

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Запорізький національний технічний університет

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
з дисципліни «Інженерія поверхні» (Частина 1)
для студентів спеціальності 131 «Прикладна механіка»
освітня програма «Відновлення та підвищення зносостійкості
деталей та конструкцій»
усіх форм навчання

2018

Конспект лекцій з дисципліни «Інженерія поверхні» (Частина 1) для студентів спеціальності 131 «Прикладна механіка» освітня програма «Відновлення та підвищення зносостійкості деталей та конструкцій» усіх форм навчання / Укл.: С.П. Бережний. - Запоріжжя: ЗНТУ, 2018 – 78 с.

Укладач: С.П. Бережний, канд. техн. наук, доцент
Рецензент: Ю.М. Савонов, канд. техн. наук, доцент
Редактор: І.П. Аверченко
Відповідальний за випуск: О.Є. Капустян

Затверджено
на засіданні кафедри ОТЗВ
Протокол № 3 від 27.10.2018

Рекомендовано до видання
НМК ІФФ

Протокол № 3 від 14.11.2018

Конспект лекцій засновано на матеріалах підручника Ющенко К.А., Борисов Ю.С. Кузнецов В.Д., В.М. Корж Інженерія поверхні. – К.: Наук. думка, 2007. – 558 с.

ЗМІСТ

Частина 1	
Тема 1 Вступ. Основні поняття та визначення.	
Класифікація методів інженерії поверхні. Основні методи обробки та створення поверхневих шарів	4
1.1 Мета та завдання навчальної дисципліни	4
1.2 Основні поняття та визначення.....	4
1.3 Класифікація методів інженерії поверхні	6
ТЕМА 2. ПРОЦЕСИ ВАКУУМНОГО ОСАДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ	12
2.1 Випаровування металів і сплавів	12
2.2. Розпилення	22
2.3 Реакційне випаровування і розпилення.	25
2.4 Поверхневі фізико-хімічні процеси	27
2.5 Структура і властивості покриттів.....	31
2.6 Класифікація методів вакуумно-конденсаційного нанесення покриття.	42
2.7 Обладнання для вакуумно-конденсаційного нанесення покриття.....	67
2.7.1 Генератори потоку напилюваних частинок.	72
2.7.2 Джерела енергоживлення	75
Частина 2.....	79
Частина 3.....	158
Частина 4.....	235

ТЕМА 1 ВСТУП. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ІНЖЕНЕРІЇ ПОВЕРХНІ. ОСНОВНІ МЕТОДИ ОБРОБКИ ТА СТВОРЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ

1.1 Мета та завдання навчальної дисципліни

Мета - поглиблення знань студентів щодо фізико-хімічних процесів, механізмів, закономірностей при створенні та нанесенні поверхневих шарів та формуванні властивостей поверхневих шарів.

Завдання – опанувати методики інженерних розрахунків режимів технологічних процесів створення та формування поверхневих шарів.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен знати: властивості, будову поверхневих шарів, процеси на поверхні деталей при формуванні покриття; сучасні методами інженерії поверхні і формування покриття; технологічні методи та технології нанесення поверхневих шарів; основні методи контролю якості та властивостей поверхневих шарів.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен вміти: обґрунтувати та обрати метод формування чи нанесення покриття; обрати необхідні матеріали покриття та прогнозувати їхні властивості; вибрати необхідне обладнання; призначити основні технологічні режими; проводити розрахунки технологічних процесів формування покриття; дослідити структури покриття та поверхневих шарів; визначати причини утворення дефектів покриття; прогнозувати властивості та виконувати розрахунки на міцність поверхневих шарів.

1.2 Основні поняття та визначення

В останні роки в розвинених країнах був введений і поширений, подібно до терміна “інженерія матеріалів”, термін “інженерія поверхні”.

Інженерія поверхні металів охоплює всі наукові і технічні аспекти виготовлення поверхневих шарів і нанесення більшості покриттів (рис. 1.1).

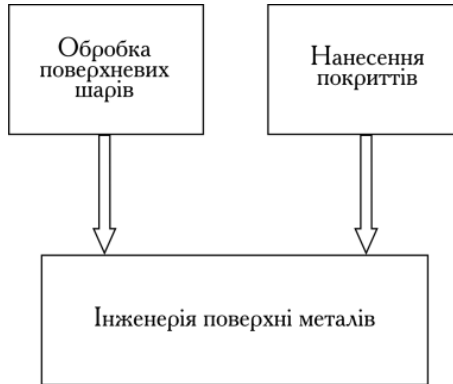


Рисунок 1.1 - Напрямки інженерії поверхні

Використовуються такі визначення:

- "поверхневий шар металу" — шар металевого матеріалу, обмежений поверхнею оброблюваної деталі, що містить у собі об'єм матеріалу з властивостями, відмінними від властивостей матеріалу основи; причиною, що викликала зміну властивостей поверхневого шару, може бути одиничний чи спільний вплив механічних і електричних сил, хімічних факторів;

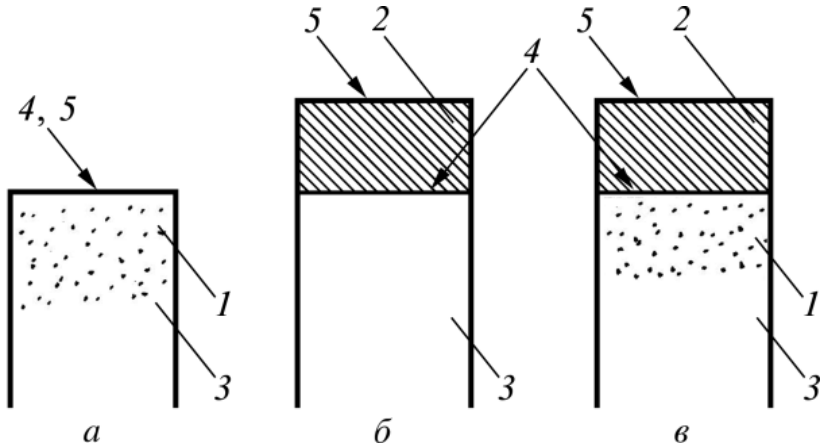
- "покриття" — шар металу, сплаву, керамічного матеріалу, пластмаси чи інших матеріалів, або їх композиції, стійко нанесений на поверхню металевого матеріалу; термін "*інженерія поверхні*" не охоплює лакофарбових покриттів, покриття тимчасового захисту і деяких інших.

Мета зміни властивостей поверхні в обох випадках — підвищення експлуатаційної стійкості (підвищення міцності, корозійно- і зносостійкості), відновлення геометричних розмірів деталей або покращення їх декоративних властивостей, створення виробів унікального функціонального призначення.

Інженерія поверхні металів, згідно зі сказаним, є науковим напрямком, що займається розробкою методів обробки поверхневих шарів і нанесення покриттів із заданими властивостями, дослідженням їх структури й експлуатаційних властивостей.

На рис. 1.2 показані типи структури поверхневих шарів. У

загальному випадку обробка поверхневого шару може викликати зменшення або збільшення розмірів деталі; покриття завжди збільшують його розміри.



