВ	X_2	1	3	2
F , см ²	X_3	32	80	48

Таблица 39 Коэффициент ионизации k_n паров при ионном осаждении покрытий из меди и феррохрома

v_k , мкм/мин	k_n , % для		
	меди		феррохрома
	$U=1$ кВ	$U=3$ кВ	
5	0,83	1,81	3,68
10	0,98	2,09	5,09
15	1,12	2,41	7,23
20	1,32	2,81	—

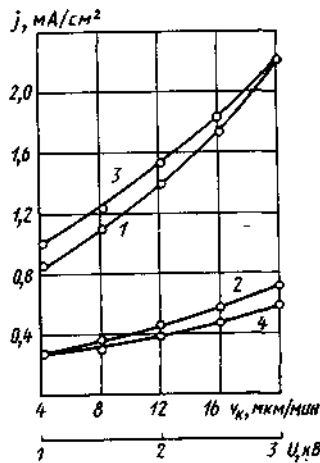


Рис. 75. Зависимость плотности тока j тлеющего разряда от скорости конденсации v_k медного покрытия и напряжения U на подложке (давление 0,46 Па; среда — аргон):
 1 — $U=3$ кВ; $S=32$ см²; 2 — $U=1$ кВ; $S=80$ см²; 3 — $v_k=20$ мкм/мин; $S=32$ см²; 4 — $v_k=2$ мкм/мин, $S=80$ см²

ный факторный эксперимент с варьированием факторов на двух уровнях (табл. 38).

Оценка значимости коэффициентов регрессии, выполненная в соответствии с рекомендациями [25], показала, что с доверительной вероятностью 95 % окончательно уравнение регрессии можно представить в виде

$$\mu = -0,111 + 0,210X_1 + 0,166X_2 - 0,08X_3. \quad (59)$$

После подстановки значений кодированных факторов и соответствующих преобразований получим

$$j = \exp(0,0531v_k + 0,382U - 0,008S - 1,18). \quad (60)$$

На рис. 75 приведены рассчитанные по уравнению (60) зависимости $j=f(v_k)$ (линии) и результаты контрольных опытов (точки). Выбранная математическая модель хорошо соответствует реальному характеру установленных закономерностей.

Нелинейность зависимости $j=f(v_k)$ можно объяснить следующим образом. При постоянных давлении и расстоянии от испарителя до подложки скорость конденсации покрытия определяется скоростью испарения материала, которая зависит от мощности пушки. С увеличением мощности испаряющего устройства при постоянном U увеличивается дополнительная ионизация паров металла и атомов инертного газа электронным лучом, что приводит к резкому возрастанию j . Уменьшение j с ростом S связано со спецификой газового разряда.

Уравнение (60) позволяет приблизительно рассчитать k_n . Выражение для k_n (в %) в данном случае можно представить в виде

$$k_n = \frac{j_m M}{e v_k S N_A} = \frac{j_m M}{\rho v_k} 10^{-4}, \quad (61)$$

где $j_m = j - j_0$ — плотность тока, обусловленного ионами металла (j — общая плотность тока; j_0 — плотность тока, обусловленного ионами аргона) M и ρ — молекулярная масса и плотность испаряемого материала; e — заряд электрона (считаем ионы однозарядными); N_A — число Авогадро.

Для рассматриваемого случая уравнение (61) можно преобразовать в выражения соответственно для меди и феррохрома:

$$k_n = 39,5 j_m / v_k; \quad (62)$$

$$k_n = 40,0 j_m / v_k. \quad (63)$$

Значение j_0 можно найти приближенно аппроксимацией кривой 1 (см. рис. 75) до значений $v_k=0$. В табл. 39 приведены данные расчета зависимости $k_n=f(v_k)$ при различных U ($S=32$ см²; давление 0,46 Па).

Для феррохрома экспериментальная зависимость $j=f(v_k)$ описывается уравнением

$$j = \exp(0,1143v_k - 0,523). \quad (64)$$

Рассчитанные значения коэффициента ионизации паров феррохрома приведены в табл. 39.

С учетом данных по k_n (см. табл. 39) рассчитаны значения ϵ для рабочих диапазонов скорости конденсации при температуре испарителя 1727 °С (табл. 40). Изменяя параметры процесса ионного осаждения, можно в широких пределах менять ϵ , воздействуя, таким образом, на структуру и свойства ионных покрытий.

4. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ОЧИСТКИ

Обработка поверхности различных изделий в тлеющем разряде (ионная очистка) — специфический для вакуумной технологии метод предварительной подготовки поверхности. Почти для всех методов нанесения покрытий в вакууме характерен временной разрыв между окончанием процесса очистки и началом осаждения покрытий. Это приводит к повторному загрязнению поверхности и ее окислению. Особенность процесса ионного осаждения заключается в том, что покрытие наносится в условиях непрерывающейся ионной бомбардировки, так как подложка постоянно имеет отрицательный потенциал.

Частицы высокой энергии, попадающие на подложку на стадии очистки, могут внедриться в подложку; ионы могут нейтрализоваться и отразиться как нейтральные или метастабильные частицы, обладающие высокой энергией. Кроме того, бомбардирующие частицы вызывают вторичную электронную эмиссию и распыление материала подложки. Очистка распылением — наилучший способ очистки поверхности металла в вакууме на атомном уровне. Бомбардировка подложки ионами высокой энергии разрушает структуру поверхности и приводит к высокой концентрации дефектов поверхностного слоя. Плотность тока газового разряда зависит от состояния поверхности. Обычно окислы металлов имеют высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии по сравнению с чистыми металлами, поэтому плотность ионного тока в процессе очистки подложки

Таблица 40. Коэффициент энергетической активации ϵ

Материал покрытия	U , мВ	v_k , мкм/мин	ϵ
Медь	3	5—20	200—300
Феррохром	6	5—15	900—1700

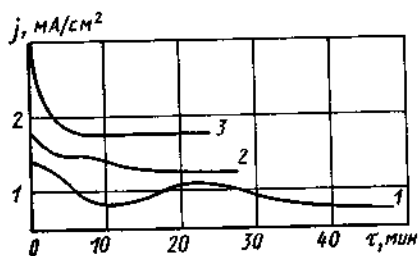


Рис. 76. Зависимость плотности ионного тока от продолжительности ионной очистки урановой подложки ($U=5$ кВ; расстояние между катодом и анодом 6 см. $S=20$ см²) и давления аргона p .
1 — $p=3,3$ Па; 2 — $p=6,3$ Па, 3 — $p=8,0$ Па

уменьшается (рис. 76, 77). Стабилизация плотности тока разряда во времени является надежным критерием того, что очистка полностью завершена и можно переходить к осаждению покрытия. В работах Дж. Хьюстона и Р. Бленда показано, что эффективность ионной очистки зависит от количества остаточных газов в камере. Опыты, проведенные при ускоряющем напряжении 2 кВ и давления в камере 6 Па (аргон), показали, что стабилизация плотности ионного тока происходит через 5 мин при исходном давлении аргона в камере $p=4$ мПа и через 10 мин — при $p=0,15$ мПа.

Чаще всего подложку обрабатывают в аргоне. Более легкий инертный газ — гелий — требует более высокого давления для поддержания разряда и дает более низкое качество очистки. Криптон обеспечивает более высокую скорость распыления при низком давлении, но его промышленное использование ограничено высокой стоимостью.

В процессе ионной очистки и осаждения покрытия поверхность подложки сильно нагревается из-за выделения теплоты при торможении ионов на поверхности. В зависимости от теплопроводности системы объем подложки может сохранять сравнительно низкую температуру, в то время как поверхность будет сильно нагреваться. Если материал подложки чувствителен к перегреву, то необходимо охлаждение. Анализ температурного режима подложки с учетом разогрева в результате ионной бомбардировки выполнен в работах В. Ф. Бреховских, М. М. Никитина, М. Х. Шоршорова, Г. Уайта и других исследователей (см. п. 5 данной главы).

Для очистки поверхности стали перед нанесением ионных покрытий из меди и железохромовых сплавов нами применены два способа: очистка ионами металла и газа и очистка только ионами

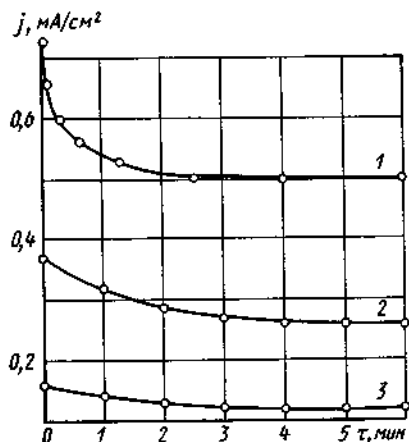
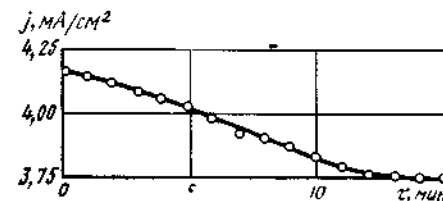


Рис. 77. Зависимость плотности тока разряда на стальной подложке от времени при различном напряжении U (давление аргона 0,46 Па)
1 — $U=3$ кВ, 2 — $U=2$ кВ; 3 — $U=1$ кВ

Рис. 78. Временная зависимость плотности ионного тока на стальной подложке при ее очистке в аргоне (давление 40 Па; напряжение 2 кВ)



газа. Первый способ применен при осаждении медных покрытий, второй — железохромовых. При обработке поверхности подложки одновременно ионами металла и газа осаждается пленка, распыляется подложка, а затем распыляется формирующийся конденсат. При этом скорость конденсации

$$v_k = v_{k0} - v_p, \quad (65)$$

где v_{k0} — скорость конденсации без подачи ускоряющего напряжения на подложку; v_p — скорость распыления материала подложки и конденсата.

Зависимость на рис. 77 иллюстрирует эффективность очистки стали при обработке подложки ионами аргона и меди. Эффективность очистки при наличии конденсации зависит от отношения v_p/v_k . С уменьшением U это отношение уменьшается, и время очистки возрастает. Так, при $U=3$ кВ (см. рис. 77, кривая 1) $v_p/v_k = 0,044/0,034 = 1,33$; при $U=1$ кВ (кривая 3) $v_p/v_k = 0,015/0,063 = 0,23$.

Очистка стальной подложки ионами меди весьма эффективна, поскольку она происходит при сравнительно низком давлении. Это позволяет достигать высоких скоростей распыления даже при небольшом ускоряющем напряжении на подложке. Эффективность очистки только ионами аргона намного ниже (рис. 78), несмотря на более высокую плотность тока. Это связано с тем, что с повышением давления скорость распыления материала подложки резко падает из-за увеличения числа частиц, возвращающихся на подложку.

Скорость распыления материала подложки зависит от рода газа, ускоряющего напряжения и давления, при котором идет очистка. Нами исследовано влияние этих факторов на скорость распыления тонколистовой стали толщиной 0,25 мм; в исследованиях применен метод планирования эксперимента (О. В. Лебединский, А. И. Кострицкий, С. А. Приббе). В качестве сред — наполнителей выбраны аргон и азот. Для выбора уровней

Таблица 41. Данные к определению скорости распыления стальной подложки

Факторы, определяющие скорость распыления	Код фактора	Значение фактора на уровне варьирования		Интервал варьирования
		-1	+1	
U , кВ	X_1	4	5	1,73
p , Па	X_2	2,53	4,26	

Таблица 42. Матрица планирования эксперимента и результаты опытов по распылению стали

Газ	X_1	X_2	j , мА/см ²	$y=U_p$, мкм/мин	k_p
Азот	—	—	0,64	0,012	0,31
	—	+	1,21	0,052	0,70
	+	—	1,07	0,080	1,21
	+	+	2,14	0,152	1,16
Аргон	—	—	1,50	0,155	1,74
	—	+	2,43	0,251	1,73
	+	—	2,43	0,260	1,74
	+	+	3,71	0,385	1,74

факторов, определяющих скорость распыления, использованы экспериментальные зависимости $j=f(p)$ при $U=4$ и 5 кВ. Программа эксперимента отражает данные табл. 41.

Анализ полученных данных (табл. 42) позволяет сделать следующие выводы. Газ сильно влияет на эффективность ионной очистки; скорость распыления; коэффициент распыления k_p в аргоне больше, чем в азоте. Значение k_p не зависит от ускоряющего напряжения в аргоне и давления во всем исследованном диапазоне их изменения; в азоте k_p увеличивается с возрастанием U . Регрессионный анализ полученных данных показал, что по степени влияния на скорость распыления факторы располагаются следующим образом: род газа, ускоряющее напряжение на подложке, давление в вакуумной камере. С учетом значимости коэффициентов регрессии уравнения регрессии соответственно для азота, аргона можно записать в виде

$$y = 0,074 + 0,042X_1 + 0,028X_2; \quad (66)$$

$$y = 0,264 + 0,060X_1 + 0,055X_2. \quad (67)$$

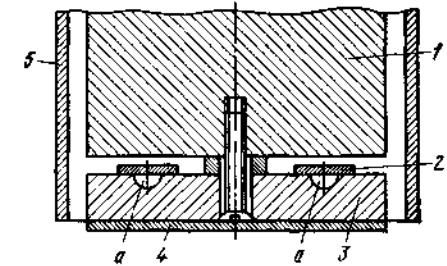
Проверка адекватности выбранной модели показала соответствие опытных и расчетных данных.

5. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЖИМЫ ОЧИСТКИ И ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЯ

Ионная бомбардировка подложки приводит к значительному поверхностному разогреву как на стадии очистки, так и на стадии осаждения. Объем подложки может сохранять относительно низкую температуру. Это имеет большое значение при нанесении покрытий на материалы, не допускающие перегрева. Непосредственное измерение температуры подложки при высоком напряжении представляет значительные трудности, поэтому в литературе имеются в основном теоретические расчеты тепловых эффектов. Так, расчет теплового потока на поверхности пленки меди и ниобия при термическом и ионном осаждении показал, что основной вклад

Рис 79 Схема устройства для исследования теплового режима конденсации при ионном осаждении

1 — держатель образца, 2 — металл-индикатор, 3 — подложка, 4 — покрытие, 5 — заземленный экран, а — углубление в подложке



(более 90 %) в нагрев подложки при скорости конденсации 6 мкм/мин и средней энергии ионов 60 эВ вносит ионная бомбардировка поверхности.

С. Комай и Р. Цурнока экспериментально установили зависимость температуры подложки от теплоты излучения испарителя, теплоты конденсации и ионной бомбардировки и показали, что при ионном осаждении меди и хрома со скоростью $0,13$ мкм/мин при средней энергии ионов $30-40$ эВ вклад ионной бомбардировки в общий нагрев составляет $44-56\%$. Теория и эксперимент показывают, что при больших скоростях конденсации температура подложки в основном определяется энергией, выделяемой за счет торможения ускоренных ионов.

Нами исследован температурный режим плоских стальных подложек различной толщины при ионной очистке и осаждении покрытий. Среднюю температуру подложек в экспериментах измеряли индикаторами температуры, в качестве которых были выбраны олово, свинец и алюминий. Тонкие пластинки этих металлов располагали на тыльной стороне подложки над углублениями (рис. 79). Бомбардировке подвергали только лицевую подложку, обращенную к испарителю. Переменными параметрами были удельная мощность тлеющего разряда и время обработки.

Все опыты по очистке проведены при давлении 2 Па; требуемую удельную мощность обеспечивали изменением ускоряющего напряжения. По окончании опытов подложки извлекали из камеры и определяли температурный диапазон подложки.

Границы диапазона устанавливали по температуре плавления индикаторов. Кроме температур плавления олова, свинца и алюминия, для контроля температурного режима очистки использовали температуру начала видимого излучения по цветовой шкале температур (450°C).

В табл. 43, 44 приведены результаты опытов по ионной очистке подложки с отношением площади разряда к объему подложки $S/V=10$ и $2,5$ см⁻¹ (толщина подложки соответственно 1 и 4 мм). Скорость разогрева подложек пропорциональна отношению S/V , что согласуется с данными Г. Уайта. Температурный режим конденсации иллюстрируют данные табл. 45, 46. Параметр S/V влияет на степень разогрева подложки в процессе конденсации (табл. 45). Перегрев подложки определяется и скоростью конденсации: для максимального снижения температуры необходимо проводить осаждение покрытий с максимально возможной скоростью конден-

Таблица 43. Температурный режим очистки стальной подложки при $S/V=10 \text{ см}^{-1}$

$N, \text{ Вт/см}^2$	Температура, °С, при продолжительности обработки, мин						
	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
10	<230		230—330			330—450	
15	230	230—330	330—450		450—660		

Примечание. При $N=5 \text{ Вт/см}^2$ при указанных значениях продолжительности обработки температура не превышает 230°C .

Таблица 44. Температурный режим очистки стальной подложки при $S/V=2,5 \text{ см}^{-1}$

$N, \text{ Вт/см}^2$	Температура, °С, при продолжительности обработки, мин											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	
10	<230		230—330				330—450					
15	230	230—330	330—450				450—660					

Примечание. При $N=5 \text{ Вт/см}^2$ при указанных значениях продолжительности обработки температура не превышает 230°C .

сации. В табл. 46 приведена зависимость температуры стальной подложки ($S/V=2,5 \text{ см}^{-1}$) от удельной мощности разряда.

Таким образом, наиболее существенно на температуру подложки в процессе ионного осаждения влияет удельная мощность тлеющего разряда N во время осаждения покрытия. Если для достижения определенных свойств покрытий необходима высокая удельная мощность разряда, а разогрев детали недопустим, то можно использовать принудительное охлаждение подложки.

Нами предложен метод снижения температуры подложки в процессе осаждения покрытий, не требующий конструктивного усложнения оборудования. Метод состоит в проведении процесса металлизации в плазме тлеющего разряда на стадии формирования начальных слоев покрытия и на конечном этапе. В процессе нанесения основной массы покрытия прекращаются разряд между подложкой и испарителем, а также процесс ионизации атомов металла и инертного газа, в результате чего исключается нагрев, обусловленный высокоэнергетическими частицами. Этот метод опробован при получении ионных покрытий из меди и феррохрома. Такой режим металлизации, обеспечивая снижение температуры де-

Таблица 45. Параметры осаждения медных конных покрытий на сталь

$S/V, \text{ см}^{-1}$	$v_k, \text{ мкм/мин}$	$t, ^\circ\text{C}$
10,0	1—12	330—660
	13—20	230—330
2,5	1—3	330—660
	4—16	230—330
	17—20	<230

Таблица 46. Средняя температура стальной подложки при различной удельной мощности разряда

Материал	$N, \text{ Вт/см}^2$	$t, ^\circ\text{C}$
Медь	0,2—1,0	<230
	1,4—4,2	230—330
Феррохром	5—20	330—360

тали в процессе осаждения покрытия, сохраняет все преимущества обычного процесса нанесения покрытий (надежную адгезию, высокие защитные и защитно-декоративные свойства и др.).

6. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИОННЫХ ПОКРЫТИЙ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Создано большое число установок, в которых реализованы различные варианты метода ионного осаждения.

Источники ионов можно объединить в следующие четыре группы.

1. Плазма самостоятельного тлеющего разряда между испарителем и подложкой.

2. Плазма несамостоятельного разряда, который можно создать при помощи дополнительных катодов, магнитного поля, высокочастотных электродов и др. С. Шиллер и В. Хайзинг применили плазмотрон, в котором (по сравнению с источниками первой группы) благодаря использованию скрещивающихся электрического и магнитного полей удалось более чем на порядок уменьшить давление в камере при увеличении плотности ионного тока в несколько раз.

3. Автономные ионные источники.

4. Источники пара, частично ионизирующие испаряемое вещество (электронно-лучевые и ионные пушки, планарный магнетрон с испарением из жидкой фазы).

В качестве испарителей в установках ионного осаждения можно использовать резистивный и электронно-лучевой испарители, а также химические источники паров.

По технологии ионное осаждение с использованием резистивно нагреваемых испарителей из тугоплавких материалов (вольфрама, молибдена, тантала и др.) не отличается от обычного термического напыления. После обработки вакуумной камеры инертным газом и ионной очистки подложки металл в испарителе нагревают до температуры плавления и испарения и проводят осаждение покрытия. Обязательный элемент технологического процесса — устройство для ионизации паров испаренного металла. Резистивный нагрев успешно применен при ионном осаждении раз-

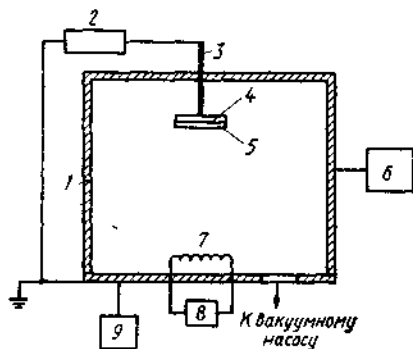


Рис 80. Принципиальная схема установки для ионного осаждения с резистивным испарителем:

1 — вакуумная камера; 2 — высоковольтный блок питания катода; 3 — катод; 4 — держатель подложки; 5 — подложка; 6 — система измерения и контроля давления в вакуумной системе; 7 — резистивный испаритель; 8 — блок питания испарителя; 9 — система контроля подачи аргона

личных металлов и сплавов с низкой и средней температурой плавления (работы Р. Карпентера, Д. Мэттокса, К. Шредера и Дж. Макдональда, Т. Спелвинза, Д. Тира, Дж. Халлинга и др.).