а — тільки поверхневий шар; б — тільки покриття;
 в — поверхневий шар + покриття; 1 — поверхневий шар;
 2 — покриття; 3 — основа; 4 — первинна поверхня деталі;
 5 — остаточно поверхня деталі

Рисунок 1.2 - Схематичне зображення поверхневих шарів

1.3 Класифікація методів інженерії поверхні

Методи керування властивостями поверхні умовно можна поділити на такі основні групи: *нанесення покриттів, легування поверхні, модифікація структури поверхневого шару.*

При нанесенні покриття на поверхні виробу формується додатковий шар матеріалу, що за своїм складом у більшості випадків відрізняється від основного матеріалу деталі. При цьому габаритні розміри деталі збільшуються на товщину шару покриття, що дає можливість використовувати методи нанесення покриттів не тільки при виготовленні нових, але й при відновленні спрацьованих деталей і конструкцій.

При легуванні поверхні або модифікації її структури зміна

властивостей поверхні відбувається внаслідок зміни хімічного складу поверхневого шару матеріалу деталі чи зміни його структурного стану (аморфізація, створення метастабільних структур та ін.). Розміри виробу при цьому не змінюються.

При нанесенні покриттів, як правило, забезпечується нова якість деталі (підвищується довговічність, покращуються особливі тепло- і електрофізичні властивості, набувається привабливий зовнішній вигляд тощо). При цьому практично не існує обмежень на сполучення матеріалів у системі основа—покриття.

Як основа може бути використаний не тільки метал, а й скло, порцеляна, фаянс, дерево, тканина, папір, картон та ін.

Залежно від виду енергії, що використовується для обробки, всі методи обробки (створення) поверхневих шарів умовно можна поділити на шість груп (рис. 1.3).



Рисунок 1.3 - Методи обробки (створення) поверхневих шарів

Методи кожної з груп дають можливість одержати певний вид поверхневого шару визначеної товщини та призначення і поділяються на кілька способів, причому ті самі способи можуть бути реалізовані при використанні різних процесів (рис. 1.4).

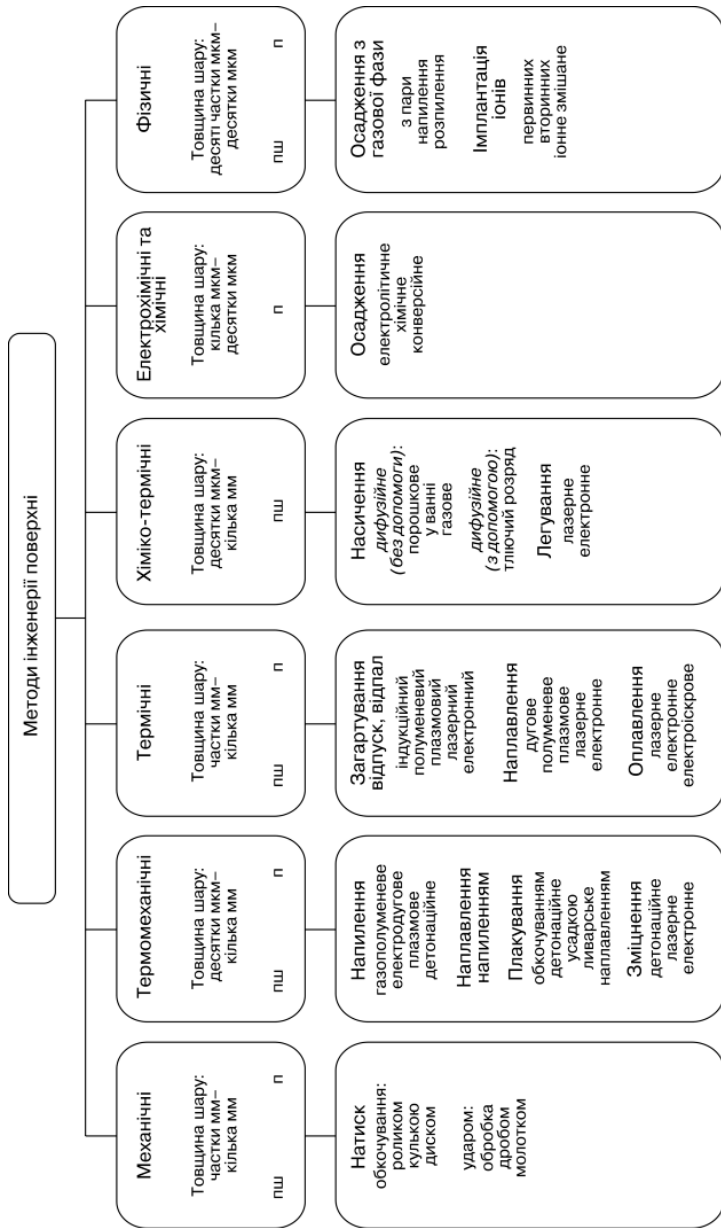


Рисунок 1.4 - Методи ІІ при використанні різних процесів

Механічні методи використовують енергію тиску інструментів або частинок для холодного зміцнення поверхневого шару:

- обкочування, тобто прикладання постійного чи змінного тиску до поверхні деталі, що обробляється, інструментом із гладкою поверхнею (без крайок) у формі ролика, кульки чи диска з метою зміцнення холодним деформуванням поверхневого шару;

- наклепу, тобто використання кінетичної енергії сталевих, керамічних чи скляних частинок у вигляді кульок чи дробу, які викидаються відцентровою силою, тиском стиснутого повітря (наклеп дробом) чи кінетичною енергією інструмента з гладкою поверхнею (молотка), що вдаряє по поверхні деталі, яка обробляється, з метою холодного зміцнення поверхневого шару.

Термомеханічні методи використовують спільний вплив теплової і кінетичної енергії з метою одержання покриттів, рідше поверхневих шарів, шляхом:

- напилення (газотермічного), тобто формування на поверхні деталі шару матеріалу шляхом взаємодії з основою потоку частинок, нагрітих і прискорених у струмені високотемпературного газу;

- плакування поверхні, тобто покриття металу основи іншим металом чи сплавом за допомогою тиску на матеріал покриття (наприклад, прокаткою, детонацією, усадкою) при відповідно підвищеній температурі; у випадку нагрівання основи до температури, значення якої нижче, ніж температура змін у твердому стані — процес можна віднести до механічних методів;

- зміцнення металу чи сплаву ударною хвилею, що виникає внаслідок надшвидкого випаровування матеріалу основи завдяки дії сильно концентрованого потоку електронів (зміцнення електронами) чи фотонів (лазерне зміцнення).

Термічні методи використовують явища, пов'язані з впливом теплової енергії на матеріали (переважно метали) з метою зміни:

- структури металевих матеріалів у твердому стані (загартування, відпуск, відпал);

- стану (перехід із твердого стану в рідкий і назад у твердий) металу, що піддається поверхневому переплавленню чи покриттю — наплавленню, оплавленню.

Метою загартування, відпуску, відпалу, які виконуються нагріванням (індукційним, полуменевим, плазмовим, лазерним, електронним) з подальшим охолодженням з визначеною швидкістю,

є зміна структури металу в твердому стані для одержання певних механічних, хімічних і фізичних властивостей без зміни хімічного складу.

Метою поверхневого оплавлення, що виконується лазерним чи електронним нагріванням, є підвищення чистоти поверхні металевого матеріалу і ущільнення покриття, одержання аморфної структури (металевого скла), переплавленого шару з хімічними та фізичними властивостями, що відрізняються від властивостей основи, але без зміни хімічного складу матеріалу.

Метою наплавлення, що використовує дугове нагрівання і нагрівання полум'ям чи струменем плазми, є одержання шару з властивостями, близькими до властивостей основи чи відмінними від неї; під час наплавлення відбувається також поверхневе переплавлення матеріалу основи.

Метою наплавлення, що використовує лазерне, електронне чи електроіскрове нагрівання, є одержання шару металу, сплаву металів, кераміки або керамічних металів на поверхні виробу, при цьому властивості наплавленого шару відрізняються від властивостей матеріалу основи.

Хіміко-термічні методи використовують спільний вплив теплової енергії і хімічно активного середовища на метал, що обробляється, з метою насичення його іншою речовиною для одержання необхідних властивостей поверхневого шару зі зміненим хімічним складом та структурою.

Дифузійне насичення без участі додаткових факторів, що прискорюють перебіг процесу, дуже довготривале за часом (кілька десятків годин) і називається *неактивованим*. Активними середовищами в цьому випадку можуть бути тверді тіла (порошки, пасти), рідини (ванни, переважно соляні) чи гази.

Дифузійне насичення, що відбувається за участю фактора, який прискорює і активізує процес дифузії, триває дещо менше (до кількох годин) і називається *активованим*, а метод — CVD (Chemical Vapour Deposition — хімічне осадження з газової фази).

Процес насичення, під час якого відбувається змішування легуючих компонентів з основою, включаючи і плавлення, а також часткова дифузія, називається легуванням (лазерне, електронне) і триває частки секунди.

Електрохімічні і хімічні методи використовуються для

одержання металевих чи неметалевих покриттів на металевій поверхні шляхом осадження. Ці методи охоплюють електрохімічне (електролітичні і конверсійні покриття) і хімічне (хімічні і конверсійні покриття) відновлення. Покриття відзначаються більш високою корозійно- і зносостійкістю, які відрізняються від матеріалу основи фізико-хімічними властивостями, великим коефіцієнтом відбиття випромінювання.

Електролітичне (гальванічне) осадження дає можливість одержати покриття з металу чи сплаву на іншому металі (на катоді) за допомогою електричного струму іонів металів. Отримані покриття можуть бути одношаровими чи багатшаровими. Найчастіше застосовуються такі електролітичні процеси, як хромування, нікелювання, цинкування, лудіння, кадмування, медування, свинцювання, сріблення, золочення, родування, паладування, рутування, залізнення, кобальтування, індування (процеси перераховані в порядку поширення їх застосування).

Хімічне осадження дає можливість одержати покриття з металу чи сплаву внаслідок хімічного відновлення і застосовується для нанесення покриттів на поверхні, на які важко наносити електролітичні покриття (деталі складної форми, глибокі отвори малого діаметра та ін.).

Конверсійне осадження дозволяє хімічною чи електрохімічною обробкою одержати на поверхні металу чи сплаву покриття із сполук металу основи: хроматів, фосфатів, оксидів та ін.

Фізичні методи використовують для осадження на поверхні металів чи неметалів покриттів, зв'язаних з основою адгезійно (у меншій мірі — дифузійно), чи для обробки поверхневого шару за допомогою різних фізичних ефектів, що протікають при зниженому тиску, у більшості випадків за участю іонів (осадження з пари, напилення, розпилення, імплантація іонів металевих і неметалевих речовин).

Осадження з газової фази (методи PVD — Physical Vapour Deposition) речовин чи їх іонів здійснюється (при використанні резистивного, дугового, електронного, лазерного нагрівання) перетворенням тугоплавкого матеріалу в пару і осадженням пари на поверхні холодної чи мало підігрітої основи. У випадку подавання газу та використання електричних явищ можливе осадження сполук металу з газом (наприклад, нітридів, карбідів, боридів, силіцидів,

оксидів).

Імплантація іонів металів і неметалів здійснюється іонізацією пари металів чи газів, прискоренням позитивних іонів за допомогою електричних полів до швидкостей, при яких досить кінетичної енергії іона для того, щоб проникнути в метал чи неметал на глибину кількох атомних шарів. Імплантація іонів може відбуватися також при інших фізичних процесах, наприклад, при магнетронному розпиленні. Імпантовані іони змінюють структуру і хімічний склад поверхневого шару матеріалу, що піддається імплантації. Імплантацію іонів іноді називають іонним легуванням.

ТЕМА 2. ПРОЦЕСИ ВАКУУМНОГО ОСАДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ

Розрахунки вільного пробігу молекул у вакуумі, розрахункові методи визначення швидкості випарування складових бінарних сплавів та концентрації компонентів в покритті. Обладнання для вакуумного осадження матеріалів, технології та параметри вакуумного осадження матеріалів, багатокомпонентних та мікрошарових покриттів.

2.1 Випаровування металів і сплавів

Утворення вакуумних покриттів визначається послідовним проходженням складних фізико-хімічних процесів, а саме:

- випаровуванням чи розпиленням вихідного матеріалу покриття;
- напрямленим масоперенесенням у вигляді потоку атомів чи іонів матеріалу покриття на поверхню основи;
- співударом потоку з поверхнею і подальшою адсорбцією чи десорбцією атомів чи іонів на ній;
- поверхневою дифузією атомів до місць найкращого утворення зародків покриття;

- міграцією і коалесценцією зародків та утворенням острівців; зрощенням острівців у суцільну плівку; ростом суцільної плівки і утворенням покриття необхідної товщини.

Вказані процеси залежать від ступеня вакууму в камері напилення. Цей показник визначається співвідношенням між відстанню L від випарника до поверхні і середньою довжиною вільного пробігу атомів λ . Якщо $\lambda < L$, то такий вакуум називають *низьким*, якщо $\lambda = L$ — *середнім* і якщо $\lambda \gg L$ — *високим*.

У низькому вакуумі траєкторія руху кожного атома має вигляд ламаної лінії внаслідок багатократного зіткнення з молекулами довколишнього газу. Потік пари перемішується, що дає змогу наносити в такому паровому середовищі покриття, рівномірні за товщиною.

У високому вакуумі рух атомів здійснюється по прямих лініях, незалежно один від одного і без зіткнень до конденсації і утворення покриття.

Форма і товщина покриття визначаються формою і густиною потоку випаровуваних атомів. У середньому вакуумі спостерігаються явища, характерні для низького і високого вакуумів.

Згідно з кінетичною теорією газів, середня довжина вільного пробігу молекул прямо пропорційна температурі й обернено пропорційна тиску газу:

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{P d^2 \sqrt{2\pi}}, \quad (2.1)$$

де k — стала Больцмана;

d — ефективний діаметр молекули (за припущенням, що вони є пружними кульками).