На рис. 80 приведена схема установки, использованной Т. Тиром и Дж. Халлингом при изучении процесса ионного осаждения. Для испарения металла использован резистивный испаритель (напряжение 12 В, сила тока 100 А). Система напуска аргона обеспечивала стабильную работу при давлении до 10^{-2} Па. Для создания аномального тлеющего разряда на подложку подавали отрицательный потенциал порядка 2—5 кВ. Время очистки подбирали экспериментально по уменьшению силы тока. По окончании процесса очистки силу тока испарителя увеличивали до достижения температуры испарения и проводили нанесение покрытия; в течение всего процесса осаждения между подложкой и испарителем поддерживали разряд.

Для получения пленки равномерной толщины заземленный экран должен быть расположен на таком расстоянии от образца, чтобы не возбуждалось электрическое поле. Экран является обязательной частью высоковольтного электродного устройства. Он предотвращает горение разряда в промежутке между электродом и диэлектриком и исключает возможность осаждения паров металла на поверхности диэлектрика, защищая его от пробоа. Схемы электрода с заземленным экраном приведены на рис. 81.

Общий недостаток наиболее часто применяемых конструкций электродов при ионном осаждении — контакт покрываемых деталей с высоковольтным электродом; в результате отдельные участки детали остаются без покрытия. Этот недостаток исключают ис-

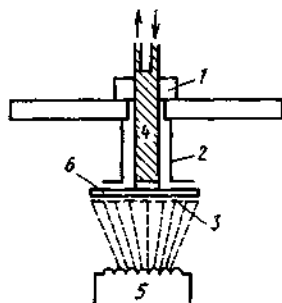


Рис. 81. Схема электрода с заземленным экраном:

1 — фторопластовое уплотнение; 2 — заземленный экран; 3 — сетка; 4 — катод; 5 — источник испарения; 6 — полимерная подложка на основании катода

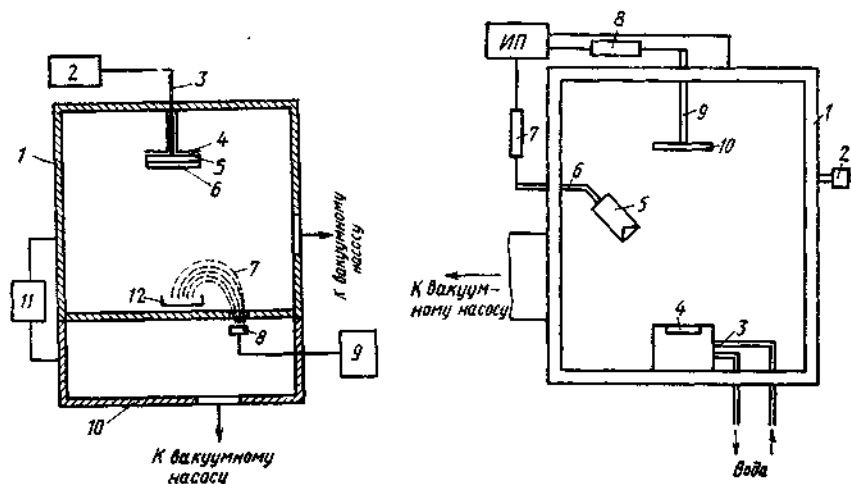


Рис. 82. Принципиальная схема установки для ионного осаждения с электронно-лучевым испарителем:

1 — вакуумная камера для напыления; 2 — высоковольтный блок питания катода; 3 — катод; 4 — заземленный экран; 5 — держатель подложки; 6 — подложка; 7 — электронный луч; 8 — электронно-лучевая пушка; 9 — блок питания пушки; 10 — вакуумная камера электронно-лучевой пушки; 11 — система измерения и контроля давления в вакуумной системе; 12 — тигель

Рис. 83. Принципиальная схема установки для ионного осаждения (электронно-лучевой испаритель с полым катодом):

1 — вакуумная камера; 2 — натекатель для напуска аргона; 3 — медный водоохлаждаемый тигель; 4 — испаряемый материал; 5 — полый катод; 6 и 9 — высоковольтные вводы соответственно пушки ($U=20$ кВ; $I=0,5$ А) и подложки ($U=5$ кВ; $I=0,2$ А); 7, 8 — регулировочные резисторы; 10 — подложка

пользованием устройств барабанного типа для перемещения деталей в процессе нанесения покрытий.

Резистивные испарители используют для получения тонких пленок; масса испаряемого вещества невелика. Для испарения больших масс вещества в течение длительного времени, а также тугоплавких материалов (сплавов, окислов, соединений типа карбидов, нитридов) обычно используют электронно-лучевые испарители. Непосредственное применение электронно-лучевых испарителей с накаливаемыми катодами в установках ионного осаждения невозможно, так как при рабочем вакууме в камере (0,1—6,0 Па) нити катода быстро выходят из строя. Проблему можно решить дифференциальной откачкой рабочего объема и испарительного блока, что заметно усложняет конструкцию установки. Чаще используют двухкамерную вакуумную емкость. Типичная конструкция установки такого типа показана на рис. 82. Отличительная деталь установки — переходная перегородка с небольшим отверстием (диаметр 3—8 мм). Установка подобного типа использована К. Уэном и Д. Чемберсом при нанесении ионных покрытий из серебра, кварца, коррозионно-стойкой стали, алюминия, сплава Fe—Cr—Al—Y. Ускоряющее напряжение на подслое 0,8—2,0 кВ; плотность тока 0,4—0,6 мА/см²; давление 0,13—4,0 Па. Ресурс

вольфрамового накаливаемого катода в этих условиях — 50 ч при мощности до 10 кВт.

С точки зрения технологии получения покрытий эффективно применение газоразрядных пушек с полым катодом. Преимуществом такого испарителя является способность работы при давлении тлеющего разряда, а также простота конструкции и изготовления. К недостаткам пушек с полым катодом можно отнести загрязнения подслоя материалом стенок катода из-за его распыления в процессе ионной бомбардировки. Для устранения этого недостатка катоды пушек такого типа целесообразно изготавливать из того же материала, что и покрытие. Работа пушек с полым катодом возможна как в высоковольтном, так и в дуговом режиме. На рис. 83 приведена принципиальная схема установки ионного осаждения с испарителем в виде пушки с полым катодом, работающей в высоковольтном режиме (Д. Чемберс). Катод пушки представляет собой полый цилиндр из коррозионно-стойкой стали с отверстиями на боковой поверхности. Размеры катода: длина 10,2 см; диаметр 5,08 см; диаметр отверстий 0,64 см. В процессе ионного осаждения давление в камере (0,13—6,6 Па) поддерживается контролируемым напуском аргона и непрерывной откачкой. На подложку подается отрицательный потенциал; анодом разряда и электронно-лучевой пушки является металлическое основание камеры. Режим работы катода зависит от его диаметра, давления, прозрачности боковой поверхности и диаметра выходного отверстия. Пушка такой конструкции работает при ускоряющем напряжении 17 кВ и силе тока 0,3 А; при этих параметрах режим работы наиболее стабильный. Конструкция аналогичного испарителя разработана нами для получения покрытий из меди и феррохрома методом ионного осаждения (см. гл. 9).

Использование дуговых пушек с полым катодом в установках ионного осаждения позволяет повысить степень ионизации паров металла в несколько раз по сравнению с ее значением для высоковольтных пушек. Это обусловлено тем, что максимальная ионизация пара электронами происходит при энер-

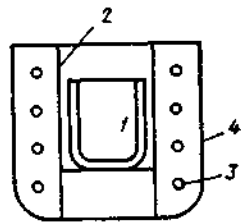


Рис. 84. Схема ионной пушки:
1 — тигель; 2 — тепловой экран; 3 — индукционная катушка; 4 — металлический экран

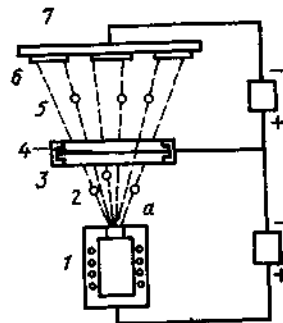


Рис. 85. Схема устройства для кластерного ионного осаждения:
1 — тигель; 2 — кластеры; 3 — фокусирующий элемент; 4 — нить накала; 5 — ионизированные кластеры; 6 — подложка; 7 — держатель подложки; а — отверстие диаметром 10—20 мкм

гии первичных электронов 50—150 эВ. Свойства покрытий при этом существенно не улучшаются, так как подводимая к подложке энергия в обоих случаях имеет один порядок. Повышение коэффициента ионизации существенно влияет на равномерность ионных покрытий на сложных деталях, так как осаждение ионов на подслое происходит по силовым линиям поля. В табл. 47 приведены основные параметры дуговых пушек и процесса ионного осаждения различных металлов.

Для одновременного испарения и ионизации материала можно использовать так называемые ионные пушки. При этом отпадает необходимость в использовании аргона или другого инертного газа, давление в вакуумной камере может быть ниже 10^{-4} Па. Конструктивно такой испаритель выполнен следующим образом (рис. 84). Внутри катушки, к которой подведено высокочастотное напряжение, находится индуктивно разогреваемый тигель (например, из графита, смеси VN и TiB_2). Между катушкой и тиглем установлен экран из окиси алюминия, который является «прозрачным» для высокой частоты, но уменьшает тепловые потери. Такой испаритель применен Дж. Уайтом и Дж. Мейлом при получении ионных покрытий из Al, Cu, Si, SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 и других материалов.

Заслуживает внимания так называемое кластерное ионное осаждение. Кластеры, состоящие из 100—1000 атомов, образуются в результате адиабатического расширения вещества, эжектируемого в вакуумированную камеру через небольшое отверстие в нагретом тигле. Затем кластеры ионизируются ионной бомбардировкой и ускоряются полем подложки. Таким образом получают частицы

Таблица 47. Основные параметры дуговых пушек и процесса ионного осаждения покрытий

Параметр	Значение параметра по данным		
	Дж. Морли, Х. Смита	С. Комай, Р. Цурнока	Г. Маха, П. Мелеода, Д. Вильямса
Давление, Па	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—
Мощность испарителя, кВт	12—14	6,5	3,0—7,5
Ускоряющее напряжение:			
на катоде пушки	60—95	50	30
на подложке	50—100	100—400	80
Сила тока пушки, А	150—250	130	100—240
Плотность ионного тока, mA/cm^2	2—8	0,3—1,7	120
Испаряемый материал	Медь, кварц	Золото, медь, хром	Серебро
Расстояние от испарителя до подложки, см	50	15	25
Скорость конденсации покрытия, мкм/мин	0,14—0,38	0,15—0,46	2—30

Примечание. Материал катода — тантал.

с малым отношением заряда к массе, что уменьшает накапливаемый на подложке заряд при осаждении толстых покрытий на диэлектриках. Сечение ионизации кластеров значительно больше сечения атомов, поэтому они легко ионизируются в разряде. Схема устройства приведена на рис. 85.

Применение отдельного источника ионов позволяет реализовать процесс ионного осаждения при давлении порядка 10^{-4} Па, что значительно уменьшает влияние примесных атомов на состав и свойства пленок. Кроме того, в данном случае можно легко регулировать содержание ионов в поступающем на подложку потоке нейтральных частиц и ионов, энергию ионов, а также скорость осаждения нейтральных частиц. Другими словами, с точки зрения управления процессом это наиболее совершенный способ.

Процесс ионного осаждения обычно проводят в атмосфере инертного газа. Заменяв инертный газ на активный, можно формировать покрытия из соединений (нитриды, карбиды, карбонитриды, окислы тугоплавких металлов и др.) и таким образом перейти к разновидностям метода ионного осаждения — реактивному ионному осаждению, активированному реактивному напылению (рассматриваются в специальной литературе).

Рассмотрим кратко основные области применения метода ионного осаждения и ионных покрытий. Несмотря на сравнительно небольшой срок с момента появления, метод широко применяют в различных отраслях науки и техники. Одно из первых применений метода ионного осаждения — покрытие активной зоны уранового реактора алюминием для защиты от коррозии (Р. Бленд). Это покрытие характеризуется низким сечением захвата нейтронов, высокой коррозионной стойкостью при повышенной влажности и температуре, по температурному коэффициенту расширения очень близко к урану. Такие же покрытия были успешно применены для увеличения срока службы реактора, работающего на топливных элементах из обогащенного урана; элементы подвергались термическим и механическим разрушениям при воздействии атмосферы (Д. Мэттокс; Р. Белл). Для защиты от высокотемпературной коррозии лопаток турбин было использовано покрытие из сплавов Fe—Cr—Al—Y толщиной 75—120 мкм.

Алюминиевые покрытия применены для защиты крепежных деталей из высокопрочной стали, титана и алюминиевых сплавов в условиях морской коррозии, подшипников из коррозионно-стойких сталей и других сплавов. Ионные покрытия из Al и Au используют для защитно-декоративной отделки мелких деталей часовых механизмов. Перспективны ионные покрытия для декоративной отделки пластмасс; они сохраняют свои высокие декоративные свойства в довольно жестких условиях (в камере солевого тумана при стендовых испытаниях). В ювелирной промышленности ионные покрытия используют для декоративной отделки драгоценных камней.

Представляет интерес сравнение метода ионного осаждения с другими процессами поверхностной обработки материалов, в част-

Таблица 48. Сравнение термического напыления и ионного осаждения покрытий в вакууме

Основные характеристики сравниваемых методов	Оценка в баллах метода			
	термического напыления с нагревом		ионного осаждения с нагревом	
	резистивным	электронным лучом	резистивным	электронным лучом
Свойства покрытий:				
степень чистоты	3,0	4,0	3,0	4,0
плотность	3,0	3,5	4,0	4,0
адгезия	3,0	3,0	5,0	5,0
однородность	3,5	3,5	5,0	5,0
возможность защиты сложных деталей	2,0	2,0	5,0	5,0
возможность получения покрытия из сплавов	1,0	3,0	1,0	3,0
Особенности технологии:				
размер подложки	5,0	5,0	4,5	4,5
держатель подложек	3,5	3,5	3,0	3,0
применение масок	5,0	5,0	4,0	4,5
скорость осаждения	4,0	5,0	4,5	3,5
движение, перемещение подложки	5,0	5,0	1,0	2,0
температура подложки	2,5	2,5	5,0	5,0
продолжительность цикла	3,5	3,5	5,0	5,0
Материал покрытия				
требуемые форма и вид	5,0	5,0	5,0	5,0
коэффициент использования материала	2,5	3,0	2,5	3,0
стоимость	5,0	5,0	5,0	5,0
Стоимость оборудования	5,0	3,0	4,0	3,0
Средний балл	3,7	3,8	3,9	4,1

ности с обычным методом испарения и конденсации в вакууме. Один из вариантов такого сравнения приведен в табл. 48. Сопоставляемыми характеристиками выбраны свойства получаемых покрытий, особенности технологии нанесения, материалы покрытий и стоимость оборудования. Оценка выполнена по пятибалльной системе, причем высший балл соответствует оптимальному значению анализируемого параметра. Анализ показывает, что наиболее простой и дешевый с точки зрения технологии — способ термического напыления с резистивным нагревом материала. Однако по свойствам покрытий неоспоримое преимущество имеет электронно-лучевое ионное осаждение, особенно по таким показателям, как адгезия, однородность и возможность получения покрытий из сплавов. Метод ионного осаждения в целом удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к современным технологическим процессам.

В работах [3, 21] проанализировано состояние разработок оборудования для ионного осаждения. За рубежом выпускают уни-

версальные и специализированные установки. В Советском Союзе успешно применяют установки типа «Булат», «Пуск», предназначенные для получения износостойких покрытий.

ГЛАВА 9

ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫЕ И МЕДНЫЕ ИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ

1. ТЕХНИКА ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЯ

Метод ионного осаждения применен в лаборатории ОТИПП для создания защитных покрытий из меди и железохромовых сплавов. Практически метод реализован на специально сконструированной установке (рис. 86). Конструкция установки и испарительного блока разработаны О. В. Лебединским при участии С. А. Приббе. В качестве источника испарения использована электронно-лучевая пушка с полым катодом, которая позволяет длительно испарять загруженное в водоохлаждаемый тигель вещество. Для фокусировки электронного луча и регулирования удельной мощности предназначена электромагнитная линза. Анодом пушки являются металлические стенки и основание камеры (положительный полюс источника питания пушки заземлен). Питание катода пушки осуществляется от высоковольтного выпрямителя, собранного по трехфазной мостовой схеме на тиратронах 1, через переменный R и постоянный R_{Б1} балластные резисторы. В качестве регулируемого балластного резистора использован мощный триод с воздушным

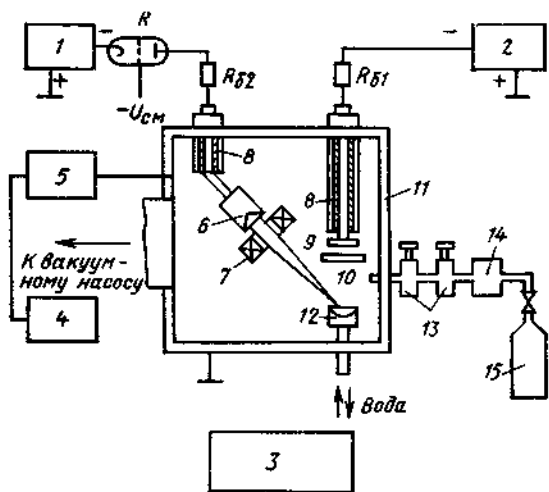


Рис. 86. Принципиальная схема лабораторной установки ионного осаждения: 1 и 2 — источники питания соответственно пушки и подложки, 3 — блок управления; 4 — форвакуумный насос, 5 — высоковакуумный агрегат, 6 — катод пушки; 7 — электромагнитная линза; 8 — экран, 9 — подложка, 10 — заслонка; 11 — вакуумная камера, 12 — водоохлаждаемый тигель; 13 — система подачи газа, 14 — балластная емкость, 15 — баллон с газом

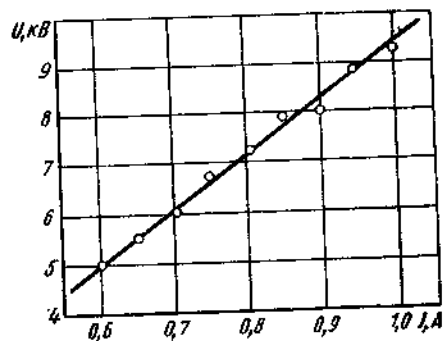


Рис. 87. Рабочий участок вольт-амперной характеристики пушки с полым катодом (давление 0,46 Па, среда — аргон)

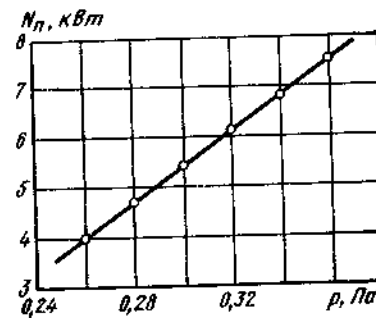


Рис. 88. Зависимость мощности пушки от давления (ускоряющее напряжение на катоде 10 кВ; среда — аргон)

охлаждением. Проводимость триода изменяют регулированием сеточного смещения или силы тока нити накала триода. Отрицательный потенциал на подложку 9, отделенную от тигля заслонкой 10, подается от однофазного выпрямителя (7 кВ; 0,2 А), собранного по мостовой схеме на тиратронах, через постоянный балластный резистор R_{Б2}.

Основная особенность установки — использование в качестве испарителя газоразрядной пушки, что позволяет длительно эксплуатировать катод при высоком давлении газа в процессе осаждения покрытий. Катод пушки представляет собой полый цилиндр из коррозионно-стойкой стали с отверстиями на боковой поверхности. Один из торцов катода закрыт диском, с помощью которого катод крепится к высоковольтному вводу. На другом конце катода закреплен фокусирующий электрод с отверстием для выхода электронного луча. При подаче ускоряющего напряжения на катод пушки и определенном давлении в вакуумной камере между катодом и анодом пушки возникает высоковольтный тлеющий разряд. Катодом служит заземленный тигель, в который помещен испаряемый материал. Полый катод эмитирует пучок электронов через выходное отверстие.

Таблица 49. Зависимость скорости испарения v_и различных материалов от мощности N_п пушки

N _п , кВт	v _и , г/мин	
	меди	феррохрома
6	10	6,5
7	20	13,0
9	30	20,0

Таблица 50. Зависимость скорости конденсации v_к покрытий от расстояния L между испарителем и подслоем (мощность 6,5 кВт; среда — аргон)

Материал покрытия	v _к , мкм/мин, при L, см			
	10	15	22,5	30
Медь	22	17	10	2,9
Феррохром	18	10	6	1,5

Этот процесс обусловлен: термоионной эмиссией с внутренней поверхности катода, который при ионной бомбардировке разогревается до высокой температуры; ионизацией газа внутри и вне полого катода; эмиссией вторичных электронов с внутренней поверхности катода в процессе ионной бомбардировки.

Рассмотрение рабочего участка вольт-амперной характеристики пушки при работе в аргоне в режиме с холодным катодом (рис. 87) показывает, что диапазон мощности пушки довольно высок (от 3 до 10 кВт).

Положение фокуса испускаемого пушкой электронного луча фиксировано для каждого значения ускоряющего напряжения и давления и зависит от формы фокусирующего электрода. Для расширения пределов регулирования режимов осаждения покрытий в конструкции испарителя применена электромагнитная фокусировка.

Мощность пушки регулируют изменением сопротивления балластного резистора во внешней цепи питания пушки (генераторный триод ГУ-21Б) или давления в вакуумной камере. Для сохранения постоянной мощности при увеличении давления необходимо уменьшать сопротивление балластного резистора.

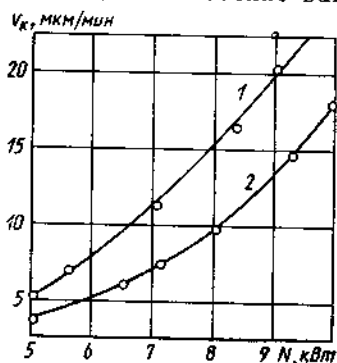
Наибольший практический интерес представляет работа пушки при максимально возможном ускоряющем напряжении на катоде. Зависимость $N_n = f(p)$ при $U = 10$ кВ приведена на рис. 88. При фиксированном значении U мощность пушки возрастает с ростом давления. Уменьшение U при фиксированной N_n смещает зависимость в область более высокого давления. Следует отметить, что рабочий диапазон пушки по давлению невелик; это определяет необходимость точного и плавного регулирования напуска газа в вакуумную камеру.

Основные параметры процессов получения данных покрытий из меди и железохромовых сплавов (табл. 49, 50, рис. 89) отражают возможность регулирования режимов осаждения ионных покрытий в широких пределах. При больших мощностях испарения пушка с полым катодом обеспечивает высокие скорости конденсации покрытий при больших расстояниях между испарителем и подложкой, что особенно важно при осаждении покрытий на крупногабаритные детали.

Общая схема нанесения покрытий с использованием описанной пушки:

- откачка вакуумной камеры до давления 1,5 мПа;
- промывка камеры аргоном;
- откачка камеры до высокого вакуума;

Рис. 89. Зависимость скорости конденсации медных (кривая 1) и железохромовых (кривая 2) покрытий от мощности пушки (расстояние от испарителя до подложки 22,5 см; среда — аргон)



включение питания подложки и увеличение давления в камере плавным напуском аргона;

очистка подложки ионной бомбардировкой в аргоне с контролем и измерением давления, ускоряющего напряжения на подслое и плотности ионного тока тлеющего разряда;

включение питания пушки; при этом возникает тлеющий разряд между катодом пушки и тиглем;

уменьшение давления в камере до момента появления электронного луча;

установление определенного режима работы пушки регулированием давления и проводимости балластного триода и переплавка загруженного в тигель материала;

включение питания электромагнитной линзы, фокусировка луча, открытие заслонки и осаждение покрытия (во время осаждения контролируют давление в вакуумной камере, ускоряющее напряжение на подложке, плотность ионного тока, мощность пушки и время осаждения).

2. АДГЕЗИЯ ПОКРЫТИЙ К СТАЛИ

Явления, происходящие на поверхности подложки и обуславливающие высокую адгезию ионных покрытий, в общем виде проанализированы в гл. 8. Ниже приведены результаты экспериментальных исследований особенностей формирования прочного адгезионного контакта при осаждении медных и железохромовых покрытий. В качестве подложек использованы стали 08кп и У10. Образцы перед помещением в вакуумную камеру не подвергали обработке. Этапу нанесения покрытий в камере предшествовала обработка образцов в тлеющем разряде; перед осаждением медных покрытий сталь обрабатывали ионами меди и аргона, перед осаждением железохромовых покрытий — только ионами аргона.

Исследована зависимость прочности сцепления от удельной мощности разряда на стадии очистки поверхности. Прочность сцепления медных покрытий измеряли методом нормального отрыва с использованием припоя ПОС 40; прочность припоя составляла 24,5 МПа. Очистку ионами аргона и меди проводили при давлении 0,5—0,8 Па, ускоряющем напряжении на подложке 1—3 кВ и плотности тока разряда 0,2—0,6 мА/см². Мощность испарителя подбирали так, чтобы исключить конденсацию меди на стадии очистки. По окончании очистки увеличивали мощность пушки и проводили осаждение покрытий толщиной 20 мкм в течение 1 мин при давлении 0,4 Па, ускоряющем напряжении на подслое 1 кВ и плотности тока 0,6 мА/см².

На рис. 90 приведена экспериментально полученная диаграмма $N-t$ для медных ионных покрытий с различной адгезией. Точки на кривой соответствуют адгезии прочности сцепления 20 МПа; в зоне I значение P меньше прочности припоя (происходит отрыв покрытия от основы), а в зоне II — больше (происходит разрыв пайки по припою). Анализ диаграммы показывает, что время

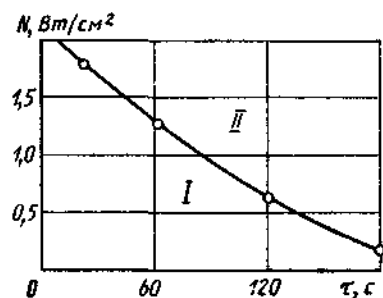


Рис. 90. Диаграмма N — τ для медных ионных покрытий на стали (зона I — $P < 20$ МПа; зона II — $P > 20$ МПа)

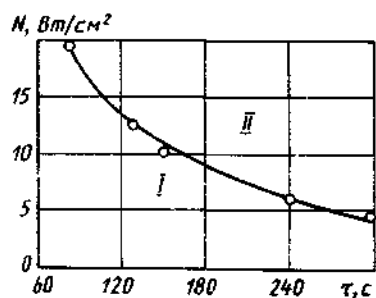


Рис. 91. Диаграмма N — τ для ионных железохромовых покрытий к стали (зоны I и II — соответственно неудовлетворительная и удовлетворительная адгезия)

очистки определяется удельной мощностью разряда. При $N = 1,8$ Вт/см² ($U = 3$ кВ; $j = 0,6$ мА/см²) для достижения предельной прочности сцепления, которую можно оценить данным методом, требуется обработка подслоя в течение 15 с. Увеличение N сдвигает кривую влево. При $N = 2$ Вт/см² возможно осаждение покрытия с отличной адгезией к подложке без ее предварительной очистки. Однако в этом случае ограничена скорость конденсации покрытия. Так, при $N = 2$ Вт/см² скорость конденсации не должна превышать 10 мкм/мин; при больших скоростях подложка не успевает очиститься, и адгезия уменьшается. Температура подложки не превышает 230 °С перед осаждением пленки и составляет 230—330 °С по окончании процесса нанесения покрытия. Для получения аналогичной адгезии методом обычного вакуумного напыления необходим предварительный подогрев подложки до температуры 460—480 °С (см. гл. 3).

Адгезия ионных железохромовых покрытий при различных соотношениях N и τ на стадии очистки исследована методом перегиба плоских образцов в тисках с радиусом закругления губок 2 мм. Критерием хорошей адгезии служило отсутствие отслаивания покрытия от основы при перегибе на 180 °С. В противном случае адгезию оценивали как неудовлетворительную. Схема опыта следующая: очистка стали ионами аргона при давлении 2,5—4,3 Па, ускоряющем напряжении 4—5 кВ и плотности тока 1,5—3,7 мА/см²; осаждение покрытия толщиной 20 мкм в течение 2 мин при давлении 0,67 Па, ускоряющем напряжении 4 кВ и плотности тока 1,5 мА/см². Результаты, аналогичные данным по меди, представлены на рис. 91. Для полученных экспериментальных точек была рассчитана толщина распыленного слоя стали с использованием методики, изложенной в гл. 8 (п. 3). Для получения надежного сцепления требуется распылить слой толщиной порядка 0,6 мкм.

Для количественной оценки адгезии ионных железохромовых покрытий применен метод штифтов [22], который заключается в на-

несении покрытия на торцы цилиндрических образцов, укрепленных в специальном приспособлении и шлифованных заподлицо с его плоскостью, и последующем отрыве штифта от приспособления. Адгезию оценивали методом нормального отрыва конусного штифта на разрывной машине. Собранный и отшлифованный штифт помещали в вакуумную камеру, где его обрабатывали в разряде в одном из режимов зоны II ($U = 5$ кВ; $j = 2$ мА/см²; $\tau = 3$ мин), а затем осаждали покрытие толщиной 200—250 мкм при ускоряющем напряжении 3—6 кВ со скоростью конденсации 15 мкм/мин. После нанесения покрытия выполняли отрыв штифта. Установлено, что во всем исследованном диапазоне удельной мощности разряда отрыв происходил внутри материала покрытий. Предел прочности конденсата при разрыве, Па:

$$\sigma = 4F/(\pi d^2), \quad (68)$$

где F — усилие отрыва, Н; d — диаметр штифта, м.

Полученные значения σ для железохромового конденсата (рис. 92) согласуются с данными по пределу прочности при разрыве для гальванического хрома. Прочность сцепления ионного покрытия из феррохрома со сталью 10 и У8А (У10) при изменении N от 3 Вт/см² ($U = 3$ кВ; $j = 1$ мА/см²) до 10,5 Вт/см² ($U = 6$ кВ; $j = 1,75$ мА/см²) превосходит предел прочности при разрыве материала покрытия.

Максимальная прочность сцепления для железохромовых ионных покрытий со сталью — не менее 485 МПа при $N = 10,5$ Вт/см². Для вакуумных хромовых покрытий прочность сцепления со сталью не превышает 200 МПа [22] при температуре подложки 600—700 °С. При нанесении покрытий железо—никель—хром на сталь обычным вакуумным напылением температура подложки также составляла 700—800 °С. При получении ионных покрытий температура подложки не превышает 450 °С.

Прочность сцепления медных ионных покрытий со сталью не удалось измерить методом штифтов; при всех исследованных значениях N происходит срез медного покрытия (рис. 92, кривая 2) при толщине покрытия 400—500 мкм. Измеренные значения P соответствуют пределу прочности медного конденсата при сдвиге, рассчитанные значения модуля сдвига хорошо соответствуют табличным данным. Прочность сцепления медных ионных покрытий со сталью при $N = 2...6$ Вт/см² превышает 100 МПа.

Таким образом, с использованием метода ионного осаждения

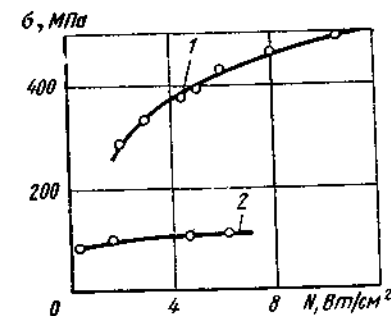


Таблица 51. Данные к расчету пористости медных ионных покрытий

Факторы, влияющие на пористость покрытий	Код фактора	Значение фактора на уровне варьирования		Интервал варьирования
		-1	+1	
j , мА/см ²	X_1	0,2	0,6	0,4
h , мкм	X_2	5	20	15
U , кВ	X_3	1	3	2

удалось получить качественные покрытия при довольно низких температурах конденсации без ухудшения адгезии по сравнению с достигаемой при обычном вакуумном напылении.

3. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА ПОРИСТОСТЬ ПОКРЫТИЙ

Пористость покрытий оценивали визуально подсчетом числа очагов коррозии после выдержки в 3 %-ном растворе NaCl в течение 3 сут. Эксперимент показал, что основными параметрами металлизации, определяющими свойства покрытий (пористость), являются толщина, ускоряющее напряжение на подложке и плотность ионного тока (А. И. Кострицкий, О. Б. Лебединский, С. А. Приббе, И. Л. Ройх). При исследовании пористости медных ионных покрытий применен метод плакирования эксперимента (табл. 51) с варьированием факторов на двух уровнях. Как и для вакуумных покрытий (см. гл. 3), моделью зависимости пористости от толщины выбрана степенная функция, от остальных факторов — показательная функция. Окончательно уравнение регрессии имеет вид

$$y = 1,2737 - 0,2046X_1 - 0,3434X_2 - 0,1137X_3 - 0,0664X_1X_2. \quad (69)$$

По степени уменьшения влияния на пористость медных ионных покрытий факторы располагаются следующим образом: толщина покрытий, плотность ионного тока, ускоряющее напряжение на подложке. На рис. 93 приведены расчетные кривые зависимости $n=f(h)$ и данные экспериментальной проверки (точки). Выбранная математическая модель соответствует реальной зависимости пористости от толщины. Уменьшение пористости ионных покрытий с ростом j и U связано с увеличением интенсивности ионной бомбардировки и ростом энергии ионов, что приводит к сильному поверхностному разогреву подложки и формирующегося покрытия. Такое воздействие на покрытие эквивалентно повышению температуры конденсации при получении обычных вакуумных покрытий, однако при ионном осаждении тепловые эффекты локализованы в приповерхностных слоях подложки. Увеличение j способствует формированию более плотной пленки и, следовательно, уменьшению пористости. Количество газа в пленке зависит от ускоряющего напряжения (Д. Мэттокс). При больших U количество инертного

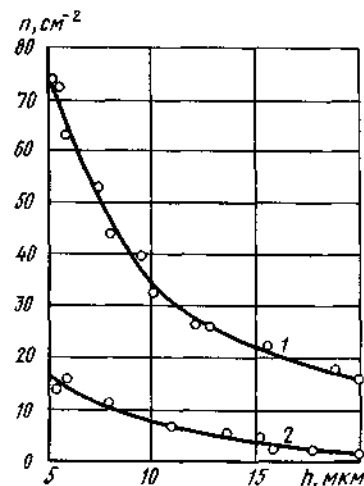


Рис. 93. Зависимость пористости медных ионных покрытий от их толщины при различных режимах осаждения: 1 — $U=1$ кВ, $j=0,2$ мА/см²; 2 — $U=3$ кВ, $j=0,6$ мА/см²

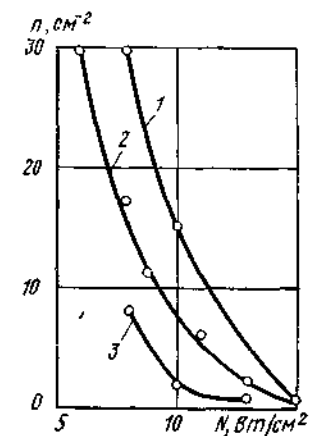


Рис. 94. Зависимость пористости ионных железохромовых покрытий различной толщины h от удельной мощности тлеющего разряда (среда — 3 %-ный NaCl): 1 — $h=3$ мкм; 2 — $h=10$ мкм; 3 — $h=16$ мкм

газа в покрытии уменьшается вследствие бомбардировки пленки ускоренными ионами. Это объясняет уменьшение пористости с ростом ускоряющего напряжения.

Уменьшение пористости ионных покрытий связано с уменьшением числа микрочастиц, попадающих на подложку в результате разбрызгивания испаряемого материала. В плазме тлеющего разряда микрочастицы получают отрицательный заряд и эффективно отталкиваются от отрицательно заряженной подложки

Сравнение пористости вакуумных (см. гл. 3) и ионных медных покрытий (см. рис. 93) показывает, что последние имеют существенно меньшую пористость при одинаковой толщине покрытий; температура подложки при этом не превышает 230 °С. Последнее обстоятельство имеет важное

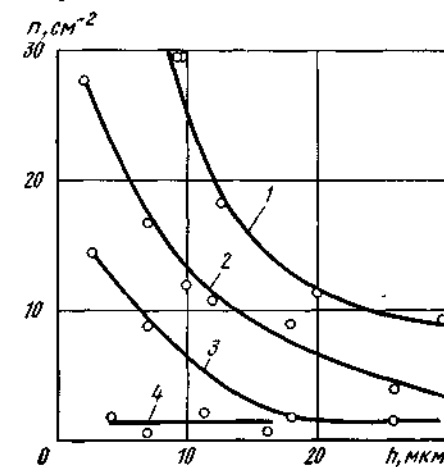


Рис. 95. Зависимость пористости ионных железохромовых покрытий от их толщины при различных режимах осаждения: 1 — испарение после нескольких догрузок; 2—4 — испарение исходного сплава; 1, 2 — $N=8$ Вт/см²; 3 — $N=10$ Вт/см²; 4 — $N=13...15$ Вт/см²

значение в случаях, когда материал покрытия имеет высокую стоимость и не допускается перегрев металлической подложки.

Результаты исследования пористости ионных железохромовых покрытий приведены на рис. 94 и 95. Пористость резко снижается с увеличением N от 6 до 15 Вт/см². Менее жесткие режимы осаждения ($N < 5$ Вт/см²) не позволяют получать качественные покрытия из-за плохой адгезии и высокой пористости (более 50 см⁻²).

Ход кривых $n=f(h)$ (рис. 95) характерен для зависимостей подобного типа, полученных для вакуумных покрытий из различных материалов [20, 22]. Число работающих пор с увеличением толщины покрытий уменьшается, причем при высоких N (рис. 95, кривая 4) возможно получение минимальной пористости при толщине покрытий всего 4—5 мкм. Уменьшение пористости при высоких N можно объяснить образованием переходной области переменного состава (см. гл. 8), в результате чего дно пор имеет состав, резко отличающийся от состава исходной подложки. Переходный слой, обогащенный хромом, препятствует диффузии атомов железа к границе раздела покрытие — подслой, а также предотвращает вероятность возникновения микрогальванопар железо — хром.

Род газа влияет на пористость покрытий из железохромовых сплавов. Образцы, полученные на воздухе и в азоте, показали низкую коррозионную стойкость покрытий в 3 %-ном NaCl. Так, при толщине 40—50 мкм покрытия, полученные в азоте при $N = 20$ Вт/см², имеют пористость 90—110 см⁻². Очаги коррозионного разрушения возникают через 1—2 ч после погружения в раствор, а через сутки поверхность образца покрывается сплошным слоем ржавчины. Низкая коррозионная стойкость таких образцов связана не только с большой пористостью покрытия, но и с разрушением самого покрытия, поскольку часть хрома связывается в нитриды хрома.

На пористость покрытий и соответственно их коррозионную стойкость влияет состав испаряемого сплава. Этот факт экспериментально проверен при испарении феррохрома с 72 % хрома. При испарении до 70—80 % исходной навески для пористости характерны зависимости, приведенные на рис. 94, и зависимости 2—4 на рис. 95. При осаждении покрытий после нескольких догрузок тигля свежим феррохромом пористость покрытий резко возрастает (рис. 95, кривая 1). Известно [27], что хром, содержащийся в покрытии, легко пассивируется и переносит это свойство на другие стали и сплавы, в которые он входит в качестве легирующего элемента. При достаточно высокой концентрации хрома в покрытии он способствует пассивации железа, входящего не только в состав покрытия, но и в материал подложки. Другими словами, высокое содержание хрома в покрытии способствует усилению анодной поляризации железа в порах покрытия. При испарении материала после нескольких догрузок содержание хрома в покрытии становится ниже уровня, обеспечивающего пассивацию материала покрытия. Это происходит вследствие обеднения расплава хромом по сравнению с исходным сплавом и связывания части хрома

в карбиды из-за накопления в тигле углерода. При этом меняются коррозионная стойкость покрытия и пористость. Из-за недостаточной анодной поляризации часть железа переходит из пассивного состояния в активное, определяя визуальное увеличение числа очагов поражения. Кроме того, непассивированное железо интенсивно корродирует, нарушая микрогеометрию поверхности и создавая участки с достаточно тонким покрытием. В отдельных местах возможно образование сквозных дефектов вплоть до основы; эти участки являются дополнительными источниками сквозных пор, которые при выдержке в растворе становятся очагами коррозионного поражения. Таким образом, многократная догрузка тигля приводит к изменению условий испарения и нарушению характера формирования покрытий.