Для порівняння: при кімнатній температурі ($T_{\text{кім}} = 20^\circ\text{C}$) довжина вільного пробігу молекул буде такою:

p , Па	10^5 (1 атм)	$1,33 \cdot 10$	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$
λ_{\perp} , см	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	5	50	500

При тиску $p = 133 \cdot 10^{-1}$ Па середня довжина вільного пробігу молекул становить приблизно 500 см, і рух атомів можна вважати прямолінійним. Подальше зниження тиску збільшує довжину

вільного пробігу до десятків метрів, і випаровування відбувається у вигляді молекулярних потоків без зіткнення і розсіяння атомів.

У високому вакуумі швидкість випаровування атомів визначається співвідношенням Ленгмюра:

$$w = 4,4 \cdot 10^{-4} p \sqrt{\frac{M}{T}}, \quad (2.2)$$

де p — тиск насиченої пари, Па;

M — молекулярна маса речовини;

T — температура випаровування, К.

Температурою випаровування умовно вважають таку, при якій тиск насиченої пари матеріалу, що випаровується, становить 1,33 Па.

Залежність тиску (чи пружності) насиченої пари від температури визначається рівнянням Клайперона—Клаузіуса, яке після розподілу змінних і інтегрування набуває вигляду:

$$\ln p = -\frac{\Delta Q}{RT} + C, \quad (2.3)$$

де ΔQ — теплота пароутворення.

Таким чином, нагрівання при випаровуванні різко збільшує тиск насиченої пари. Наприклад, підвищення температури на 10—15 % при випаровуванні Cr і Al приводить до зростання тиску насиченої пари на порядок.

Пружність пари практично не залежить від тиску довколишнього газу. Тому термодинамічний вплив вакууму на процес випаровування незначний, і його можна не брати до уваги.

Вакуум суттєво впливає на кінетику процесу. Підвищення тиску залишкових газів у вакуумній камері вище, ніж $1,33 \cdot 10^{-1}$ Па і підвищення температури поверхні матеріалу більше за значення, яке відповідає пружності пари 133 Па, різко підвищує імовірність зіткнення атомів між собою і з молекулами залишкових газів. Внаслідок цього відбувається зниження швидкостей випаровування порівняно з розрахунковими значеннями з рівняння Ленгмюра.

При випаровуванні сплавів тиск пари кожного компонента

відрізняється від тиску над чистим металом і називається *парціальним тиском* даного компонента.

Для оцінки парціального тиску над рідким сплавом можна застосовувати закон Рауля. Наприклад, для бінарного сплаву компонентів A і B можна записати:

$$p_A = x_A p_{0A}, \quad p_B = x_B p_{0B}, \quad (2.4)$$

де p_A, p_B — парціальні тиски пари компонентів рідкого сплаву;

p_{0A}, p_{0B} — тиски пари чистих компонентів при температурі рідкого сплаву; x_A, x_B — молярні частки компонентів у сплаві $x_A + x_B = 1$.

Якщо $p_{0A} \approx p_{0B}$, то і проходить узгоджене випаровування, тобто склад сплаву і склад пари у процесі випаровування практично незмінний.

$$\frac{p_A}{p_B} \approx \frac{x_A}{x_B} \quad (2.5)$$

Для більшості реальних сплавів спостерігається відхилення від закону Рауля. Для оцінки їх поведінки вводять емпіричну величину, яку називають *активністю*:

$$a = \frac{p}{p_0}, \quad (2.6)$$

де p — тиск пари даного компонента над сплавом; p_0 — його тиск над чистою речовиною.

Активність пов'язана з молярною часткою через коефіцієнт активності f :

$$a = fx. \quad (2.7)$$

Залежно від типу реального сплаву коефіцієнт активності може бути більшим чи меншим від одиниці. Із врахуванням f парціальні

тиски пари компонентів реального бінарного сплаву становлять:

$$p_A = f_A x_A p_{0A}, \quad p_B = f_B x_B p_{0B}. \quad (2.8)$$

Підставляючи значення p_A і p_B з (2.8) в (2.2), отримуємо вирази для швидкостей випаровування складових бінарного сплаву:

$$w_A^M = \frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{M_A T}} f_A x_A p_{0A}, \quad (2.9)$$

$$w_B^M = \frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{M_B T}} f_B x_B p_{0B}.$$

Відношення цих швидкостей дорівнює відношенню кількості атомів компонентів A і B в першій фазі на даний момент часу, тобто

$$\frac{w_A^M}{w_B^M} = \frac{x_A}{x_B} \frac{f_A}{f_B} \frac{p_{0A}}{p_{0B}} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}. \quad (2.10)$$

Якщо припустити, що коефіцієнт активності не залежить від концентрації, можна виділити емпіричний параметр, який характеризує бінарну систему:

$$K = \frac{f_A p_{0A}}{f_B p_{0B}} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}. \quad (2.11)$$

На рис. 2.1 наведено подібні залежності для бінарних сплавів із різними значеннями K і трьома вихідними молярними концентраціями x_A^0 компонента A .

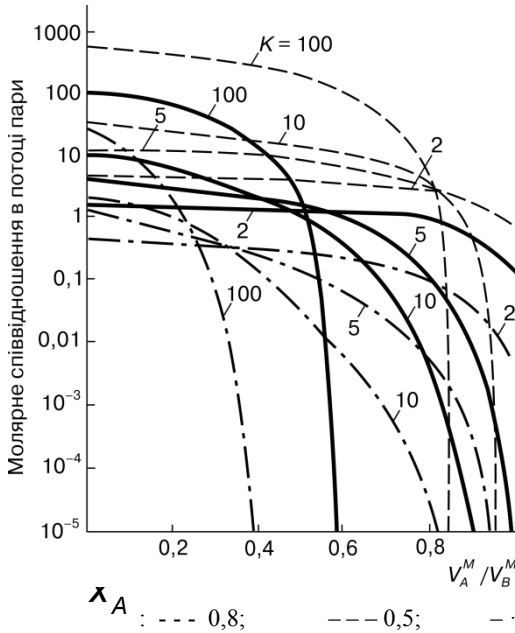


Рисунок 2.1 - Молярне відношення компонентів у парі бінарних сплавів залежно від відношення кількості сплаву, що випаровується, до початкової його кількості

Сплави з параметром $K = 1$ випаровуються узгоджено. У сплавах із параметром $K \neq 1$ спочатку випаровується компонент з високим тиском пари, а в міру збільшення його кількості — компонент із низьким тиском пари. Відмінність виявляється тим сильніше, чим більше параметр K відрізняється від одиниці і чим вища вихідна молярна концентрація компонента з високою пружністю пари. Це приводить до виникнення градієнта концентрації за товщиною покриття. Прилегли до поверхні основи шари містять у собі максимальну кількість легколеткого компонента.

Найбільш досконалим способом нагрівання і випаровування матеріалу є електронно-променевий. Після проходження крізь електричне поле з різницею потенціалів U електрон прискорюється і набуває кінетичної енергії:

$$E_k = \frac{m_0 w_0^2}{2} = eU, \quad (2.12)$$

де m_0 , w_0 , e — маса, швидкість і заряд електрона відповідно.

Електрон зі стану спокою, пройшовши крізь поле з різницею потенціалів 1 В, матиме швидкість

$$w_0 = \sqrt{\frac{2eU}{m_0}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1}{9,1 \cdot 10^{-31}}} = 593 \text{ км/с}$$

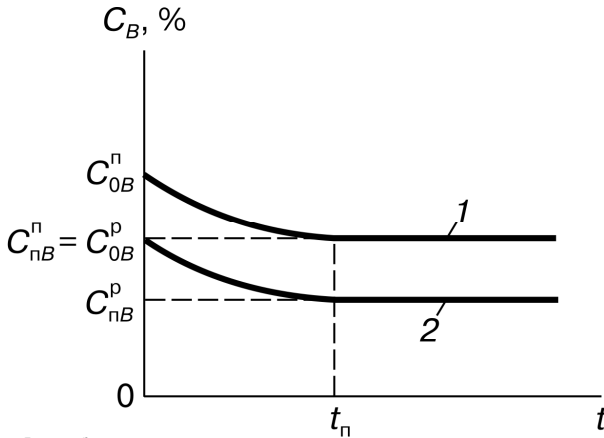
При зіткненні з поверхнею матеріалу кінетична енергія електрона витрачається на збудження рентгенівського випромінювання, утворення вторинних електронів і нагрівання. Основна частина кінетичної енергії перетворюється на теплову в тонкому поверхневому шарі. При прискорювальній напрузі 15—20 кВ глибина проникнення електрона в металеві матеріали становить 1—2 мкм.

Основне гальмування електрона і виділення енергії відбувається в кінці пробігу, тобто температура сягає максимуму на певній відстані від поверхні.

Отже, при нагріванні електронним променем джерело теплоти знаходиться в самому тілі, в тонкому поверхневому шарі. Тиск електронного променя і конвекція, яка викликана градієнтом температури, забезпечують інтенсивне перемішування рідкої ванни. Тому можна вважати, що в рідкій ванні градієнт концентрації відсутній.

Таким чином, випаровування бінарного сплаву $A-B$ в цих умовах матиме такі особливості. У міру випаровування компонента B з вищою пружністю пари знижується його вміст у рідкій і паровій фазах. Через певний проміжок часу t_n так званого перехідного періоду концентрація компонента в рідкій ванні зменшиться до певної величини $C_{пВ}$, і в паровій фазі дорівнюватиме вмісту у вихідному сплаві $C_{0В}$. Подальше випаровування здійснюється в усталеному режимі, оскільки в міру випаровування заготовка пересувається вгору зі швидкістю, яка забезпечує сталий об'єм рідкої ванни і концентрацію $C_{пВ}$. Відбувається своєрідне підживлення рідкої ванни компонентом B . Склад пари і відповідно покриття дорівнює складу вихідного сплаву. Схему цього процесу зображено на

рис. 2.2.



C_{0B}^n, C_{0B}^p — початкова концентрація компонента B відповідно в паровій і рідкій фазах;

C_{nB}^n, C_{nB}^p — концентрація компонента в парі і рідині після перехідного періоду

Рисунок 2.2 - Зміна концентрації компонента B в паровій (1) і рідкій (2) фазах

Тривалість перехідного процесу (год) становить:

$$t_n = r \lg \frac{C_{0B}^p}{C_{nB}^p}, \quad (2.13)$$

$$r = \frac{1,45\rho V(M_B / M_A)}{S f_B \rho_{0B} (M_B / T)^{1/2}}$$

де ρ_0 — густина розплаву;

V, S — відповідно об'єм і поверхня рідкої ванни;

M_A, M_B — атомні маси компонентів;

f_B — коефіцієнт активності компонента B ;

ρ_{0B} — рівноважний тиск пари компонента B при температурі T ;

C_{0B}^p, C_{nB}^p — концентрація компонента B в рідкій ванні

відповідно в початковий період і через час t_n .

Концентрація компонента B в кінці перехідного періоду становить:

$$C_{nB}^p = \frac{100 C_{0B}^p}{C_{0B}^p + (100 - C_{0B}^p) K_B}, \quad (2.14)$$

де K_B визначається з (2.11).

$$K = \frac{f_A \rho_{0A}}{f_B \rho_{0B}} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

Для отримання однорідного покриття сплави з суттєво різним парціальним тиском компонентів випаровують з окремих незалежних джерел (рис. 2.3).

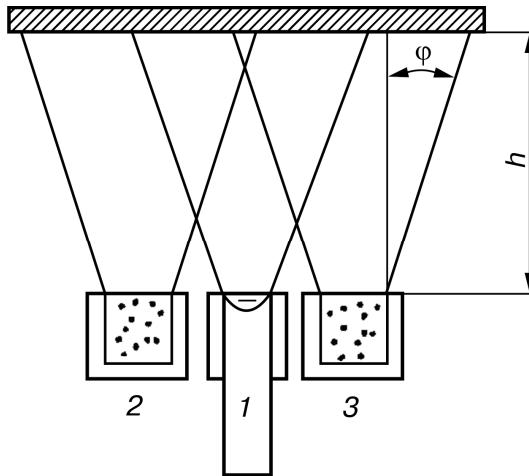


Рисунок 2.3 - Схема випаровування з трьох джерел

Розподіл матеріалу з кожного точкового джерела підпорядковується косинусоїдальному закону

$$\frac{dm}{ds} \sim \frac{m}{h^2} \cos \varphi, \quad (2.15)$$

де dm — маса матеріалу, осадженого на елементі поверхні ds ;
 m — загальна кількість випаруваного матеріалу;
 h — відстань від випарника до поверхні напilenня;
 φ — кут між напрямком парового потоку і нормаллю до елемента поверхні.

Товщина покриття d в кожній точці залежить від її положення відносно осі плями напilenня і може бути знайдена зі співвідношення (рис. 2.4):

$$\frac{d}{d_0} = \left[1 + \left(\frac{l}{h} \right)^2 \right]^{-2}, \quad (2.16)$$

де d — товщина покриття на відстані l від осі плями напilenня;
 d_0 — товщина в центрі плями напilenня;
 h — відстань від джерела до основи.

Випаровування таких сполук, як оксиди, карбіди, бориди, силіциди, нітриди, супроводжується зміною типу вихідних молекул. Для більшості тугоплавких сполук характерна дисоціація вихідних молекул з утворенням газоподібних продуктів.

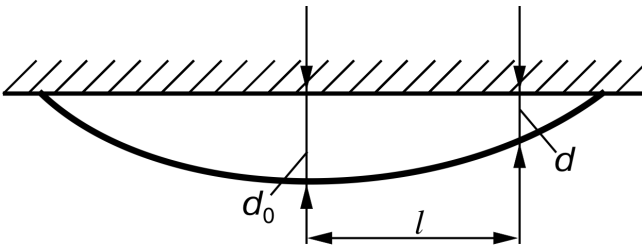
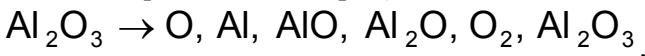
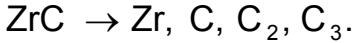


Рисунок 2.4 - Профіль плями напilenня

Як правило, $h = 250 \dots 300$ мм, тому відношення $d/d_0 = 0,5$ буде при $l/h = 0,6$, тобто при $l = 150 \dots 180$ мм.