Сравнение пористости вакуумных (см. гл. 4) и ионных железохромовых покрытий показывает, что ионные покрытия имеют в 1,8—2,0 раза меньшую пористость; это объясняется уменьшением шероховатости поверхности и формированием более совершенной структуры под действием интенсивной ионной бомбардировки.

4. ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В АТМОСФЕРЕ И В НЕКОТОРЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ

Основное назначение ионных медных и железохромовых покрытий — защита малолегированных сталей от коррозии в различных агрессивных средах. По данным ускоренных испытаний в камере тепла и влаги (температура 50 °С, влажность 100 %), во влажной атмосфере с примесью сернистого газа (0,1 % по объему, влажность 100 %), в 3 %-ном NaCl при полном погружении и в водных растворах солей некоторых неорганических кислот (время испытаний во всех средах 1000 ч) определено влияние параметров режима осаждения покрытий на их защитные свойства.

В камере тепла и влаги внешний вид образцов с покрытиями толщиной 5—50 мкм остается без изменений в течение всего срока испытаний. Стойкость покрытий практически не зависит от режима осаждения. Результаты весового контроля, внешнего осмотра образцов с последующей обработкой данных наблюдений показали, что покрытия относятся к совершенно стойким, индекс коррозионной стойкости 10. Незащищенная сталь У8 при тех же условиях испытаний интенсивно корродирует; массовый показатель скорости коррозии $k_m = 0,036$ г/(м²·ч), глубинный показатель коррозии $P = 0,042$ мм/год; балл коррозионной стойкости 4, индекс коррозионной стойкости 1; материал относится к малостойким. Таким образом, во влажной тропической атмосфере при наличии капельной конденсации ионные покрытия из железохромовых сплавов обеспечивают надежную защиту стали.

Катодный характер медных ионных покрытий в этих же условиях выражен более резко по сравнению с железохромовыми покрытиями. Очаги коррозии четко проявляются на поверхности уже через 24 ч после начала испытаний. Однако, несмотря на изме-

нения внешнего вида поверхности, гравиметрический анализ не показал изменения массы образцов из-за образования продуктов коррозии.

Ускоренные коррозионные испытания ионных покрытий в атмосфере с примесью SO_2 проведены только на железохромовых сплавах (медные покрытия имеют пониженную стойкость в этой среде). На внешний вид образцов, защитные и декоративные свойства влияет режим осаждения (табл. 52). На образцах, полученных при $N=5$ Вт/см², площадь пораженной поверхности увеличивается от 20 до 80 % с уменьшением толщины покрытий от 50 до 15 мкм за 1000 ч испытаний. С увеличением N площадь пораженной поверхности для всех образцов уменьшается.

Сравнение изменения во времени площади пораженной поверхности на образцах одинаковой толщины, полученных в различных режимах, показало, что основное изменение внешнего вида образцов при $N=5$ и 10 Вт/см² происходит в первые 10 сут после начала испытаний; при дальнейшей выдержке образцов в среде площадь пораженной поверхности меняется незначительно. Изменение внешнего вида образцов, полученных при $N=20$ Вт/см², происходит только через 10—12 сут. Покрытия толщиной 50 мкм, полученные в том же режиме, не изменяются в течение всего срока испытаний. Надежную защиту стали в данной среде обеспечивают покрытия толщиной 50 мкм, полученные при $N=5...10$ Вт/см², и покрытия толщиной 15—50 мкм, полученные при $N=20$ Вт/см² (см. табл. 52). С точки зрения декоративных свойств (оценивают индексом коррозионной стойкости) наилучшие характеристики имеют покрытия с $h > 15$ мкм (при $N=20$ Вт/см²) и $h > 50$ мкм (при $N=10$ Вт/см²). Сравнение с гальваническими трехслойными покрытиями медь — никель — хром (толщина 37—40 мкм) в тех же средах показывает, что ионные железохромовые ($N=20$ Вт/см²)

Таблица 52. Защитные свойства ионных железохромовых покрытий в атмосфере с примесью сернистого газа

N, Вт/см ²	Показатели коррозионной стойкости	Значения показателя при толщине покрытия, мкм				
		2	5	15	30	50
5	k_m^- , мг/(м ² ·ч)	62	46	36	26	4
	Балл	5	5	4	4	3
	Индекс	5	0	0	2	3
10	k_m^- , мг/(м ² ·ч)	57	38	21	9	1
	Балл	5	4	4	4	2
	Индекс	0	1	4	5	8
20	k_m^- , мг/(м ² ·ч)	43	24	2	1	<1
	Балл	5	4	2	2	1
	Индекс	1	2	7	9	10

и вакуумные хромовые [22] покрытия по защитным свойствам не уступают гальваническим. Особый интерес представляет сравнение данных по вакуумным и ионным покрытиям. При одинаковой толщине покрытий (начиная с $h=15$ мкм) индекс коррозионной стойкости ионных покрытий равен 7—8, в то время как для вакуумных покрытий — 5—7. При этом индекс коррозионной стойкости для ионных покрытий постоянен во времени, а для вакуумных — резко уменьшается через 5—7 сут, особенно для толстых покрытий. По-видимому, напряжения в покрытиях, определяющие защитные и защитно-декоративные свойства вакуумных покрытий [22], практически не влияют на коррозионную стойкость ионных железохромовых покрытий. Это дает возможность изменять толщину ионных покрытий в более широких пределах без ухудшения их свойств, что упрощает технологию металлизации различных деталей. Изменение толщины вакуумных хромовых покрытий в сторону увеличения или уменьшения от 15—18 мкм приводит к ухудшению защитных свойств покрытий, что создает дополнительные трудности при практической реализации метода.

Незащищенная сталь У8 во влажной атмосфере с примесью SO_2 имеет следующие показатели: $k_m^- = 0,155$ г/(м²·ч); $P = 0,180$ мм/год. Для массивного образца стали 12Х18Н9Т $k_m^- = 0,083...0,430$ г/(м²·ч). Из сравнения этого значения с приведенными в табл. 51 очевидно преимущество ионных покрытий. Это позволяет рекомендовать детали с ионным покрытием вместо деталей из коррозионно-стойкой стали.

В 3 %-ном NaCl минимальные потери массы имеют образцы с $h=10...40$ мкм, осажденные при $N=20$ Вт/см² (табл. 53). Снижение удельной мощности разряда требует применения более толстых покрытий для обеспечения надежной защиты стали. В целом удовлетворительные защитные и декоративные свойства имеют

Таблица 53. Защитные свойства ионных железохромовых покрытий в 3 %-ном NaCl

N, Вт/см ²	Показатели коррозионной стойкости	Значение показателя при толщине покрытия, мкм				
		2	5	10	20	40
5	k_m^- , мг/(м ² ·ч)	68	60	56	35	4
	Балл	5	5	5	4	3
	Индекс	1	1	2	5	5
10	k_m^- , мг/(м ² ·ч)	58	55	46	21	2
	Балл	5	5	5	4	2
	Индекс	2	3	4	7	8
20	k_m^- , мг/(м ² ·ч)	38	27	19	1	<1
	Балл	4	4	4	2	1
	Индекс	2	5	7	9	10

покрытия толщиной не менее 40 мкм (при $N=5$ Вт/см²), более 20 мкм (при $N=10$ Вт/см²) и более 10 мкм (при $N=20$ Вт/см²). При испытаниях как в промышленной атмосфере (см. табл. 51), так и в NaCl сравнение защитных свойств ионных и вакуумных покрытий показывает преимущества первых при $N=20$ Вт/см². На образцах, полученных при $N=5$ Вт/см², после окончания испытаний обнаружены небольшие вздутия и трещины независимо от толщины покрытий. В связи с этим указанный режим, вообще говоря, нельзя рекомендовать для получения покрытий, эксплуатация которых предполагается в хлорсодержащих средах. Исключения составляют покрытия, к защитным свойствам которых не предъявляются повышенных требований. При более высоких значениях N вспучивания и растрескивания покрытия не происходит.

Коррозионное поведение ионных железохромовых покрытий в водных растворах солей неорганических кислот исследовано следующим образом. Приготовлен концентрированный раствор следующего состава (в г): NaCl—178,5; N₂C₂H₃·3H₂O—140; CaCl₂·×2H₂O—6,35; MgCl₂·6H₂O—4,64; C₆H₁₂O₆—6,18; KCl—8,64; H₂O—1000. Одну часть этого раствора разводили в 34 частях воды; полученный рабочий раствор соответствует продуктам деятельности человеческого организма. Испытания в такой среде показали следующее. Незащищенная сталь интенсивно корродирует, через 7 сут поверхность полностью покрыта ржавчиной. Процесс коррозии равномерный, средняя скорость коррозии соответствует 62 мг/(м²·ч).

Характер коррозионного поведения металлизированной стали определяется наличием пор (табл. 54). Для пористых покрытий выявлено ускорение процесса электрохимической коррозии стали в порах по сравнению с незащищенной сталью. При наличии одиночных пор скорость коррозии резко возрастает и наблюдается сквозное поражение основы [$k_m=10,5$ г/(м²·ч)]. При равномерном распределении пор скорость коррозии уменьшается примерно в 3 раза [$k_m=3,04$ г/(м²·ч)]; сквозного поражения не отмечено. При отсутствии пор внешний вид образцов не меняется. Скорость коррозии самого материала покрытия зависит от удельной мощности

Таблица 54. Защитные свойства ионных железохромовых покрытий в водных растворах солей неорганических кислот

Исследуемый образец	k_m , мг/(м ² ·ч)	Балл и группа коррозионной стойкости образца
Беспористое покрытие. $N=20$ Вт/см ² $N=10$ Вт/см ²	6,4 14,5	3, весьма стойкий 4, стойкий
Пористые покрытия. равномерная пористость	3,040	3, малостойкий
одиночные поры	105000	10, нестойкий
Исходная сталь	68	5, пониженно стойкий

Таблица 55. Сравнительный анализ методов получения защитных покрытий из железохромовых сплавов

Сравниваемые показатели	Значения показателя при получении покрытий методом				Значения показателя для коррозионно-стойкой стали 12X18H9T
	вакуум-диффузионным (ФХ010)	вакуумного напыления		ионного осаждения (ФХ015)	
		хрома	стали 12X18H9T		
Относительная стоимость материала	0,047	1,000	0,110	0,047	0,110
Толщина покрытий, мкм	27	20	20	20	—
Скорость конденсации, мкм/мин	0,1—0,2	1—2	3—5	5—10	—
Температура подложки, °С	1200	600—700	650—700	400—450	—
Время коррозионных испытаний, ч	576	2160	2160	1000	576
Коррозионные потери, мг/(м ² ·ч)	9	1	1	1	3
Балл коррозионной стойкости	4	1	1	1	2
Группа коррозионной стойкости	Весьма стойкие	Совершенно стойкие			Стойкие

разряда (табл. 54). Надежную защиту обеспечивают покрытия толщиной более 15 мкм при $N=20$ Вт/см²; при этом скорость коррозии в 10 раз меньше, чем для незащищенной стали.

В заключение выполним сравнительный анализ свойств и технологических особенностей получения покрытий из железохромовых сплавов в вакууме (табл. 55). При оценке защитных свойств покрытий, получаемых различными способами вакуумной технологии, базовыми выбраны испытания в 3%-ном NaCl. Анализ приведенных в табл. 54 данных показывает, что покрытия, получаемые всеми тремя методами, обеспечивают надежную защиту стали; при этом наибольшей коррозионной стойкостью обладают вакуумные и ионные покрытия. Наиболее экономично использование ферросплавов в качестве исходного металлизатора (феррохрома ФХ010 и ФХ015). Высокое содержание хрома в сплаве (70—73%), благоприятные условия фракционирования и дистилляция феррохрома в вакууме позволяют получать покрытия, не уступающие по защитным свойствам коррозионно-стойким сталям.

В отношении технологии нанесения покрытия вакуумные методы имеют преимущества по сравнению с вакуум-диффузионным по производительности процесса и температуре осаждения покрытий. Однако преимущество вакуум-диффузионного метода — наличие в настоящее время большого ассортимента оборудования — определяет его широкое применение в промышленности.

5. КИСЛОСТОЙКОСТЬ ИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Выше неоднократно отмечено, что в некоторых случаях образцы низколегированных сталей с покрытиями из железохромовых сплавов превосходят по своим коррозионным свойствам образцы коррозионно-стойких сталей. Поскольку последние довольно широко применяются для изготовления различных узлов и деталей, работающих в контакте с кислотами [27], представляет интерес выяснить возможность замены хромоникелевых коррозионно-стойких сталей обычными сталями с соответствующими защитными покрытиями. Эта проверка выполнена на образцах ионных железохромовых покрытий, нанесенных на сталь У8. Образцы для исследования получали на установке, описанной в п. 1 данной главы. В качестве агрессивных сред выбраны водные растворы кислот H_2SO_4 и HNO_3 . Первая активно взаимодействует с железом и хромом, вторая — только с железом. Это позволило изучить коррозионное поведение покрытий в резко отличающихся условиях протекания коррозионного процесса. Стойкость покрытий оценивали по пятибалльной шкале коррозионной стойкости, принятой в СССР, США и ФРГ для кислотостойких сталей [27].

Как и в нейтральных средах, коррозионная стойкость в кислотах определяется в основном условиями нанесения и толщиной покрытий. Удельную мощность разряда N изменяли в пределах 5—20 Вт/см², толщину h — от 10 до 100 мкм. Данные коррозионных испытаний (табл. 56, 57) приведены для 5 %-ных водных растворов кислот; время испытаний 288 ч в HNO_3 и 96 ч в H_2SO_4 .

При наличии пор в покрытии под действием HNO_3 скорость коррозии возрастает по сравнению с ее значением для незащищенной стали. Коррозионное разрушение носит ярко выраженный очаговый характер. Наблюдаемое уменьшение площади S пораженной поверхности с ростом N для тонких покрытий ($h=5...20$ мкм) связано с уменьшением пористости. В растворе HNO_3 к стойким относятся покрытия с $h>20$ мкм при $N=20$ Вт/см² и с $h>30$ мкм

Таблица 56. Коррозионная стойкость ионных железохромовых покрытий в 5 %-ной HNO_3

N , Вт/см ²	Толщина покрытия, мкм	S , %	k_m^- , г/(м ² ·ч)	Балл. группа коррозионной стойкости
10	5	100	5,54—6,58	4, малостойкие
	10	100	5,54—5,58	4, малостойкие
	20	51	2,800	4, малостойкие
	30	4,2	0,230	2, стойкие
	40	1,5	0,085	1, весьма стойкие
20	5	47	2,600	3, пониженно стойкие
	10	32	1,750	3, пониженно стойкие
	20	9	0,500	2, стойкие
	30	3,6	0,200	2, стойкие
	40	1,3	0,073	1, весьма стойкие
10—20	>40	0	+0,002	1, весьма стойкие

при $N=10$ Вт/см². К весьма стойким относятся покрытия толщиной более 40 мкм; их внешний вид не изменяется в течение всего срока испытаний. Прирост массы образцов свидетельствует об образовании защитных пленок на поверхности покрытий.

Таблица 57. Коррозионная стойкость беспористых ионных железохромовых покрытий в 5 %-ной H_2SO_4

N , Вт/см ²	k_m^- , г/(м ² ·ч)	Балл. группа коррозионной стойкости
10	0,503	2, стойкие
20	0,189	2, стойкие

Увеличение концентрации HNO_3 до 56 % не влияет на коррозионную стойкость беспористого покрытия: для всех образцов отмечен прирост массы. При наличии пор скорость коррозии с ростом концентрации кислоты возрастает. Так, в 20 %-ной HNO_3 показатель $k_m^- = 43,7$ г/(м²·ч), и покрытия относятся к нестойким.

Совершенно иной характер коррозионного поведения наблюдается при испытаниях в H_2SO_4 . При наличии даже единичных пор происходит полное растворение покрытия толщиной до 40 мкм. Если незащищенная сталь корродирует в этой среде со скоростью $k_m^- = 5,13$ г/(м²·ч), то для пористых покрытий k_m^- составляет 188 и 290 г/(м²·ч) при концентрации кислоты соответственно 5 и 30 %. Контактное взаимодействие хрома с железом в растворах H_2SO_4 резко повышает скорость его растворения [27]. Аналогичный эффект обнаружен и в случае пористых покрытий: роль катализатора играет железо в порах покрытия. Для беспористых покрытий обнаружена определенная взаимосвязь коррозионных потерь с параметрами осаждения (см. табл. 57). По данным металлографических исследований (см. гл. 8) повышение N сопровождается переходом структуры от столбчатой к равномерной. Площадь активного растворения при этом уменьшается, что и приводит к уменьшению скорости коррозии покрытий.

Скорость коррозии оценивали по показаниям прибора Р-5035. Анализ проводили по значениям отношения k_m^-/k_b (k_b — переходный коэффициент, зависящий от свойств образцов и среды), поскольку значение k_b и площадь S пораженной поверхности точно определить довольно сложно. Установлено, что наиболее резко возрастает скорость коррозии на покрытиях малой толщины, причем с возрастанием N крутизна кривых $k_m^-/k_b = f(\tau)$ снижается. Например, для покрытий толщиной $h=8...15$ мкм при $N=15$ Вт/см² отношение k_m^-/k_b достигает 100—120 за 4 ч, тогда как при $N=5$ Вт/см² за то же время k_m^-/k_b составляет 500—600. Основное изменение скорости коррозии во времени наблюдается в первые 10—14 ч после начала испытаний; в дальнейшем отношение k_m^-/k_b стабилизируется. Если предположить, что изменение во времени указанного параметра связано с появлением новых очагов коррозионного разрушения, а его стабилизация свидетельствует об окончании этого процесса, то по известной площади S пораженной

поверхности (см. табл. 55) можно количественно оценить значения k_m^- для стали в порах покрытия в момент стабилизации k_m^-/k_b . Например, для покрытий толщиной 8; 15; 27 и 32 мкм значения k_m^- , определенные таким способом, соответственно равны 3,8; 2,2; 0,8 и 0,12 г/(м²·ч). Сравнив эти значения с данными табл. 55, можно отметить, что в момент стабилизации площади пораженной поверхности k_m^- больше значений, определенных по данным гравиметрического анализа. Это связано с тем, что, начиная с некоторого момента времени $14 \text{ ч} < \tau < 300 \text{ ч}$, коррозия стали в порах покрытия замедляется вследствие закупорки пор продуктами коррозии, затруднения доступа активного агента к корродирующей поверхности, снижения активности раствора

В водном растворе H₂SO₄ характер зависимости $k_m^-/k_b = f(\tau)$ несколько иной. На пористых образцах вне зависимости от режима осаждения и толщины покрытий скорость коррозии постоянно возрастает во времени. Это не позволяет оценить k_m^- по приведенной методике. С другой стороны, крутизна кривых $k_m^-/k_b = f(\tau)$ для покрытий, полученных при одинаковой удельной мощности разряда, снижается с увеличением толщины. Это свидетельствует об уменьшении скорости коррозии железа в порах покрытия. Однако, поскольку в данной среде корродируют и покрытие, и основа, оценить вклад каждого процесса в общие коррозионные потери невозможно. Для беспористых образцов различие в крутизне кривых $k_m^-/k_b = f(\tau)$ определяется значениями N . Уже через 8—10 ч после начала испытаний значения k_m^- , рассчитанные по кинетическим кривым, совпадают со значениями k_m^- , полученными гравиметрическим методом (см. табл. 57).

Таким образом, для защиты стали от коррозии в водных растворах кислот можно рекомендовать ионные железохромовые покрытия толщиной более 20 мкм, полученные при $N=20 \text{ Вт/см}^2$. Для эксплуатации в H₂SO₄ можно рекомендовать только беспористые покрытия толщиной более 40—45 мкм.

ГЛАВА 10

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОННЫХ ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

В разработке технологии процессов нанесения многокомпонентных вакуумных покрытий на базе комплексного изучения их свойств электрохимические методы анализа защитных свойств покрытий занимают особое место. Во-первых, отсутствие система-

тизированных данных о влиянии параметров осаждения на электрохимические и коррозионные характеристики затрудняет (а в ряде случаев делает невозможным) правильный выбор оптимального состава, толщины и параметров осаждения покрытий с требуемыми свойствами. Во-вторых, недостаток информации об основных параметрах процесса электрохимической коррозии сложных систем покрытие—подложка (стационарных электродных потенциалах плотности тока коррозии и тока обмена и др.) создает определенные сложности для теоретического анализа коррозионного поведения данных систем. В-третьих (и, на наш взгляд, это наиболее существенно), в настоящее время нет стройной количественной теории развития коррозионных процессов в системе покрытие—подложка. Существуют лишь приближенные методы сравнительного анализа защитных свойств покрытий (например, теория коррозионных элементов И. Л. Розенфельда). Они позволяют по сравнительно несложной методике оценить защитные свойства покрытий различной толщины, не раскрывая в полной мере механизма развития коррозионных процессов, в частности физико-химическую природу зарождения и развития коррозионного очага.