Наприклад, при випаровуванні рідкої фази Al_2O_3 і ZrC утворюються такі продукти дисоціації (в порядку зменшення об'ємної концентрації в газовій фазі):





Практично без змін складу можуть бути отримані покриття сполук:

- оксиди — Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , ZrO_2 , SiO_2 ;
- карбіди — TiC , ZrC , NbC ;
- бориди — TiB_2 , ZrB_2 .

Інші сполуки, наприклад WC , SiC , AlN , TiN , ZrN , при нагріванні розпадаються з утворенням продуктів із різко відмінною леткістю і тому не можуть осаджуватись прямим випаровуванням.

2.2. Розпилення

Створення атомарних, молекулярних та іонних потоків при нанесенні вакуумних покриттів здійснюється також розпиленням твердого матеріалу без його переведення в рідкий стан. Для розпилення застосовують іонне бомбардування, оскільки іони легко довести до необхідної швидкості.

Бомбардувальний іон вибиває атоми з вузлів кристалічної ґратки внаслідок передачі імпульсу. Атоми, розміщені на поверхні матеріалу, одразу переходять у газоподібний стан, а атоми, які знаходяться на деякій відстані від поверхні, передають імпульс іншим атомам ґратки, викликаючи каскад зіткнень (рис. 2.5).

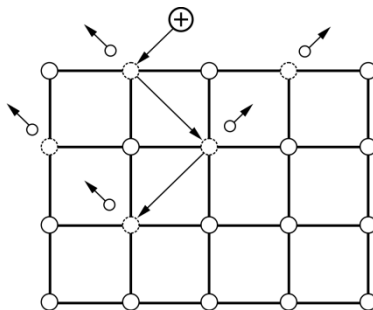


Рисунок 2.5 - Модель вибивання атомів

Особливості зіткнення падаючого іона залежать від його енергії.

Енергії іонів поділяють таким чином (рис. 2.6): високі — коли іон пролітає поблизу ядра, і взаємодія зводиться до кулонівського відштовхування; проміжні — коли виявляється екранувальна дія електронних оболонок; малі — коли відбувається незначне проникнення в електронні оболонки.

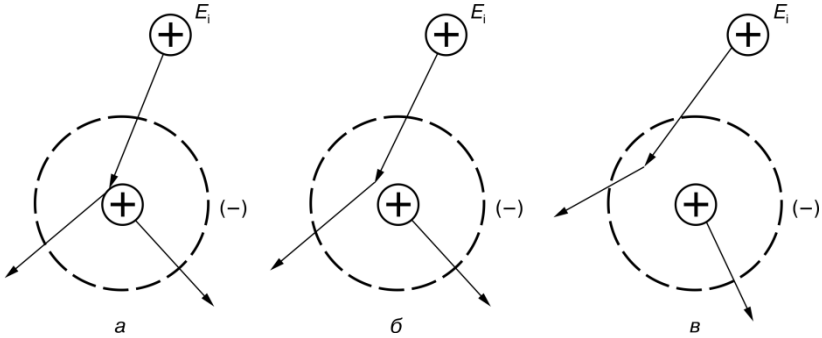


Рисунок 2.6 - Схема зіткнення бомбардувального іона з нерухомим атомом при високій (а), середній (б) і низькій (в) енергіях іона E_i .

Для початку процесу розпилення достатньо певного мінімального значення енергії іона, яка має назву *порогової*. Для більшості матеріалів порогова енергія розпилення змінюється від 10 до 100 еВ і залежить від типу бомбардувального іона, енергії зв'язку атомів у ґратці розпилюваного матеріалу. Зростання енергії іонів вище за порогове значення приводить до прискорення розпилення.

Інтенсивність розпилення характеризується коефіцієнтом розпилення як відношення кількості розпилених атомів N_a до кількості бомбардувальних іонів N_i чи кількістю атомів речовини, вибитих одним іоном:

$$S = \frac{N_a}{N_i}, \quad (2.17)$$

Залежність коефіцієнта розпилення від енергії іонів має кілька зон (рис. 2.7).

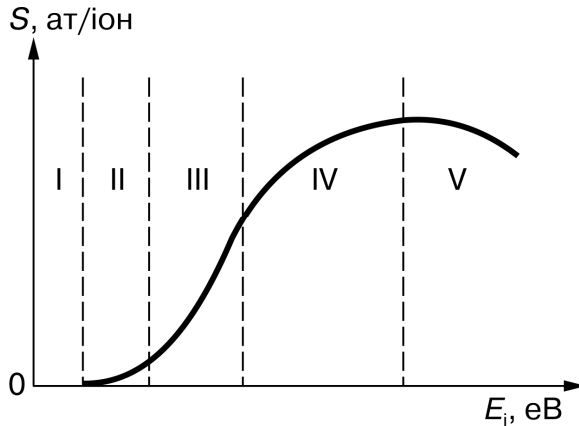


Рисунок 2.7 - Залежність коефіцієнта розпилення від енергії іонів

Зона **I** відповідає допороговим значенням енергії іонів і не фіксується сучасними методами вимірювань.

У зоні **II** розпилення починається з дуже малою швидкістю, але коефіцієнт розпилення різко зростає при невеликому підвищенні енергії іонів.

У зоні **III** коефіцієнт розпилення збільшується приблизно лінійно з підвищенням енергії іонів.

У зоні **IV** він продовжує збільшуватися з підвищенням енергії іонів, але з меншою швидкістю порівняно із зоною III. Це пояснюється більш глибоким проникненням іонів у матеріал, перешкоджає виходу вибитих атомів, оскільки вони вибиваються з глибоких шарів.

Зона **V** характеризується пологим максимумом, у межах якого коефіцієнт розпилення практично не змінюється, а при подальшому підвищенні енергії іонів — починає зменшуватися внаслідок збільшення глибини проникнення бомбардувальних іонів.

При фіксованій енергії бомбардувального іона коефіцієнт розпилення залежить від атомного номера і структури електронних оболонок розпилюваного матеріалу. Так, в міру заповнення *d*-оболонки атомів розпилюваного матеріалу коефіцієнт розпилення збільшується. Найбільші значення коефіцієнта розпилення мають атоми із заповненими *d*-оболонками, наприклад Cu, Ag, Cd, Au. Аналогічна залежність спостерігається і для бомбардувальних іонів:

максимальне розпилення ви-кликають іони елементів із заповненими *d*-оболонками (Cu, Ag, Cd, Bi, Pd, Tl, Hg, Pt та ін.) і *p*-оболонками (інертні гази). Максимальний коефіцієнт розпилення 84 ат/іон встановлено при розпиленні Cd іонами Cd⁺ (саморозпилення з енергією 45 eV).

Однаковий хімічний склад розпилюваної речовини і конденсату залишається також і в системах, компоненти яких мають коефіцієнти розпилення, що суттєво розрізняються. Це пояснюється структурно-кінетичними закономірностями розпилення багатокомпонентних систем. У перший момент розпилення з поверхні складного сплаву починає відділятися компонент, коефіцієнт розпилення якого найбільший. На поверхні формується так званий змінений шар, збіднений на компонент із великим коефіцієнтом розпилення. Швидкість розпилення цього компонента уповільнюється, в той час як відносна швидкість розпилення другого зростає. Під час подальшого бомбардування процес стабілізується: розпилення сплаву супроводжується збереженням складу і товщини зміненого шару, який виконує роль автоматичного регулятора швидкостей розпилення. Відмінність у складі виникає, коли катод, який розпилюється, має досить високу температуру, близьку до температури плавлення. При цьому конденсат збагачується на компонент із найбільшим коефіцієнтом розпилення.

2.3 Реакційне випаровування і розпилення.

Деякі покриття отримують за допомогою реакцій між атомами парового потоку металу і атомами спеціально поданих у камеру хімічно активних газів. Такий процес називають *реакційним*. Найбільш поширеним прикладом такого процесу є формування покриттів із TiN при випаровуванні чи розпиленні в середовищі N₂.

Для реакційного напилення покриттів необхідно знати, при якому тиску робочого газу буде забезпечено синтез потрібної сполуки. Для практичних завдань це можна вирішити таким чином. Кількість атомів металу, що досягли поверхні напилення за одиницю часу, можна виразити через швидкість осадження (атом/(см² · с)) без врахування розсіяння газоподібними молекулами у вигляді:

$$N_{\text{Me}} = \frac{N_A \rho w_k}{M_{\text{Me}}}, \quad (2.18)$$

де N_A — число Авогадро;

ρ — густина матеріалу, г/см³;

w_k — швидкість конденсації металу, см/с;

M_{Me} — молекулярна (атомна) маса металу.

Кількість молекул газу, які стикаються з поверхнею напылення (моль/(см² · с)), обчислюється за формулою:

$$N_r = \frac{2,63 \cdot 10^{20} p_r}{\sqrt{M_r T_r}}, \quad (2.19)$$

де p_r — парціальний тиск газу, Па;

M_r — молекулярна маса газу;

T_r — температура газу, звичайно $T_r = 300$ °С.

Наприклад, при отриманні TiN за реакцією $\text{Ti} + \text{N} = \text{TiN}$ при

швидкості конденсації $w_k^{\text{Ti}} = 6 \cdot 10^{-6}$ м/с ($M = 48$, $\rho = 4,5$ г/см³) маємо:

$$N_{\text{Ti}} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4,5 \cdot 6 \cdot 10^{-6}}{48} = 3,4 \cdot 10^{17} \text{ ат}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$$

Для отримання аналогічної частоти зіткнення молекул необхідно, щоб парціальний тиск становив:

$$p_{\text{N}_2} = \frac{N_r \sqrt{M_r T_r}}{2,63 \cdot 10^{20}} = \frac{3,4 \cdot 10^{17} \sqrt{28 \cdot 300}}{2,63 \cdot 10^{20}} \approx 0,1 \text{ Па.}$$

Таким чином, при тиску 10^{-1} Па буде утворюватись TiN.

Реакцію між атомами металу і газу можна стимулювати їх іонізацією. В іонізованому вигляді компоненти легше утворюють

необхідні сполуки. Вищі тиски газів у камері при реакційному напыленні порівняно з прямим випаровуванням або з розпиленням матеріалу підвищують імовірність зіткнення і дифузійного розсіяння конденсованих атомів та іонів.

2.4 Поверхневі фізико-хімічні процеси

Випаруваний чи розпилений атом при зіткненні з основою потрапляє в поле дії сил атомів, розміщених на її поверхні. Після зіткнення можливі три варіанти поведінки атома (рис. 2.8).

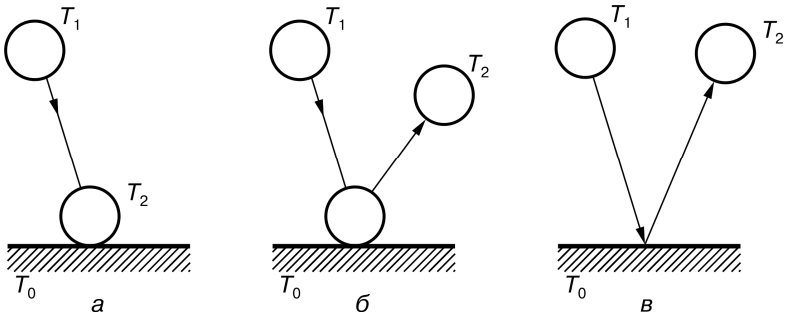


Рисунок 2.8 - Варіанти взаємодії атома з основою

- 1) адсорбується і залишається на поверхні (рис. 2.8, а);
- 2) адсорбується, але через деякий час знову відривається від поверхні, тобто відбувається повторне випаровування — ревіпаровування (рис. 2.8, б);

3) ударяється об поверхню і відштовхується від неї (рис. 2.8, в). Імовірність того, що атом утворює покриття, характеризує коефіцієнт конденсації — відношення кількості атомів, які конденсуються, до загальної кількості атомів, які досягають поверхні:

$$a_k = N_k / N_a \quad (2.20)$$

Після зіткнення з поверхнею атом обмінюється енергією. Обмін енергією характеризується коефіцієнтом термічної акомодатії

$$a_T = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_0}, \quad (2.21)$$

де T_0 — температура поверхні основи;

T_1, T_2 — середні еквіваленти температури відповідно падаючих і відбитих атомів.

Температури T_1 і T_2 розраховують як кінетичну енергію атомів:

$$T = \frac{\overline{mw^2}}{3k}, \quad (2.22)$$

де \overline{w} — середня швидкість;

m — маса атома;

k — стала Больцмана.

Якщо падаючий атом повністю віддає енергію основи (тобто $T_2 = T_0$), то $a_T = 1$, і між атомом і поверхнею встановлюється термічна рівновага. За відсутності обміну $T_1 = T_2$, і тоді $a_T = 0$, тобто завжди коефіцієнт термічної акомодатії знаходиться в межах від 0 до 1.

Якщо енергія атома велика, то процес її поглинання не проходить швидко і атом відбивається від поверхні, або, навпаки, якщо енергія мала, атом, не маючи її надлишку для переміщення по поверхні основи для знаходження стійкого положення, також відбивається від поверхні. Тому, виходячи з моделі, імовірність захоплення атома велика, коли його енергія не перевищує величину $E_a \approx 25E_d$ (E_d — енергія десорбції).

Енергія десорбції приблизно становить:

$$E_d = 0,5E_s, \quad (2.23)$$

де E_s — енергія сублімації.

Для моноатомної пари металів $E_d = 1 \dots 4$ еВ.