В настоящей главе на примере ионных железохромовых покрытий (в отдельных случаях приведены данные и для медных ионных покрытий) проанализированы особенности процесса электрохимической коррозии сложных электродов пористые покрытие—подложка и механизм развития процессов в пористых катодных покрытиях. Основной комплекс исследований выполнен в 3 %-ном NaCl, в водных растворах HNO₃, H₂SO₄ и солей неорганических кислот (см. гл. 9). Электродные потенциалы измеряли на рН-метре П-340 с точностью измерений $\pm 5 \text{ мВ}$. Потенциодинамические исследования выполнены на потенциостате П-5827 при скорости наложения потенциала 0,05 В/мин. Кинетику скорости коррозии изучали на приборе Р-5035.

1. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ПЛОТНОСТЬ ТОКА КОРРОЗИОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Наиболее характерные временные зависимости электродных потенциалов ионных железохромовых покрытий приведены на рис. 96. При изучении технологических параметров нанесения ионных покрытий (см. гл. 9) установлено, что на характер формирования покрытия влияет состояние исходного металлатора. В частности, предварительный переплав определяет степень чистоты конденсата и, как оказалось, электрохимические характеристики (рис. 96, кривые 1 и 2). Смещение потенциала в отрицательную область в первые 10—15 мин после начала испытаний (кривая 1) объясняется анодным растворением неактивированного железа. В дальнейшем потенциал стабилизируется. Различие установившихся значений E исходного и переплавленного феррохрома объясняется отсутствием поверхностных загрязнений после переплавки.

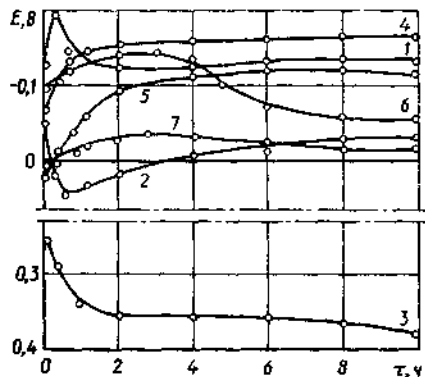


Рис. 96. Временная зависимость электродных потенциалов исходного (кривая 1) и переплавленного (кривая 2) феррохрома ФХ015, железохромового конденсата (кривая 3) и железохромовых покрытий (кривые 4—7) в 3 %-ном NaCl (кривые 4, 5, 6 и 7 соответствуют толщине покрытия $h=3; 10; 15$ и 25 мкм; $N=15$ Вт/см²)

Существенно более положительные значения E у конденсатов (кривая 3) определены повышением содержания хрома в конденсате по сравнению со значением в исходном металлургическом вследствие фракционирования (см. гл. 1) и рафинирования расплава при его испарении в вакууме. По электрохимическому поведению конденсат из феррохрома аналогичен массивному образцу хрома в этом же растворе [22].

Характер временной зависимости ионных железохромовых покрытий на стали в нейтральных средах (кривые 4—7) определяется режимом осаждения. При $N=10$ Вт/см² на тонких покрытиях отмечен резкий сдвиг потенциала в отрицательную область. Отсутствие стабилизации потенциала в течение 240—300 ч свидетельствует об интенсивном растворении стали в порах без заметной поляризации. В среднем диапазоне толщин (10—15 мкм) независимо от режима осаждения стабилизация потенциала отмечена через 2—6 ч после начала испытаний (кривые 5, 6). Наличие слабо выраженных максимумов на кривых $E=f(\tau)$ объясняется протеканием двух конкурирующих процессов: анодного растворения железа и закупорки пор продуктами коррозии. Преобладание второго процесса через 4—5 ч после начала испытаний приводит к смещению кривых в область положительных значений E .

Данные о временном изменении потенциалов медных ионных покрытий на стали (рис. 97) показывают, что только для беспористых покрытий значения E близки к таковым для медного конденсата. Как правило, кривые $E=f(\tau)$ для таких образцов смещаются в область положительных значений E и стабилизируются

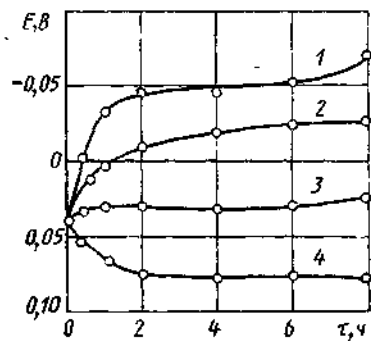
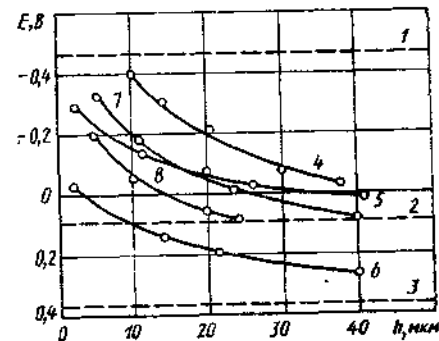


Рис. 97. Временная зависимость электродного потенциала медных ионных покрытий на стали в 3 %-ном NaCl ($N=1,8$ Вт/см²):

1, 2, 3 — соответственно $h=5, 10, 15$ мкм, 4 — медный конденсат и беспористые ($h>30$ мкм) покрытия

Рис. 98. Зависимость стационарного электродного потенциала стали У8 (кривая 1), медного (кривая 2) и железохромового (кривая 3) конденсата, железохромовых (кривые 4—6) и медных (кривые 7, 8) покрытий от их толщины через 24 ч после погружения в 3 %-ный NaCl (4 — $N=8$ Вт/см²; 5 — $N=10$ Вт/см²; 6 — $N=20$ Вт/см²; 7 — $N=0,6$ Вт/см²; 8 — $N=1,8$ Вт/см²)



на уровне от +0,05 до +0,07 В через 1,0—1,5 ч (например, кривая 4). Для тонких покрытий ($h<5$ мкм) отмечены резкий сдвиг потенциала в отрицательную область и его стабилизация на уровне от -0,20 до -0,22 В через 20—30 ч. Покрытия среднего диапазона толщин по значениям E располагаются между потенциалами конденсата и стали (-0,4 В) и характеризуются стабильными значениями в течение длительного времени (720—1000 ч).

Характер изменения E в водных растворах солей неорганических кислот (см. гл. 9) в 3 %-ном NaCl идентичный. В кислых средах на образцах малых толщин и в среднем диапазоне толщин также не обнаружены какие-либо аномальные отклонения зависимости $E=f(\tau)$. На малопористых образцах отмечаются отдельные всплески потенциала, появление которых носит случайный характер. Резкий сдвиг потенциалов в отрицательную область можно объяснить растрескиванием основы в порах покрытия с образованием чистой поверхности и интенсификацией процесса анодного растворения стали в порах. Случайный характер наблюдаемых явлений мы объясняем совместным действием ряда факторов на возможный процесс коррозионного растрескивания основы (напряженным состоянием основы, водородным охрупчиванием, размерами пор). Механизм такого процесса предложен в п. 4 настоящей главы.

При сравнительном анализе защитных свойств покрытий использован метод И. Л. Розенфельда. Построение коррозионных диаграмм выполнено с использованием зависимости стационарных потенциалов от толщины покрытия через 24 ч после начала испытаний (рис. 98). Сопоставление плотностей тока $j_{кз}$ коррозионных элементов ионных и обычных вакуумных покрытий (табл. 58) показывает, что ионные покрытия из железохромовых сплавов обладают наилучшими защитными свойствами: $j_{кз}$ не превышает 2—3 мкА/см² даже при $h=2...3$ мкм. Кроме толщины, на защитные свойства влияют и параметры режима осаждения. Нанесение покрытий при $N=10$ Вт/см² определяет преимущество ионных покрытий по сравнению с гальваническими, а при $N=20$ Вт/см² — по сравнению с вакуумными. Это подтверждает

Таблица 58. Плотность тока коррозионных элементов на поверхности стали с катодными покрытиями

h, мкм	Значения $i_{кз}$, мкА/см ² , для покрытий							
	ионных железохромовых, полученных при N Вт/см ²				медных ионных, полученных при N, Вт/см ²		вакуумных хромовых	гальванических хромовых
	8	10	15	20	0,6	1,8		
2	—	7,7	3,5	1,5	—	—	1,8	12,5
5	—	5,3	3,0	1,1	40,1	25,0	1,5	—
10	9,0	3,7	2,2	0,8	—	12,5	1,2	5,0
15	4,7	2,4	1,8	0,5	20,0	1,5	—	—
20	3,3	—	1,4	0,35	—	—	10,8	11,0
25	2,6	1,6	1,3	—	5,0	—	—	—
30	2,1	—	—	0,15	—	—	0,5	9,5

вывод, сделанный на основании результатов коррозионных испытаний покрытий в различных агрессивных средах (см. гл. 9).

Плотность тока коррозионных элементов на поверхности стали с медными ионными покрытиями больше, чем на стали с железохромовыми покрытиями. Аналогичное соотношение $i_{кз}$ отмечено и для гальванических покрытий из тех же металлов (И. Л. Розенфельд). Это свидетельствует о том, что для стальной подложки медное покрытие является более эффективным катодом и определяет более интенсивное растворение стали в порах на стадии чисто электрохимической коррозии.

Анализ изменения $i_{кз}$ в кислых средах показал, что максимальные значения этого параметра соответствуют 0,27—0,5 мкА/см² для покрытий толщиной 10—50 мкм (в HNO₃) и не превышают 2,7 мкА/см² в водных растворах H₂SO₄. Это обусловлено пассивирующим действием данных сред на систему. Определить влияние толщины на $i_{кз}$ не представляется возможным, поскольку для образцов с активно действующими очагами значения электродного потенциала образцов с покрытиями различной толщины близки (от —0,15 до —0,17 В). Для пассивированных образцов плотность тока коррозионных элементов не выходит за пределы погрешности измерения плотности тока пассивации ($i_{п} = 0,05...0,5$ мкА/см²).

2. ПОЛЯРИЗАЦИОННОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЕ ВО ВРЕМЕНИ

Второй экспрессный метод анализа коррозионных процессов вблизи потенциала коррозии — метод измерения поляризационного сопротивления. Скорость коррозии, г/(м²·ч)

$$k_m = 2k_b / (R_p S) = k_b / R_p; \quad (70)$$

здесь R_p — сопротивление, измеренное прибором Р-5035, Ом; S —

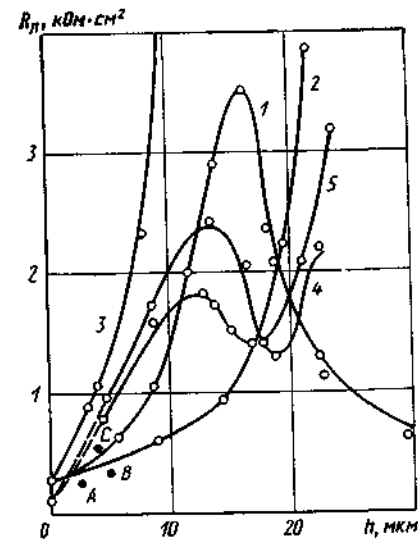


Рис. 99 Зависимость поляризационного сопротивления ионных медных покрытий на стали в 1,5%-ных водных растворах HNO₃ (кривые 1—3) и HCl (кривые 4, 5) от толщины покрытия ($\tau = 60$ мин)

1, 4 — $N = 0,1$ Вт/см², $v_k = 1$ мкм/мин, 2, 5 — $N = 1,5$ Вт/см², $v_k = 15,7$ мкм/мин, 3 — $N = 0,04$ Вт/см², $v_k = 0,1$ мкм/мин

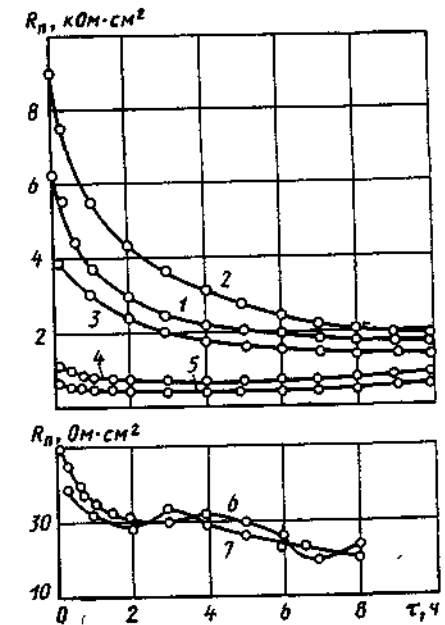


Рис. 100 Временная зависимость поляризационного сопротивления ионных железохромовых покрытий на стали в 5%-ном водном растворе HNO₃

1, 2 — $N = 10$ Вт/см², $v_k = 8$ мкм/мин (1 — $h = 18$ мкм, 2 — $h = 22$ мкм), 3 — $N = 20$ Вт/см², $v_k = 11$ мкм/мин, $h = 18$ мкм, 4, 5 — $N = 7$ Вт/см², $v_k = 5,8$ мкм/мин (4 — $h = 11$ мкм, 5 — $h = 16$ мкм), 6, 7 — $N = 5$ Вт/см², $v_k = 4$ мкм/мин (6 — $h = 1,4$ мкм, 7 — $h = 12$ мкм)

площадь образца, см²; R_p — поляризационное сопротивление, Ом·см².

Коэффициент k_b , как правило, неизвестен, его экспериментальное определение — довольно сложный и трудоемкий процесс. Однако для однотипных систем, какими являются, например, вакуумные покрытия различной пористости или сплавы на базе одного элемента (см. гл. 7), этот коэффициент можно считать постоянным. Абсолютные значения k_m обратно пропорциональны поляризационному сопротивлению, а изменения последнего однозначно характеризуют характер коррозионных процессов.

На основании результатов предварительных исследований и обобщения литературных данных можно сделать следующие предположения: из-за малых значений pH растворов (порядка 1—2) поляризационное сопротивление катодной реакции меньше его значения для анодного процесса; из-за достаточной электрической проводимости растворов кислот их омическое сопротивление ма-

ло по сравнению с сопротивлением анодной реакции. Таким образом, как и для сплавов на основе меди (см. гл. 7), измеренные и рассчитанные значения поляризационного сопротивления соответствуют сопротивлению анодной реакции. Из-за недостаточной проводимости 3 %-ного NaCl анализ изменения во времени сопротивления R_p железохромовых покрытий выполнить не удалось: реальные значения R_p больше предельных значений, которые можно измерить с помощью данного прибора.

Образцы медных и железохромовых ионных покрытий для проведения исследований получены с учетом основных рекомендаций по технологии нанесения, приведенных в гл. 9.

Для образцов медных покрытий установлено, что независимо от режима осаждения покрытий R_p увеличивается во времени приблизительно по линейному закону. Влияние толщины покрытий на поляризационное сопротивление отражает зависимость на рис. 99. Точки А, В, С соответствуют значениям R_p (в HCl) покрытий, полученных при $N=0,04$ Вт/см². При относительно невысокой мощности разряда и низких скоростях конденсации покрытия толщиной 14—17 мкм обеспечивают наилучшую защиту углеродистой стали (значения R_p максимальные, следовательно, скорость коррозии при этом минимальная).

Осаждение покрытий при интенсивной ионной бомбардировке с высокими скоростями конденсации приводит к формированию покрытий, для которых характерен монотонный или близкий к монотонному (кривые 2, 5) характер зависимости $R_p=f(h)$. Это можно объяснить совместным влиянием двух факторов (уменьшением пористости благодаря эффективной очистке подложки и снижению уровня напряжений), которые могут оказать определенное влияние на работу очагов коррозии (см. п. 4 данной главы).

Характер кривой 3 (рис. 99) и другие аналогичные зависимости, полученные на сериях образцов при минимально возможных значениях N и v_k , подтверждают формирование более равномерной структуры с максимальной сплошностью при низкой скорости конденсации [20, 22].

Увеличение скорости коррозии в диапазоне толщин 15—20 мкм можно также объяснить изменением напряженного состояния системы покрытие—подложка, а также характера пор (см. гл. 3). До $h=10...15$ мкм с ростом N скорость коррозии возрастает, а при больших толщинах — падает. Сложный характер зависимости $R_p=f(h)$ объясняется противоположным характером влияния N , h и v_k на структуру, пористость и стойкость покрытий. Разделить влияние каждого фактора не представляется возможным.

Используя результаты исследования коррозионного поведения систем вблизи потенциала коррозии (см. рис. 99), можно внести коррективы в технологические параметры осаждения покрытий. Режим по кривой 3 обеспечивает наилучшие свойства покрытия, но характеризуется очень низкой производительностью. Режимы получения покрытий по кривым 1, 4 можно рекомендовать при требуемой толщине до 12—15 мкм. Жесткие режимы осаждения

(кривые 2, 5) наиболее целесообразно использовать при получении толстых покрытий. Аналогичный характер зависимости $R_p=f(h)$ наблюдается и для обычных вакуумных покрытий. Различие заключается в том, что эквивалентом N в последнем случае является температура конденсации.

Изменение во времени R_p образцов железохромовых покрытий в растворе HNO₃ характеризуется следующими особенностями (рис. 100). Для всех образцов, имеющих даже единичные поры, характерно спадание R_p во времени по закону, близкому к $\exp(-\alpha t)$, где α — коэффициент. В начальные моменты времени на малопористых образцах (кривые 1, 2, 3) процесс электрохимической коррозии заторможен, однако, как только агрессивный агент достигает дна поры и начинается эффективная работа гальванопары покрытие — дно поры, R_p резко уменьшается. Для сильно пористых покрытий, полученных при низких N , отмечены довольно высокие значения скорости коррозии. Аналогичные закономерности выявлены и в растворе серной кислоты.

Данные по изучению R_p подтверждают ранее сделанные выводы (см. гл. 9) о влиянии режима осаждения на защитные свойства покрытий. При $N=5...7$ Вт/см² покрытия не обеспечивают достаточно эффективной защиты стального подслоя: в отдельных случаях происходит растрескивание и отслаивание покрытия от подслоя. Только при $N=15...20$ Вт/см² удается получить качественные покрытия с высокими защитными свойствами. Об этом свидетельствует характер кинетических кривых $k_m^-/k_b=f(\tau)$, полученных при испытаниях в обеих средах. Отличие выявлено только для абсолютных значений отношения k_m^-/k_b . Кроме того, в H₂SO₄ практически не наблюдается стабилизации потенциала и параметра k_m^-/k_b , что является качественным показателем более высокой коррозионной активности среды.

Сопоставление результатов измерения R_p с результатами гравиметрического анализа показало наличие определенной взаимосвязи между этими методами. При определенных допущениях (см. гл. 9, п. 5) возможен переход от относительных величин k_m^-/k_b к абсолютным значениям k_m^- . Преимущество метода измерения поляризационного сопротивления заключается в экспрессности построения кинетических кривых $k_m^- = f(\tau)$ при достаточно малом числе образцов. Прямые методы получения аналогичной информации (например, гравиметрический метод) чрезвычайно громоздки, трудоемки, требуют большого числа образцов.

Отмечена еще одна особенность изменения параметра k_m^-/k_b во времени. Для сильно пористых покрытий временной интервал нарастания k_m^-/k_b значительно меньше, чем для покрытий с одиночными порами. Это свидетельствует о том, что включение отдельных очагов коррозии в общую работу корродирующей системы происходит сразу после погружения образцов в раствор. Для малопористых образцов участок заметного изменения k_m^-/k_b растя-

нут, несмотря на существенно более низкие значения параметра. Указанное расхождение — качественный показатель влияния размеров пор и связанного с ним эффекта капиллярности на характер электродных процессов в системе дно поры—покрытие.

Идентичность кинетических кривых $k_m^-/k_a = f(\tau)$ для покрытий толщиной 20; 30; 50; 80 и 10 мкм подтверждает тот факт (см. гл. 9, п. 5), что, начиная с $h=20$ мкм (при $N=20$ Вт/см²), покрытия являются практически беспористыми. Дальнейшее увеличение толщины нецелесообразно.

3. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВНЕШНЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Применение потенциодинамических методов при анализе электрохимического поведения покрытий позволяет получить дополнительную информацию о механизме защиты основы, выяснить (в известной степени) особенности протекания электродных процессов на поверхности сложных систем пористое покрытие—подложка и получить информацию для построения теории развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий.

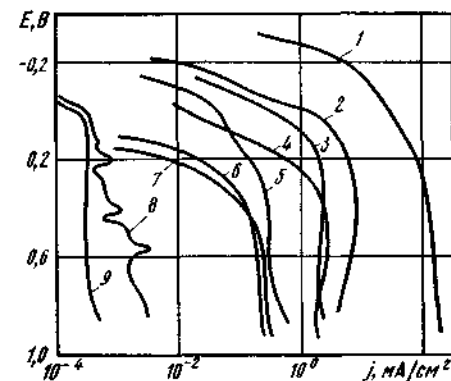
Потенциодинамические исследования выполнены на образцах железохромовых покрытий, осажденных на стали 08кп и 09Х15Н8Ю: холоднокатаной ($E_{ст} = -0,22$ В в 3%-ном NaCl) и отожженной ($E_{ст} = -0,345$ В в той же среде). Несмотря на существенные различия $E_{ст}$, анодные процессы на стали 08кп обеих модификаций идентичны: константа Тафеля для анодной реакции $\beta_a = 0,064 \dots 0,066$ В для холоднокатаной стали и $\beta_a = 0,072 \dots 0,077$ В для отожженной. Значения константы Тафеля для катодной реакции резко отличаются: для холоднокатаной стали $\beta_k = 0,22 \dots 0,30$ В, для отожженной $\beta_k = 0,85 \dots 0,90$ В. Это объясняется различием структуры и фазового состава поверхности металлургических модификаций. В обоих случаях коррозионный процесс идет с диффузионным контролем.

Отличительная особенность стали 09Х15Н8Ю — довольно широкий разброс значений $E_{ст}$ через 10 мин выдержки в растворе различных образцов. Для холоднокатаной стали 09Х15Н8Ю $E_{ст} = +0,03 \dots +0,17$ В, для отожженной — $E_{ст} = +0,02 \dots +0,2$ В. Однако, как показали потенциодинамические исследования, значения $E_{ст}$ соответствуют области пассивного состояния стали и для них характерны приблизительно одинаковые плотности тока пассивации (0,1—0,3 мкА/см²).

Нейтральные среды. Поведение железохромовых покрытий при внешней поляризации определяется в основном толщиной покрытия и режимом осаждения (рис. 101). Характерной особенностью является смещение потенциала коррозии в положительную область с увеличением h и N на стадии осаждения. Сравнение анодных поляризационных кривых для незащищенной стали (кривая 1) и стали с покрытиями (кривые 2—8) показывает, что даже самые тонкие покрытия более чем на порядок снижают скорость

Рис. 101 Анодные потенциодинамические поляризационные кривые стали 08кп (1), ионных железохромовых покрытий (2—8) и железохромового конденсата (9) в 3%-ном NaCl ($\tau=10$ мин):

1 — сталь 08кп; 2 — $h=13$ мкм, 3 — $h=19$ мкм, 4 — $h=13$ мкм, 5 — $h=25$ мкм, 6 — $h=18$ мкм; 7 — $h=25$ мкм, 8 — $h=35$ мкм, 9 — железохромовый конденсат; 2, 3, 5, 7 — $N=10$ Вт/см², 4, 6, 7 — $N=20$ Вт/см²



коррозии материала основы. Например, при потенциале $-0,1$ В плотность тока коррозии для стали незащищенной и стали с покрытиями толщиной 13 и 25 мкм ($N=10$ Вт/см²) соответственно равна 10; 80 и 10 мкА/см².

Образцы с ионными покрытиями толщиной более 35—40 мкм имеют очень высокие коррозионные характеристики (кривая 8). Во всем диапазоне потенциалов поляризации плотность тока на металлизированных образцах более чем на 4 порядка ниже, чем на защищенной стали. Малопористые и беспористые образцы ведут себя аналогично конденсатам из феррохрома (кривая 9). Характерная особенность поляризационных явлений на малопористых образцах — наличие пиков плотности тока (кривая 8). Это объясняется тем, что при достаточно большой длине канала поры поступающий электролит достигает дна поры не сразу, а через определенный промежуток времени. Пики на кривых анодной поляризации соответствуют, таким образом, началу работы гальванопары дно поры — покрытие. Малые размеры пор затрудняют отвод продуктов коррозии из зоны реакции и поступление новых порций агрессивного агента в зону реакции. Этим объясняется наличие обратного хода поляризационных кривых на отдельных участках. Пики на кривой соответствуют постепенному включению новых пор в работу гальванозащиты. Сравнение кривых 8 и 9 показывает, что, несмотря на довольно слабое различие показателей, малопористые покрытия ведут себя несколько иначе. С ростом потенциала поляризации происходит незначительный сдвиг в область высокой плотности тока: несмотря на существенное торможение анодного процесса, работа гальванопары дно поры — покрытие продолжается.

Кривая 8 иллюстрирует поведение отдельного образца стали с железохромовым покрытием. Аналогичный характер кривых отмечен и для других образцов, с той лишь разницей, что пики плотности тока регистрируются при других потенциалах и число пиков достигает 6—7 при потенциале погружения $\Phi_{погр} = +0,8$ В. Это свидетельствует о случайном характере появления одинаковых

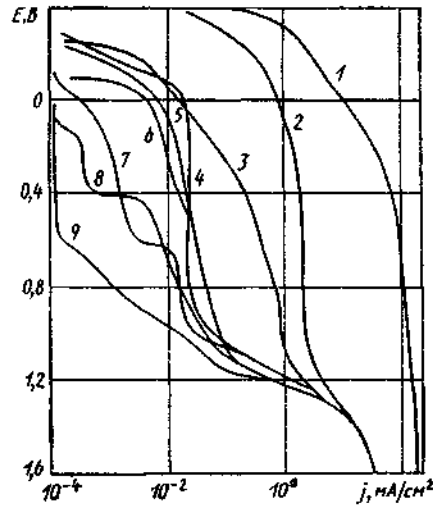


Рис. 102. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые стали 08кп (1) и ионных железохромовых покрытий (2—9) в 3%-ном NaCl ($\tau=72$ ч):

1 — сталь 08кп; 2 — $h=13$ мкм, 3 — $h=18$ мкм; 4 — $h=25$ мкм; 5 — $h=35-40$ мкм; 6 — $h=13$ мкм, 7 — $h=18$ мкм, 8 — $h=25$ мкм; 9 — $h=35-40$ мкм. 2—5 — $N=10$ Вт/см²; 6—9 — $N=20$ Вт/см²

очагов коррозии и обоснованности предположения о соответствии пиков плотности тока началу работы новых гальванопар.

Рассмотренные закономерности получены при наложении внешнего потенциала через 10 мин после погружения образцов в раствор. Определенные изменения при внешней поляризации отмечены на образцах после длительной выдержки в растворе (рис. 102). Выдержка образцов обеспечивает стабилизацию потенциалов и электродных процессов при потенциале коррозии, обуславливает работу значительного числа коррозионных элементов. Общей тенденцией является сдвиг E в отрицательную область как для незащищенной, так и для металлизированной стали. Из сравнения поляризационных кривых (см. рис. 101 и 102) видно, что выдержка образцов с покрытиями толщиной до 25 мкм приводит к снижению активности работы очагов коррозии: плотность тока поляризации через 72 ч уменьшается. Для малопористых образцов (рис. 101, кривая 8 и рис. 102, кривая 5) в результате выдержки число очагов коррозии увеличивается, что выражается в приближении поляризационных кривых к полученным

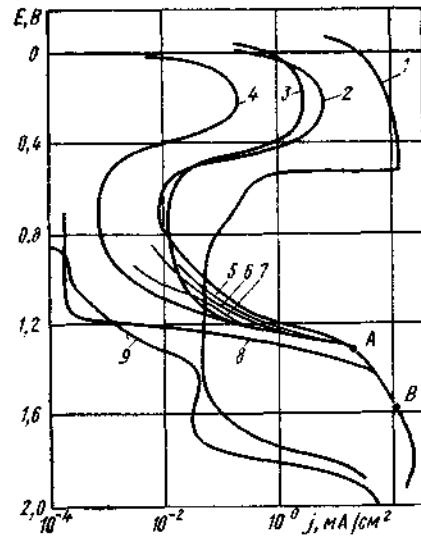


Рис. 103. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые стали 08кп (1), ионных железохромовых покрытий (2—8) и стали 09X15H8Ю (9) в 5%-ном водном растворе HNO₃ ($\tau=10$ мин):

1 — сталь 08кп; 2 — $h=18$ мкм, 3 — $h=30-32$ мкм; 4 — $h=50$ мкм, 5 — $h=25$ мкм; 6 — $h=13$ мкм; 7 — $h=13$ мкм, 8 — $h=45$ мкм; 9 — сталь 09X15H8Ю. 2—4, 6, 7 — покрытия на стали 08кп, 5, 8 — покрытия на стали 09X15H8Ю. 1—5, 7—9 — $N=20$ Вт/см², 6 — $N=10$ Вт/см²

для образцов с покрытиями меньшей толщины (рис. 102, кривые 4 и 5).

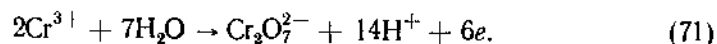
Для покрытий, осажденных при $N=20$ Вт/см² (рис. 102, кривые 6—8), также характерен сдвиг кривых в область малой плотности тока. При этом размеры пор для тонких покрытий не превышают 1,5—2,0 мкм. Выдержка образцов с толстыми покрытиями (более 35—40 мкм) не выявила различия в электрохимическом поведении образцов и конденсатов: в пределах погрешности измерений плотности тока для обеих систем в пассивном состоянии одинаковые. Наблюдаемые на кривых 7 и 8 резкие изменения плотности тока обусловлены активизацией электрохимических процессов на дне поры под действием внешней поляризации. Они также носят случайный характер, их положение на кривых не связано с особенностями электродных реакций.

Водные растворы кислот. Зависимости параметров электродных процессов от параметров осаждения, полученные в водных растворах кислот и в нейтральных растворах, в общем идентичны, но имеются некоторые различия (рис. 103). Сталь при наложении внешнего потенциала интенсивно корродирует; в начальные моменты поляризации плотность тока достигает сотен миллиампер на 1 см² (кривая 1). Начиная с потенциала порядка (0,50...0,52) В, поверхность пассивируется, область пассивности довольно широкая (до +1,5 В). Участок кривой при потенциале более +1,5 В соответствует реакции выделения кислорода [30].

Кривые 2—4, 6, 7 иллюстрируют влияние толщины покрытий на характер электродных процессов при внешней поляризации. При одинаковой предварительной выдержке образцов перед поляризацией исходное состояние образцов различное. Для тонких покрытий ($h=10...13$ мкм, кривые 6, 7) начальные значения E лежат в положительной области, в то время как для покрытий большей толщины (кривые 2—4) они приближаются к потенциалу стали. Сходный характер кривых 2—4 позволяет предположить, что на малопористых покрытиях коррозионные процессы протекают при активном участии очагов коррозионного разрушения стали в порах. Смещение кривых в область малой плотности тока с увеличением толщины вызвано уменьшением числа активных центров. Нечетко выраженный переход в пассивную область обусловлен тем, что одиночные поры в катодном покрытии вследствие малой площади и закупорки продуктами коррозии могут пассивироваться и до достижения потенциала чистого железа (кривая 1). Регистрируемое уменьшение плотности тока однозначно связано с уменьшением пористости. В то же время, при сходном характере электродных процессов в пассивной области плотность тока пассивации на поверхности железохромовых покрытий при наличии даже единичных пор всегда больше, чем на поверхности чистого конденсата. Кривая анодной поляризации конденсата примерно соответствует кривой 8.

Участки кривых в области потенциала от +0,9 до +1,4 В отражают явление перепассивации поверхности железохромового

покрытия. Потенциал перепассивации пористых покрытий соответствует +0,8...+0,9 В, беспористых покрытий и конденсата +1,1...+1,2 В. При этих потенциалах на поверхности конденсатов и покрытий образуются окислы хрома высшей валентности (Cr₂O₃), которые хорошо растворяются в водных растворах. Реакцию образования растворимых соединений хрома можно записать в виде



Обычно перепассивация происходит при потенциале порядка +1,2...+1,24 В [27]. Наблюдаемое смещение потенциала перепассивации в область отрицательных значений объясняется каталитическим влиянием железа и продуктов его коррозии на скорость растворения хрома [27] и его окислов. Начиная с потенциала +1,2...+1,25 В, все кривые сливаются. Можно предположить протекание реакции выделения кислорода при потенциалах положительнее 1,3 В, что соответствует поведению коррозионно-стойких сталей в водных растворах кислот [30].

В водных растворах H₂SO₄ и HNO₃ (концентрация 5 %) характеры процессов при анодной поляризации стали 08кп не различаются, причем в пределах погрешности измерений кривые совпадают. Потенциал пассивации приблизительно равен +0,52 В, потенциал выделения кислорода составляет +1,5...+1,55 В.

Закономерности поляризационных явлений на поверхности металлизированных образцов в водных растворах H₂SO₄ и HNO₃ идентичны. Смещение потенциала в область до +1,6...+2,2 В выявило наличие максимума на поляризационной кривой и ее обратный ход (рис. 104, а). В коррозионных исследованиях хромоникелевых сталей [26, 30] аналогичное явление получило название вторичной пассивности. Оно объясняется образованием на поверхности электрода соединений железа, ограниченно растворимых в водных растворах из-за преимущественного перехода в раствор ионов хрома. Торможение анодного процесса в условиях вторичной пассивации вызвано обогащением поверхности электрода атомами железа, склонного к пассивации в этих условиях. Отмечается [30], что с точки зрения торможения анодных процессов вторичная пассивация не имеет существенного значения, так как она неэффективна и соответствует области потенциалов, которые достигаются только при наложении внешнего поля.

В рассматриваемом случае установление явления вторичной пассивации на малопористых образцах и его отсутствия на беспористых образцах имеет важное значение. Во-первых, подтверждается вывод о влиянии пор на характер пассивного состояния металлизированной стали в области потенциалов от +0,3 до +0,9 В. Во-вторых, железо, находящееся в покрытии и улучшающее механические свойства конденсата по сравнению с чистым хромовым покрытием [22], не влияет на коррозионное поведение покрытия. Это также подтверждает целесообразность и экономи-

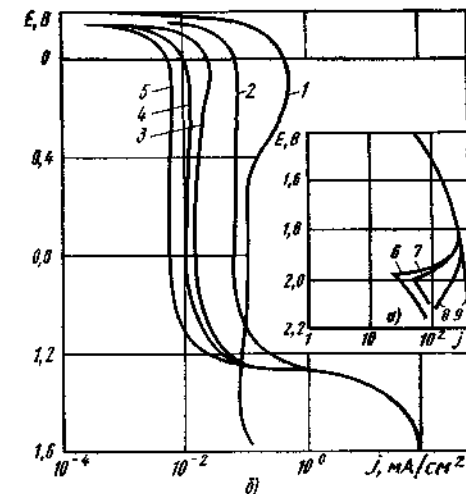


Рис. 104. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые стали 08кп (1) и пористых железохромовых покрытий (2—9) в 5%-ной HNO₃ (τ=72 ч; N=20 Вт/см²):

1 — сталь 08кп; 2 — h=13 мкм; 3 — h=18 мкм; 4 — h=32 мкм; 5 — h=50 мкм; 6 — h=10 мкм; 7 — h=13 мкм; 8 — h=18 мкм; 9 — h=28 50 мкм

ческую эффективность использования в качестве исходного металлурга феррохрома, а не чистого хрома.

Длительной выдержкой образцов в растворах кислот и последующей поляризацией после начального этапа, характеризующегося практически беспрепятственным анодным растворением железа в порах покрытий, для всех образцов выявлена (рис. 104, б) довольно значительная область пассивации, начало которой смещено на 0,45—0,50 В в отрицательную область по сравнению с ранее рассмотренным случаем (см. рис. 103). Это объясняется образованием обильных продуктов реакции и пассивацией участков анодного растворения. Переход в транспассивное состояние, определяемое образованием растворимых соединений хрома, происходит при потенциалах +1,2...+1,25 В. При этом для всех покрытий и конденсатов перепассивация происходит идентично вследствие уменьшения или даже отсутствия каталитического влияния железа при длительной выдержке образцов в растворе кислот. Второй отличительной особенностью является более четкая зависимость плотности тока в пассивном состоянии от толщины железохромовых покрытий: с увеличением h и уменьшением пористости j_{пас} снижается. Это свидетельствует об определяющем влиянии пористости на пассивацию. Для конденсатов плотность тока пассивации составляет 0,2—0,5 мкА/см².

При катодной поляризации в водном растворе H₂SO₄ выявлены области перехода к активному анодному растворению (так называемые анодные петли) вследствие восстановления поверхностных окисных пленок хрома и железа. Для водного раствора H₂SO₄ расширение области активного растворения связано, по-видимому, с более высокой активностью раствора. Переход железохромового конденсата в активную область при катодной поляризации происходит при потенциале от -0,38 до -0,41 В (5 %-ный рас-

твор H_2SO_4), что соответствует значениям стационарного потенциала хрома в данном растворе.

Результаты электрохимических исследований подтвердили данные коррозионных испытаний о катодном характере ионных покрытий в различных агрессивных средах и позволили выявить ряд закономерностей, обусловленных спецификой формирования покрытий.

4. МЕХАНИЗМ РАЗВИТИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОРАХ КАТОДНЫХ ВАКУУМНЫХ ПОКРЫТИИ НА СТАЛИ

Многочисленные экспериментальные данные коррозионного поведения катодных вакуумных покрытий из стали показывают, что одним из основных факторов, определяющих защитные свойства покрытий, является их пористость. В первом приближении интенсивность коррозии в порах определяется эффективностью работы катода. Такой подход применен при анализе свойств покрытий из меди (см. гл. 3 и 10), медно-цинковых (см. гл. 3) и железохромовых [24] сплавов, хромовых и некоторых других покрытий [22]. При продолжительности испытаний до 72 ч метод изменения плотности тока коррозионных элементов позволяет сравнивать различные покрытия на стальной подложке в предположении чисто электрохимического механизма коррозии. При длительных испытаниях (до 1000 ч [24]) часто наблюдают сквозное поражение основы при толстом покрытии, тогда как на тонких покрытиях коррозионное разрушение локализуется на границе покрытие—подложка.

В развитие теории И. Л. Розенфельда А. И. Кострицкий предложил несколько иной подход к рассмотрению коррозионных процессов в порах вакуумных и ионных катодных покрытий, основанный на следующих предпосылках: при идентичности очагов разрушения глубинные коррозионные процессы различаются; в покрытиях, полученных методом испарения и конденсации в вакууме, возникают значительные напряжения, причины появления и характер которых хорошо изучены. В литературе отсутствуют систематизированные данные о влиянии напряжений в вакуумных покрытиях на их защитные свойства, в частности на особенности коррозионных процессов в порах покрытия. Первые попытки в этом направлении были сделаны при исследовании вакуумных хромовых покрытий [22]. Однако основное внимание было уделено напряженному состоянию покрытий, а влияние подложки при этом не учитывали, поэтому основные выводы носят весьма приближенный характер.

Наличие значительных напряжений в вакуумных катодных покрытиях на стали положено нами в основу механизма коррозионных процессов, протекающих на дне пор. Для большей части покрытий толщиной более 10 мкм характерны напряжения сжатия; в тонких покрытиях ($h = 4 \dots 8$ мкм) преобладают напряжения рас-

тяжения. Напряжения в подложке по знаку противоположны напряжениям в покрытии, а их величина определяется механическими свойствами материалов покрытия и основы, технологическими параметрами нанесения покрытий и их толщиной. Напряженное состояние передается и дну поры. В агрессивной среде поры заполняются электролитом и начинается процесс коррозии, который можно рассматривать как частный случай коррозии под напряжением. Использование классических представлений о характере коррозионных процессов на поверхности деформированного металла, а также результатов исследований Л. Н. Петрова [15, 16] позволяет не только объяснить конечный результат наблюдаемых коррозионных разрушений стали в порах вакуумных покрытий, но и предложить новый механизм развития очага разрушения.

Электрохимические факторы. При относительно небольшой глубине пор (тонкие покрытия) катодом могут быть не только стенки канала поры, но и прилегающие участки поверхности покрытия. Сила коррозионного тока на дне поры в начальные моменты после погружения образцов в раствор

$$I = \Delta E_1 (p_a/S_a)^{-1}, \quad (72)$$

где ΔE_1 — ЭДС коррозионной гальванопары дно поры — покрытие; p_a/S_a — удельная поляризуемость анодного процесса (p_a — поляризационное сопротивление анодного процесса; S_a — площадь поверхности анода).

При выдержке образцов в растворе происходит необратимый сдвиг потенциала стали с покрытием в область отрицательных значений, что можно объяснить облегчением процесса анодного растворения на дне поры. Для тонких покрытий этот сдвиг связан и с увеличением числа очагов коррозии, т. е. площади анода, и снижением поляризуемости системы в целом (И. Л. Розенфельд) с приближением компромиссного потенциала к потенциалу анодной реакции.

Будем полагать, что P_a во времени не меняется или меняется очень медленно (по аналогии с теорией скачкообразного развития трещины [15, 16]), а потенциал катодного процесса в течение времени наблюдения не изменяется ($\varphi_k = \text{const}$). Тогда выражение (72) можно переписать в виде

$$I = [\Delta E_1(\tau)/p_a] S_a(\tau). \quad (73)$$

Учет временных зависимостей $\Delta E_1 = f(\tau)$ и $S_a = f(\tau)$ [3, 25], а также зависимости $E_{ct} = f(h)$ (см. рис. 98) показывает, что развитие глубинных коррозионных процессов резко тормозится с ростом толщины покрытия. Это соответствует результатам натуральных испытаний [24], но не объясняет появления глубоких и сквозных очагов поражения на толстых покрытиях, а также развития коррозионных процессов под покрытием.

Механические факторы. Коррозионное разрушение тонких покрытий, для которых характерны напряжения растяжения, определяется, в основном, электрохимическими процессами. Для по-

крытый средней и большой толщины, находящихся в состоянии сжатия, общую схему коррозии можно представить следующим образом.

На первом этапе действует механизм питтингообразования под действием разности потенциалов ΔE_2 (потенциалов покрытия и дна поры). Приближенно скорость продвижения питтинга

$$v_{\text{пит}} \approx \Delta E_2 / (\rho p_a), \quad (74)$$

где \mathcal{E} и ρ — электрохимический эквивалент и плотность железа.

По мере продвижения питтинга в напряженно-деформированных слоях его вершина становится концентратором напряжений, и возникает еще одна гальванопара, ЭДС которой определяется уровнем напряжений σ на данной глубине питтинга и деформационной поляризуемостью α , равной отрицательному сдвигу потенциала под действием единичной деформации. В момент начала действия второй гальванопары ее ЭДС можно записать как $\Delta E_3 = \sigma \alpha$, а общую скорость продвижения питтинга как

$$v_{\text{пит}} \approx (\Delta E_2 + \Delta E_3) \mathcal{E} / (\rho p_a), \quad (75)$$

поскольку обе гальванопары работают параллельно. Очевидно, что скорость роста питтинга с началом действия второй гальванопары несколько возрастает.

Если геометрические размеры поры обеспечивают относительно свободный отвод продуктов коррозии из зоны реакции, а диффузия кислорода к вершине питтинга затруднена, то дальнейшее чисто коррозионное продвижение очага будет сопровождаться увеличением напряжений в его вершине, обусловленным увеличением ΔE_3 . В результате возможен переход к процессу с частично водородной деполяризацией, вызванной подкислением среды в зоне реакции и ведущей к наводороживанию области в вершине питтинга и в непосредственной близости от нее. Если в этот момент в вершине питтинга или в другом дефектном участке возникает микронадрыв поверхности и обнажится чистый металл, то дальнейшее развитие очага может происходить двумя путями — непрерывным или скачкообразным продвижением трещины вглубь. Первому случаю соответствует относительно низкий уровень напряжений в покрытии, продвижение может либо вообще прекратиться, либо продолжаться вплоть до сквозного поражения основы. Разупрочняющее действие водорода способствует увеличению скорости продвижения.

Для реализации второго механизма необходимо определенное сочетание концентрации водорода и механических напряжений перед вершиной трещины, характеризуемых некоторым пороговым уровнем K_I . Скачкообразное увеличение трещины на длину $\Delta l_{\text{мех}}$ происходит в таком случае практически мгновенно ($\Delta t_{\text{ск}} \rightarrow 0$), возникает так называемая «свежеобразованная поверхность» (СОП) [15, 16], затем следует чисто коррозионное увеличение трещины на глубину

$$\Delta l_{\text{кор}} \approx \frac{\Delta E_4}{\rho p_{a1}} \int_0^{\tau} e^{-k_1 \tau} d\tau, \quad (76)$$

где p_{a1} — усредненное за время τ значение p_a для СОП; τ — время релаксации СОП (по данным Л. Н. Петрова $\tau = 60 \dots 90$ с для трещины в обычной стали); k_1 — коэффициент, определяющий кинетику формирования адсорбционных поверхностных пленок.

Величину ΔE_4 в выражении (76) определяют как максимальную разность потенциалов СОП — стенка трещины (для полного исключения работы покрытия как катода). Очевидно, что в нашем случае параметры, входящие в (76), имеют то же значение, что и при образовании СОП в обычном стальном образце без покрытия.

В общем случае значение ΔE_4 определяется действием трех гальванопар: $\Delta E_4' = \varphi_4 - \varphi_3$ (стенки трещины — СОП); $\Delta E_4'' = \varphi_2 - \varphi_3$ (поверхность питтинга — СОП) и $\Delta E_4''' = \varphi_1 - \varphi_3$ (покрытие — СОП). При этом максимальное значение равно наибольшему из трех приведенных. При малой глубине питтинга $\Delta E_4 \approx \Delta E_4''' \gg \Delta E_4'$. Если глубина питтинга в момент зарождения трещины довольно велика, то с известной степенью приближения характер коррозионного подрастания трещины определяются формулой (76), где $\Delta E_4 \approx \Delta E_4'$, а время релаксации СОП и кинетический параметр k_1 соответствуют случаю, рассмотренному для обычного коррозионного растрескивания.

Если $\Delta E_4 \approx \Delta E_4'''$ (зарождение трещины на малой глубине питтинга), то $\Delta l_{\text{кор}}$ на стадии отстоя трещины больше, чем при обычном растрескивании. Время релаксации существенно возрастает: до тех пор, пока активно действует гальванопара $\Delta E_4'''$ понятие «релаксация» в трактовке Л. Н. Петрова физического смысла не имеет. Маловероятно старение стенок канала поры в покрытии. Параметр k_1 можно условно принять одинаковым для обоих случаев развития процесса в поре. Однако это допущение весьма условно, поскольку вследствие интенсификации коррозионных процессов при работе гальванопары покрытие — СОП может измениться и характер формирования адсорбционных пленок. При скачкообразном развитии трещины в деформированной подложке в промежутке Δt между скачками одновременно с подрастанием трещины по чисто коррозионному механизму происходит увеличение концентрации водорода перед вершиной трещины от нулевого уровня до значения, определяемого активностью СОП. Если возобновятся условия первого скачка, то произойдет очередной скачок. В противном случае дальнейшее развитие трещины может происходить либо по механизму работы гальванопары $\Delta E_3 \approx \sigma \alpha$, либо по обычному механизму продвижения питтинга, но уже при разупрочняющем воздействии среды на металл. Конечным результатом является сквозное поражение основы.

Очевидно, что наибольшую опасность представляет скачкообразный процесс продвижения трещины. С несколько меньшей скоростью продвигается очаг при работе гальванопары Эванса ΔE_3 . Скорость минимальна (но значительно больше скорости коррозии незащищенного металла) при реализации обычного электрохимического механизма. Поскольку даже на одном образце поры имеют разные размеры и вероятность попадания дефекта в подложку в зону действия питтинга мала, очевиден случайный характер появления одиночных очагов сквозного поражения на образцах стали с катодными вакуумными покрытиями. Коррозия в порах катодного вакуумного покрытия с напряженно-деформированной подложкой развивается со значительно большими скоростями, чем коррозия напряженного металла без покрытия. Этим объясняется наличие очагов сквозного поражения на образцах стали с хромовыми, железохромовыми, медными и некоторыми другими вакуумными покрытиями. При этом эффективность (скорость) продвижения коррозионного очага в глубь подложки определяется не только свойствами материала подложки и СОП (при скачкообразном развитии трещины), но в значительно большей степени физико-химическими параметрами покрытия: стационарным потенциалом, адсорбционной способностью стенок поры и др.

Отметим еще один важный в практическом отношении момент. Общеизвестен факт более высокой стойкости вакуумных покрытий, осажденных на нагретую подложку. С одной стороны, это объясняется снижением пористости за счет обезгаживания поверхности подложки на стадии ее предварительной подготовки и формированием более совершенной структуры конденсата (см. гл. 3, 4, 9). С другой стороны, для покрытий, нанесенных на нагретую подложку, характерны более низкие напряжения, а при достаточно высоких температурах — минимальные напряжения. На таких образцах в принципе нет условий для реализации механохимического механизма развития локальной коррозии, что может определить более высокую стойкость покрытий. Вероятность реализации механохимического механизма разрушения стали в порах катодных покрытий также снижается, если после нанесения покрытия провести выравнивающий отжиг. Таким образом, если по технологическим соображениям нанесение покрытий на сталь при повышенных температурах невозможно или нежелательно, последующий выравнивающий отжиг может быть дополнительным средством повышения коррозионной стойкости покрытий и предотвращения возможного коррозионного растрескивания основы.

Роль водорода в процессе локальной коррозии. Поскольку нет принципиального отличия предложенного механизма развития очага в поре катодного покрытия от обычного коррозионного растрескивания, методика количественной оценки влияния водорода на процесс разуплотнения металла [15, 16] можно применить и в данном случае с учетом некоторых особенностей.

Будем исходить из того, что процесс на дне глубокой поры

протекает с частичной водородной деполяризацией и концентрация адсорбированного металлом водорода максимальна в непосредственной близости от вершины питтинга, развивающегося в поре покрытия. Количество Q_{H_2} водорода, поглощенного металлом в докритическом периоде, т. е. на стадии развития питтинга по чисто электрохимическому механизму, можно представить в виде

$$Q_{H_2} \approx \mathcal{E}_{H_2} K_{H_2} \kappa \Delta E \Phi(\tau) S_p' / p_a, \quad (77)$$

где \mathcal{E}_{H_2} — электрохимический эквивалент водорода; K_{H_2} — константа адсорбционно-абсорбционного равновесия; κ — коэффициент, определяющий долю водородной деполяризации в общем катодном процессе; $\Phi(\tau)$ — временная функция, учитывающая изменение p_a , S_p' и ΔE во времени; S_p' — площадь поверхности питтинга, располагающейся в зоне реакции.

Величина ΔE в пределе определяется разностью потенциалов дна поры и стенок канала. Со временем за счет поляризации разность потенциалов может уменьшаться.

Если предположить, что в докритический период развития питтинга ΔE и p_a меняются незначительно, а площадь питтинга возрастает по линейному закону (ниже доказана обоснованность этого допущения), выражение (77) можно преобразовать к виду

$$Q_{H_2} \approx \mathcal{E}_{H_2} K_{H_2} \kappa \Delta E l d^2 (1 + \gamma t) / (4 p_a); \quad (78)$$

здесь γ — коэффициент, учитывающий долю поверхности питтинга, участвующей в процессе водородной деполяризации ($\gamma < 1$).

Коэффициент γ связан определенным образом с κ и K_{H_2} , однако эта связь выражена неявно.

При однократном скачкообразном увеличении трещины на длину $\Delta l_{мех}$ вследствие единичной вспышки электрохимических процессов количество водорода, поступающего в металл,

$$Q_{H_2} = \mathcal{E}_{H_2} K_{H_2} \kappa 2 \Delta l_{мех} a E_{СОП}(\tau) / p_a, \quad (79)$$

где $2 \Delta l_{мех} a$ — площадь СОП трещины (a — ширина трещины); $E_{СОП}(\tau)$ — ЭДС гальванопары покрытие — СОП при релаксации СОП.

В отличие от обычного скачка трещины [15, 16], в данном случае количество водорода, поступающего в металл в результате единичного скачка, больше, поскольку определяется не только размерами трещины, но и $E_{СОП}$; значения последней на стадии активного влияния катодного покрытия существенно выше.

Если параметры деформированной подложки таковы, что в процессе развития локальной коррозии произойдет N_1 скачков, то можно использовать формулу для расчета усредненной интенсивности потока наводороживания, предложенную Л. Н. Петровым, с учетом выражения (79):

$$U_{H_2} = 2 N_1 \Delta l_{мех} a \kappa K_{H_2} \mathcal{E}_{H_2} E_{СОП}(\tau) / (\Delta \tau p_a S_k); \quad (80)$$

здесь S_k' — общая площадь катодных участков, на которых реализуется процесс водородной деполяризации, включающая кроме стенок пор «состарившиеся» стенки трещины; Δt — общее время увеличения трещины по скачкообразному механизму.

Поскольку на стадии скачкообразного развития трещины водород поступает в металл дискретно [15, 16], формула (80) описывает усредненную интенсивность потока наводороживания. Кроме того, по мере углубления очага U_{H_2} снижается; так как $E_{соп}$ определяется разностью потенциалов вершина трещины — стенка трещины, влияние покрытия сводится к нулю.

Электрохимическая гетерогенность в процессах локальной коррозии. Рассмотрим процесс коррозии в порах катодных вакуумных покрытий с несколько иных позиций. Общие положения теории локальных коррозионных процессов предусматривают совместное действие ряда факторов для реализации определенных видов коррозионного разрушения, т. е. определяют необходимые и достаточные условия зарождения и развития очага коррозионного поражения металла (питтинги, трещины, щели и др.). Одним из общих факторов, определяющих возможность протекания локальных коррозионных процессов, является электрохимическая гетерогенность поверхности. Не останавливаясь детально на практических методах исследования электрохимической гетерогенности (достаточно полную информацию по этому вопросу можно найти в работах А. В. Рябенкова, Н. Д. Томашова, Ф. Ф. Ажогина, И. Л. Розенфельда и др.), рассмотрим роль этого фактора в развитии коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий.

Электрохимическую гетерогенность в первом приближении следует рассматривать как статистическое распределение потенциалов анодных и катодных участков на поверхности образца, помещенного в электролит. Схематически это распределение показано на рис. 105 (сечение плоского образца). Поскольку размеры отдельных участков и их физико-химические характеристики в случае протекания электрохимических процессов меняются во времени, представленное на рис. 105 распределение потенциалов следует рассматривать как мгновенное. Уровень электрохимической гетерогенности можно определить как разность максимального и минимального значений потенциалов анодных и катодных участков на элементе поверхности ΔS (или на элементе Δx , см. рис. 105). Этот параметр корродирующей поверхности будем называть общим (фоновым) уровнем электрохимической гетерогенности $\Delta\phi_0$. Очевидно, что $\Delta\phi_0$ определяется соотношением площадей катодных и анодных участков, их физико-химическими свойствами и электрической проводимостью среды. Если в начальные моменты зарождения очага ЭДС гальванопары ΔE_2 [см. формулу (74)] не превышает $\Delta\phi_0$, т. е. не выполняются необходимые условия для зарождения питтинга, то коррозионный процесс не будет развиваться по механизму питтингообразования. В случае пори-

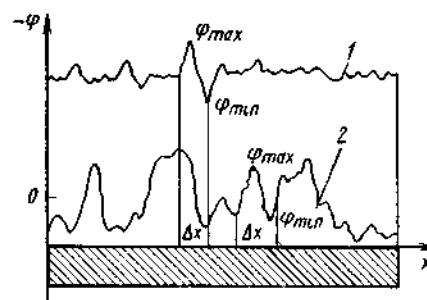


Рис. 105. Схема распределения потенциалов корродирующей поверхности (1 и 2 — соответственно низкий и высокий уровень электрохимической гетерогенности)

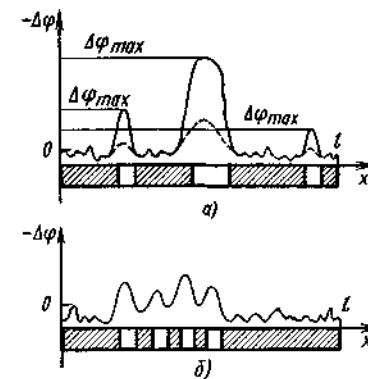


Рис. 106. Схема распределения потенциалов на поверхности катодного пористого покрытия на стали

стых катодных покрытий этот вариант реализуется в значительных по диаметру порах, как правило, на тонких покрытиях. В противном случае, когда $\Delta E_2 > \Delta\phi_0$, реализуются условия для зарождения питтинга, что подтверждают результаты коррозионных испытаний. Подобные условия характерны для пор в катодных покрытиях с малым параметром d/h (d — диаметр пор; h — толщина покрытия).

По мере углубления очага коррозии в деформированной подложке начинает функционировать гальванопара с $\Delta E_3 = \sigma a$, эффективность действия которой усиливается при определенных условиях работы гальванопары с ΔE_2 [см. формулу (75)]. По аналогии с изложенным выше можно считать, что развитие очага коррозии должно прекратиться на стадии развития питтинга, если $\Delta E_3 < \Delta\phi_0$ или $\Delta E_2 + \Delta E_3 < \Delta\phi_0$. Эти условия также реализуются в порах покрытий с достаточно малым параметром d/h , но при заметном влиянии деформированного состояния (узкие поры в покрытиях средней толщины). Известно, что по уровню гетерогенности отожженные стали превосходят закаленные. Этим объясняется повышенная стойкость первых к питтингообразованию и коррозионному растрескиванию. Таким образом, с позиций электрохимической гетерогенности, становится понятным снижение вероятности зарождения и развития коррозионного очага по механизму коррозионного растрескивания на отожженных образцах стали с катодным покрытием: уровень электрохимической гетерогенности повышается при отжиге металлизированных образцов. Одновременное уменьшение напряжений при отжиге и повышение фонового уровня электрохимической гетерогенности еще в большей степени снижают вероятность механохимического механизма коррозии в порах вакуумных покрытий.

Электрохимическая гетерогенность незащищенных материалов (в пределах 10—20 мВ) определяется в основном структурой, составом и размерами поверхностных анодных и катодных участков. Для поверхности катодного покрытия (повышенная чистота конденсата, минимальное содержание инородных включений и др.) электрохимическая гетерогенность определяется в основном кристаллографической ориентацией зерен и не превышает уровня электрохимической гетерогенности обычного металла ($5...10 \text{ мВ} \leq \Delta\phi_0 \leq 25...30 \text{ мВ}$). Наличие пор в катодном покрытии резко меняет электрическое поле в электролите вблизи пор (рис. 106). Вследствие активной работы гальванопары ΔE_2 в начальные моменты времени следует ожидать значительно большего значения $\Delta\phi_{\text{max}}$ по сравнению со средним уровнем электрохимической гетерогенности $\Delta\phi_0$. Значение $\Delta\phi_{\text{max}}$ определяется размерами пор и эффективностью работы гальванопары ΔE_2 :

$$\Delta\phi_{\text{max}} = f(d/h; \Delta E; \gamma), \quad (81)$$

где γ — электрическая проводимость среды.

Распределение потенциалов меняется во времени. Как правило, если не реализуются условия для начала работы другой гальванопары (например, ΔE_3), то $\Delta\phi_{\text{max}}$ со временем уменьшается (пунктир на рис. 106, а), что соответствует торможению коррозионных процессов. При достаточно больших расстояниях между порами (рис. 106, а) можно пренебречь их взаимным влиянием. Тогда значительное превышение $\Delta\phi_{\text{max}}$ (тождественно ΔE_2) над фоновым уровнем электрохимической гетерогенности является достоверным и необходимым условием возникновения и развития процессов локальной коррозии по механизму питтингообразования. На практике это соответствует коррозии малопористых покрытий (средний диапазон толщин).

Если на поверхности покрытия имеются области с достаточно высокой плотностью пор на единицу площади (рис. 106, б), то можно говорить о наложении полей, создаваемых близко расположенными очагами. В литературе нет рекомендаций по теоретическому анализу и практической проверке взаимного влияния пор в катодных покрытиях. Качественно можно предположить, что это влияние выражается в увеличении уровня электрохимической гетерогенности областей с высокой плотностью пор. Результатом является приближение ΔE_2 к $\Delta\phi_0'$ ($\Delta\phi_0'$ — уровень электрохимической гетерогенности областей с повышенной плотностью пор). В отдельных случаях, вероятность которых возрастает с увеличением пористости, реализуется соотношением $\Delta E_2 < \Delta\phi_0'$, и следовательно, не выполняется условие для развития коррозии по механизму питтингообразования. Таким образом, с позиций анализа электрохимической гетерогенности исследуемого образца можно сделать вывод о преобладании механизма обычной электрохимической коррозии в пористых катодных покрытиях.

Основные параметры процесса электрохимической коррозии сплавов медь—олово и их аналогов

Массовая доля олова, %	Константы Тафеля, В		Перенапряжение, В, при $j=10^{-2}$ мА/см ²		Плотность тока коррозии, мА/см ²
	β_a	β_k	η_a	η_k	
3 %-ный водный раствор NaCl Cu—Sn					
5,7	—	0,093	—	0,190	—
13,0	0,0403	0,0434	0,070	0,070	0,25
22,5	0,0375	0,197	0,055	0,52	0,58
26,8	0,025	0,198	0,035	0,52	8,90
34,5	0,142	0,142	0,48	0,69	0,20
39,0	0,333	0,833	0,630	0,735	0,74
46,0	0,833	0,152	0,760	0,790	0,037
50,0	0,078	2,5	0,475	0,840	0,30
55,5	0,139	0,625	0,325	—	0,083
63,0	0,312	0,139	0,360	0,405	0,09
76,0	0,139	0,125	0,155	0,690	0,096
86,0	0,25	0,074	0,135	0,020	2,56
Cu—Sn—Al					
15,8	0,042	0,296	0,110	0,355	0,32
24,0	0,0524	0,198	0,055	0,355	0,43
40,5	0,198	0,063	0,195	0,550	0,07
41,0	—	—	0,045	0,500	—
47,0	0,030	0,142	0,075	0,475	0,13
51,5	0,245	0,320	0,170	0,510	0,15
60,0	0,059	0,379	0,100	0,415	0,12
74,5	0,141	0,141	0,145	0,390	0,123
84,0	0,250	0,250	0,150	0,335	0,435
Cu—Sn—Ni					
21,8	0,046	0,144	0,090	0,520	0,0437
27,2	0,042	0,198	0,06	0,500	0,11
36,5	0,200	0,260	0,600	0,375	0,14
46,0	1,25	0,154	0,670	0,445	0,17
52,0	0,145	0,144	0,645	0,700	0,095
62,0	0,543	0,260	0,280	0,585	0,217
72,5	0,082	0,260	0,120	0,440	0,217
84,0	0,245	0,026	0,100	0,330	0,0556
5 %-ный водный раствор NaCl с добавлением 10 мл/л 30 %-ного водного раствора H ₂ O ₂ Cu—Sn					
3,8	0,025	—	0,015	—	15,6
11,7	0,083	0,069	0,100	0,060	2,62
23,0	0,028	0,083	0,040	0,110	0,86
36,2	0,114	0,114	0,580	0,240	0,63
39,2	0,052	0,029	0,670	0,240	0,13
45,6	0,139	0,056	0,065*1	0,110	0,89
49,5	0,125	0,114	0,060*1	0,230	0,40
56,5	0,139	0,139	0,090*1	0,300	0,242
63,5	0,114	0,074	0,250	0,200	0,52

Массовая доля олова, %	Константы Тафеля, В		Перенапряжение, В, при $j=10^{-2}$, мА/см ²		Плотность тока коррозии, мкА/см ²
	β_a	β_k	η_a	η_k	
76,0	0,114	0,139	0,400	0,155	1,60
80,5	0,114	0,250	0,250	0,375	0,544
Cu—Sn—Al					
9,9	0,156	0,027	0,010	0,115	13,70
17,0	0,093	0,208	0,080	0,185	2,9
25,0	0,125	0,208	0,110	0,260	5,7
33,6	0,100	0,040	0,240	0,020	2,78
39,0	0,416	0,114	0,270	0,260	0,36
43,0	0,208	1,25	0,450	0,530	0,38
47,0	0,312	1,25	0,375	0,470	0,87
50,0	0,058	0,250	0,130	0,500	0,82
60,5	—	0,114	0,540	0,220	0,40
74,0	0,104	0,139	0,010	0,260	37,60
79,5	0,037	0,071	0,060	0,200	0,35
Cu—Sn—Ni					
5,0	0,056	0,083	0,085	0,056	1,24
22,2	0,046	0,056	0,050	0,010	8,30
28,8	0,029	0,375	0,425	0,195	1,12
35,0	0,074	0,083	0,010	0,200	17,20
43,5	0,061	0,021	0,010	0,050	3,2
46,5	1,25	0,250	0,605	0,390	0,36
52,5	1,25	0,208	0,720	0,470	0,29
62,0	0,250	0,023	0,040	0,900	0,31
73,0	0,312	0,208	0,230	0,280	1,30
82,0	0,147	0,083	0,290	0,260	0,83
1,5 %-ный водный раствор HNO ₃ Cu—Sn					
5,7	0,037	0,143	0,005	0,050	22,0
13,0	0,044	0,024	0,038	0,185	0,39
22,5	0,142	0,097	0,065	0,195	2,0
26,8	0,052	0,204	0,135	0,375	0,32
34,5	0,083	—	0,135	—	0,27
39,0	0,083	—	0,125*1	—	—
46,0	0,260	0,198	0,225*1	0,355	0,30
50,0	0,164	0,202	0,200*1	0,330	0,197
55,5	0,052	0,082	0,080	0,275	0,30
63,0	0,067	0,037	0,050	0,063	1,54
76,0	0,050	0,066	0,005	0,135*2	34,2
86,0	0,012	0,065	0,025	0,115	35,0
Cu—Sn—Al					
15,8	0,039	0,098	0,080	0,030	0,19
24,0	0,035	0,113	0,025	0,075	17,2
40,5	0,042	0,312	0,075	0,360	0,41
41,0	0,116	0,051	0,180	0,030	1,85
47,0	0,083	—	0,180	—	0,38
61,5	0,087	0,060	0,090	0,070	1,50
60,0	0,064	0,062	—	0,055	14,00

Массовая доля олова, %	Константы Тафеля, В		Перенапряжение, В, при $j=10^{-2}$, мА/см ²		Плотность тока коррозии, мкА/см ²
	β_a	β_k	η_a	η_k	
74,5	0,059	0,040	—	—	54,00
84,0	0,070	0,061	—	—	190,00
Cu—Sn—Ni					
27,2	0,057	0,625	—	0,140	34,80
36,5	0,084	—	0,340	—	0,79
46,0	0,128	0,055	0,485	0,015	3,57
47,2	0,158	0,090	0,060	0,035	6,15
52,0	0,595	0,140	0,050	0,360	0,35
62,0	0,050	0,083	0,060	0,130	0,66
72,5	0,040	0,073	0,050	0,125	1,77
84,0	0,084	0,045	0,045	0,083	2,90
1,5 %-ный водный раствор H ₂ SO ₄					
5,7	0,032	0,162	0,015	0,010	29,0
13,0	0,035	0,139	0,025	0,010	6,12
22,5	0,035	0,313	0,030	0,160	3,29
26,8	0,035	0,132	0,040	0,255	1,82
34,5	0,036	0,114	0,070	0,290	0,76
39,0	0,034	0,052	0,070	0,330	1,36
46,0	0,034	0,051	0,045	0,240	1,98
50,0	0,040	0,139	0,070	0,380	0,22
55,5	0,208	0,250	0,140	0,200	2,90
63,0	0,062	0,156	0,010	0,150	10,50
76,0	0,033	—	0,010	—	52,00
86,0	0,029	0,125	0,005	0,005	20,30
Cu—Sn—Al					
15,8	0,042	0,179	0,035	0,015	3,08
24,0	0,053	0,147	0,010	0,020	16,10
40,5	0,208	0,250	0,200*1	0,400	0,31
41,0	0,100	0,208	0,020	0,060	26,90
47,0	0,031	0,167	0,010	0,010	19,50
51,5	0,046	0,076	0,010	0,010	12,50
60,0	0,050	1,25	0,010	0,010	46,00
74,5	0,051	0,227	0,010	0,010	139,50
84,0	0,046	—	0,005	0,005	192,0
Cu—Sn—Ni					
27,2	0,045	0,167	0,010	0,035	32,50
36,5	0,055	0,083	0,010	0,015	9,20
46,0	0,147	0,250	0,010	0,040	32,20
47,2	0,313	0,100	0,010	0,010	31,60
52,0	0,032	0,114	0,015	0,340	1,04
62,0	0,057	0,100	0,050	0,030	9,30
72,5	0,061	0,072	0,010	0,025	10,00
84,0	0,060	0,147	0,010	0,010	183,00
Водный раствор NaOH (0,1 моль/л) Cu—Sn					
3,8	0,081	0,089	0,080	0,060	2,66

Массовая доля олова, %	Константы Тафеля, В		Перенапряжение, В, при $j=10^{-2}$, мА/см ²		Плотность тока коррозии, мкА/см ²
	β_a	β_k	η_a	η_k	
11,7	0,113	0,114	0,050	0,020	4,26
23,0	0,132	0,114	0,200	0,160	1,50
36,2	0,096	0,093	0,030	0,105	5,75
39,2	0,072	0,040	0,093	0,090	4,24
45,6	0,044	0,114	0,205	0,430	0,17
49,5	0,089	0,104	0,175	0,335	0,50
56,5	0,147	0,134	0,250	0,400	0,41
63,5	0,089	—	0,160	—	0,46
76,0	0,068	—	0,060	—	1,75
80,5	0,114	—	0,010	—	10,80
Cu—Sn—Al					
9,9	0,167	0,298	0,060	0,600	6,12
17,0	0,147	0,018	0,775	0,040	0,95
25,0	0,046	0,075	0,010	0,010	42,70
33,6	0,086	0,047	0,070	0,065	1,37
39,0	0,042	0,104	0,080	0,270	0,62
43,0	0,094	0,100	0,040	0,060	4,52
47,0	0,066	0,045	0,066	0,160	0,92
50,0	0,069	0,156	0,145	0,190	1,05
60,5	0,096	0,125	0,125	0,275	19,90
74,5	0,017	0,147	—	0,010	72,00
79,50	0,019	0,073	—	0,010	198,00
Cu—Sn—Ni					
5,9	0,062	0,167	0,210	0,275	0,39
22,2	0,062	0,064	0,215	0,040	1,85
28,8	0,062	0,165	0,083	0,225	0,40
35,0	0,089	0,104	0,040	0,240	5,68
43,5	0,119	0,100	0,030	0,275	3,59
46,5	0,114	0,114	0,475	0,240	1,32
52,5	0,083	0,357	0,240	0,345	0,50
73,0	0,114	0,053	0,040	0,045	3,27
82,0	0,083	0,056	0,080	0,265	0,93
Водный раствор NaOH (0,5 моль/л) Cu—Sn					
3,8	0,058	—	0,005	—	18,00
11,7	0,114	—	0,005	—	135,00
23,0	0,125	—	0,040	—	6,96
36,2	0,068	0,053	0,010	0,030	139,00
39,2	0,089	0,092	0,010	0,030	8,80
45,6	0,078	0,071	0,100	0,010	6,75
49,5	0,068	0,053	0,010	0,010	10,50
56,5	0,076	0,100	0,010	0,010	17,80
63,5	0,081	0,086	0,010	0,010	12,90
76,0	0,178	0,038	0,075	0,170	1,20
80,5	0,083	0,114	0,100	0,170	1,31

*1 $j=10^{-3}$ мА/см².

*2 $j=1$ мА/см².

Основные параметры процесса электрохимической коррозии Sn, Sn, Al и Ni в водных растворах кислот

Среда	Металл	R_{η} , Ом·см ²	$I_{кор}$, мкА/см ²	η_a , В, при $j=10^{-2}$, мА/см ²	φ^* , В
1,5 %-ный водный раствор HNO ₃	Медь	95	189	0,01	-0,42
	Олово	1135	27,3	0,01	+0,185
	Алюминий	175 000	0,22	0,26	—
	Никель	1315	12,7	0,01	-0,210
1,5 %-ный водный раствор H ₂ SO ₄	Медь	50	100	0,01	+0,48
	Олово	60	158	0,01	-0,145
	Алюминий	300 000	0,18	0,205	—
	Никель	570	15,8	0,01	+0,1...+0,3

* Потенциал пассивации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Белоус М. В., Корольков А. М., Лысова Е. В. и др. Влияние легирующих элементов на электрофизические свойства пленок сплавов на основе меди // Физика и химия обработки материалов. 1975. № 5. С. 136—138.
- 2 Данилин Б. С. Вакуумная техника в производстве интегральных схем. М. Энергия, 1972. 256 с.
- 3 Данилин Б. С., Могузенко В. П. Получение пленок методом ионного покрытия // Зарубежная радиоэлектроника 1978. № 2. С. 37—55
- 4 Дашман С. Научные основы вакуумной техники. М. Мир, 1964. 716 с.
- 5 Золотарев П. П., Жуковичский А. А., Похвиснев Ю. В. К теории процесса испарения в вакуум с поверхности бинарного раствора // Журнал физической химии 1983 Т. 57. № 3. С. 668—672.
- 6 Кабанченко М. П., Костржицкий А. И., Иванов Г. М. Влияние легирующих добавок на электрофизические свойства пленок, полученных испарением конечных навесок сплавов на основе меди // Электронная техника. Материалы. 1981. № 6. С. 3—6.
- 7 Клебанов Ю. Д., Привезенцева Т. В., Сумароков В. Н. О кинетике испарения сплавов в вакууме // Физика и химия обработки материалов 1977 № 3 С. 50—54
- 8 Коррозия: Справочник / Под ред Л. Л. Шрайера. Пер. с англ. М. Металлургия, 1981. 632 с.
- 9 Костржицкий А. И., Кабанченко М. П. Получение многокомпонентных вакуумных покрытий в установках периодического действия // Физика и химия обработки материалов. 1980. № 5. С. 77—80.
- 10 Костржицкий А. И., Лебединский О. В., Ройх И. Л. Нанесение покрытий из нержавеющей стали на детали машин и конструкций // Вестник машиностроения, 1977. № 6. С. 74—76
- 11 Костржицкий А. И., Лепих Я. И. Проблемы использования сплавов на основе меди взамен благородных металлов в тонкопленочных изделиях элект-

ронной техники // Техника средств связи, Технология производства и оборудование, 1981. Вып. 2 (6), С. 90—96.

12. Кострицкий А. И., Приббе С. А. Получение вакуумных покрытий из сплавов испарением компонентов из разных источников // Физика и химия обработки материалов, 1979. № 1. С. 83—86.

13. Майсэл Л. И. Технология тонких пленок. М.: Советское радио, 1977. Т. 2. 768 с.

14. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. Н. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.

15. Петров Л. Н. К вопросу о физико-химическом механизме разупрочняющего действия агрессивных сред при коррозионной усталости // Физико-химическая механика материалов, 1982. № 2. С. 42—47.

16. Петров Л. Н. Физико-химические аспекты коррозионного растрескивания: Физико-химическая механика материалов, 1981. № 2. С. 21—25.

17. Пономаренко Е. П., Плышевский А. К., Супрунчук В. К., Белов Ю. К. Металлизация сталей и сплавов в вакууме. Киев: Техника, 1974. 296 с.

18. Пономаренко Е. П., Супрунчук В. К., Фоменко В. Д. Поверхностное упрочнение и защита стальных изделий. Днепропетровск: Промінь, 1974. 51 с.

19. Пчелкин В. Ю. Анализ процессов, протекающих при испарении компонентов сложных расплавов // Физика и химия обработки материалов, 1979. № 1. С. 66—76.

20. Ройх И. Л., Колтунова Л. Н. Защитные вакуумные покрытия на стали. М.: Машиностроение, 1971. 280 с.

21. Ройх И. Л., Колтунова Л. Н., Лебединский О. В. Защитные покрытия, получаемые методом ионного осаждения в вакууме // Защита металлов, 1977. Т. 33. № 6. С. 649—661.

22. Ройх И. Л., Колтунова Л. Н., Федосов С. Н. Нанесение защитных покрытий в вакууме. М.: Машиностроение, 1976. 368 с.

23. Ройх И. Л., Кострицкий А. И., Федосов С. Н. Получение покрытий из сплавов в вакууме // Электронная техника, Технология, организация производства и оборудование, 1976. № 6. С. 54—60.

24. Ройх И. Л., Лебединский О. В., Кострицкий А. И. О защитных свойствах ионных покрытий из стали // Докл. АН СССР, 1978. Т. 242, № 6. С. 1386—1389.

25. Тихомиров В. Б. Планирование и анализ эксперимента. М., Легкая индустрия, 1974. 262 с.

26. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы. М.: Металлургия, 1973. 232 с.

27. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов. М.: Металлургия, 1973. 352 с.

28. Уивер К. Диффузия в металлических пленках // Физика тонких пленок, 1973. Т. 6. С. 334—388.

29. Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. М.: Госэнергоиздат, 1963. 608 с.

30. Юрченко Ю. Ф., Агапов Г. И. Коррозия сварных соединений в окислительных средах. М.: Машиностроение, 1976. 150 с.

31. Foster J. S., Pfeifer W. H. Vacuum deposition of alloys: theoretical and practical considerations // Gour. Vac. Sci. Technol., 1972. V. 9, № 6. P. 1379—1384.

Предисловие	3
Глава 1	
Получение многокомпонентных покрытий прямым испарением сплавов в вакууме	5
1. Физические основы испарения сплавов в вакууме	5
2. Метод испарения конечных навесок	8
3. Активность компонентов в расплавах и методы исследования фракционирования	15
4. Стационарный режим испарения сплавов и метод взрывного испарения	18
5. Технология и оборудование для получения покрытий прямым испарением сплавов в вакууме	26
Глава 2	
Комбинированные методы получения покрытий из сплавов в вакууме	30
1. Метод раздельного испарения компонентов	30
2. Эмиссионные характеристики испарителей	37
3. Применение метода раздельного испарения	40
4. Диффузионные методы получения покрытий из сплавов	42
Глава 3	
Медные и медно-цинковые вакуумные покрытия на стали	48
1. Влияние условий осаждения на структуру и фазовый состав покрытий	49
2. Адгезия покрытий к стали	52
3. Пористость покрытий	58
4. Электрохимическое поведение медных и медно-цинковых покрытий на стали	61
5. Защитные и защитно-декоративные свойства покрытий	68
Глава 4	
Вакуумные железохромовые покрытия	71
1. Коррозионная стойкость железохромовых сплавов	71
2. Основные методы получения железохромовых покрытий	73
3. Формирование вакуумных железохромовых покрытий	76
4. Защитные свойства железохромовых покрытий в атмосфере и в 3 %-ном NaCl	77
5. Защитные свойства покрытий в некоторых пищевых средах	79
Глава 5	
Вакуумные покрытия из оловянно-свинцовых сплавов и их аналогов	81
1. Общая характеристика оловянно-свинцовых сплавов	81
2. Особенности испарения сплавов в вакууме	83
3. Адгезия оловянно-свинцовых покрытий к меди и стали	84
4. Защитные свойства оловянно-свинцовых покрытий на стали	85
5. Основные виды многослойных покрытий	86
6. Нанесение вакуумных Sn—Zn и Sn—Cd покрытий на сталь	88

	7. Методы исследования формирования вакуумных многослойных покрытий	90
	8. Защитные свойства двухслойных вакуумных покрытий	92
<i>Глава 6.</i>	Вакуумные покрытия из сплавов высокой проводимости	94
	1. Функциональные покрытия из сплавов на основе меди	94
	2. Вакуумные конденсаты системы медь—марганец и их аналоги	97
	3. Подготовка поверхности и адгезия функциональных покрытий	99
<i>Глава 7.</i>	Вакуумные многокомпонентные покрытия в электрических контактах	103
	1. Общие характеристики тонкопленочных электрических контактов и методы их получения	103
	2. Электрофизические свойства контактных пленок сплавов основе меди	107
	3. Окисление вакуумных конденсатов сплавов на основе меди	113
	4. Влияние условий эксплуатации на электрофизические свойства пленок сплавов меди	115
	5. Коррозионно-электрохимические характеристики пленок сплавов на основе меди	123
<i>Глава 8.</i>	Основы технологии осаждения	136
	1. Физические основы процесса ионного осаждения	136
	2. Общая характеристика свойств ионных покрытий	138
	3. Влияние параметров процесса ионного осаждения на степень ионизации паров металла	144
	4. Основные характеристики процесса ионной очистки	149
	5. Температурные режимы очистки и осаждения покрытий	152
	6. Методы получения ионных покрытий и области их применения	155
<i>Глава 9.</i>	Железохромовые и медные ионные покрытия на стали	162
	1. Техника получения покрытий	162
	2. Адгезия покрытий к стали	165
	3. Влияние условий осаждения на пористость покрытий	168
	4. Защитные свойства ионных покрытий в атмосфере и в некоторых нейтральных средах	171
	5. Кислотостойкость ионных покрытий	176
<i>Глава 10.</i>	Коррозионно-электрохимическое поведение ионных железо-хромовых покрытий	178
	1. Электродные потенциалы и плотность тока коррозионных элементов	179
	2. Поляризационное сопротивление и его изменение во времени	182
	3. Электродные процессы при внешней поляризации	186
	4. Механизм развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали	192
	Приложение 1	201
	Приложение 2	205
	Список литературы	205