При зіткненні атом віддає свою енергію і прагне до теплової рівноваги з основою. Час, коли різниця температур адсорбованого атома і основи зменшується в e разів, називається *часом релаксації* і оцінюється співвідношенням:

$$t_p \approx 2/\nu, \quad (2.24)$$

де ν — частота коливань адсорбованого атома.

Скупчення атомів, які затримуються в потенціальних ямах на відстанях, кратних міжатомним відстаням основи (рис. 2.9), є початком утворення центрів конденсації чи зародків нової фази.

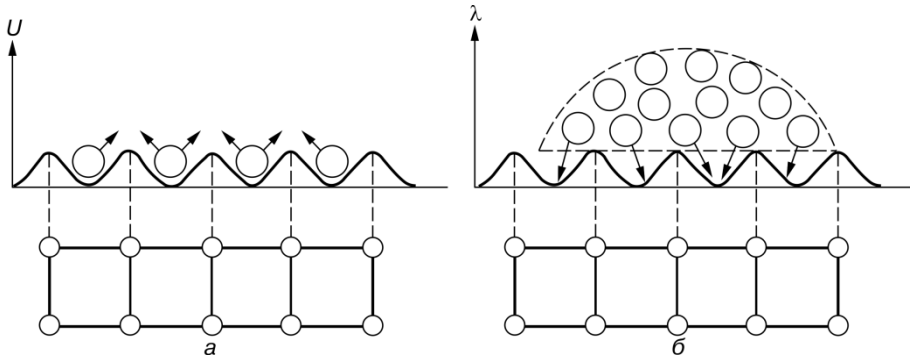


Рисунок 2.9 - Схема утворення скупчення атомів (а) і зародків конденсації (б)

Між атомами в скупченні починають діяти сили хімічного зв'язку, які прагнуть стягнути ці атоми в положення, які визначаються їх щільним розміщенням у відповідній кристалічній ґратці (рис. 2.9, а). Взаємодія адсорбованих атомів з атомами поверхні основи приводить до появи протилежно напрямлених сил, що прагнуть розтягнути скупчення (рис. 2.9, б). Поява скупчень атомів приводить до збільшення вільної енергії системи, а сили поверхневого натягу, що виникають на межі скупчення—пара і скупчення—основа, намагаються стягнути скупчення в компактне утворення — зародок. Їм протидіють сили поверхневого натягу основи.

Утворення зародків при конденсації пари на поверхні основи можна розглядати з макроскопічних позицій (термодинамічний підхід) і з позицій міжатомної взаємодії адсорбованих атомів (статистичний підхід).

Якщо при конденсації виникає зародок з ізотропною енергією,

то можна припустити, що він матиме куполоподібну форму (рис. 2.10).

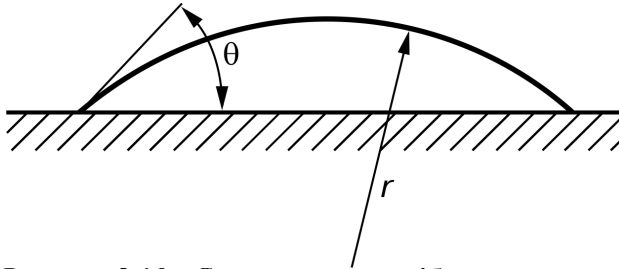


Рисунок 2.10 - Схема куполоподібного зародка

Зародженням і ростом центрів конденсації починається формування покриття. Відзначають кілька стадій росту покриття при конденсації пари (рис. 2.11).

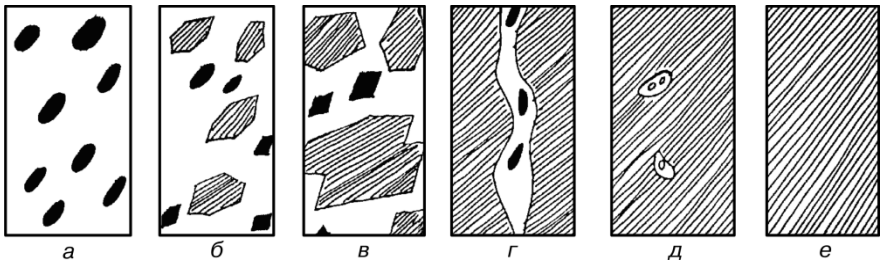


Рисунок 2.11 - Послідовність стадій росту покриття

На першій стадії виникають хаотично розміщені тривимірні зародки (рис. 2.11, а), які через деякий час перетворюються на острівці (рис. 2.11, б). Їх форма залежить від поверхневої енергії і умов конденсації. Розростання острівців зменшує відстань між ними, і в місцях стикання сусідніх острівців відбувається їх злиття — коалесценція (рис. 2.11, в). Внаслідок коалесценції формується розвинена мережа каналів, які не заповнені сконденсованою речовиною (рис. 2.11, г). Канали поступово зарощуються і перетворюються на окремі пори різноманітної форми (рис. 2.11, д). Кінцевою стадією є утворення суцільної плівки (рис. 2.11, е).

Масоперенесення при коалесценції відбувається внаслідок поверхневої дифузії, тому обмеженим фактором цієї стадії є поверхнева дифузія, а рушійною силою — мінімізація поверхневої енергії.

На зрощування острівців і формування покриття помітно впливає енергія атомів, що падають на поверхню основи. При відносно низьких температурах основи збільшення кінетичної енергії атомів пари, наприклад при переході від термічного випаровування до катодного, прискорює зрощення острівців. Це пояснюється суттєвим збільшенням дифузійної рухливості внаслідок додаткової кінетичної енергії адсорбованих атомів. Зрощення острівців прискорюється також із підвищенням температури основи, швидкостей випаровування і конденсації.

Формування конденсованої плівки супроводжується виникненням великої кількості лінійних недосконалостей — дислокацій. Їх щільність сягає 10^{10} — 10^{11} см⁻². Більшість дислокацій виникає на остаточних стадіях утворення суцільної плівки. Характерним виявом великої кількості дислокацій у тонких плівках є розвиток субструктури, яка впливає на їх властивості.

2.5 Структура і властивості покриттів

Температура поверхні конденсації — один з основних параметрів, який визначає структуру покриття.

За результатами численних досліджень запропоновано трizonну модель структури покриттів (рис. 2.12).

Перша зона — низькотемпературна, формується при температурі поверхні основи від кімнатної до деякої граничної температури $T_1 \approx 0,3 T_{пл}$ конденсованої речовини. Поверхня покриття має куполоподібну будову нижчу від температури T_1 . У перерізі покриття спостерігаються конусоподібні кристали. У внутрішніх об'ємах кристалів і особливо в прилеглих зонах наявні мікропори.

Друга зона — проміжна між T_1 і T_2 , де $T_2 = (0,45 \dots 0,50) T_{пл}$ конденсованої речовини. Поблизу T_1 відбувається поступовий перехід до другої зони з рівною матовою поверхнею. У перерізі спостерігається стовпчаста структура. Особливістю структури є наявність міжкристалітних меж. Мікропористість покриттів у цій зоні практично не спостерігається. Ширина стовпчастих кристалів росте зі збільшенням температури основи.

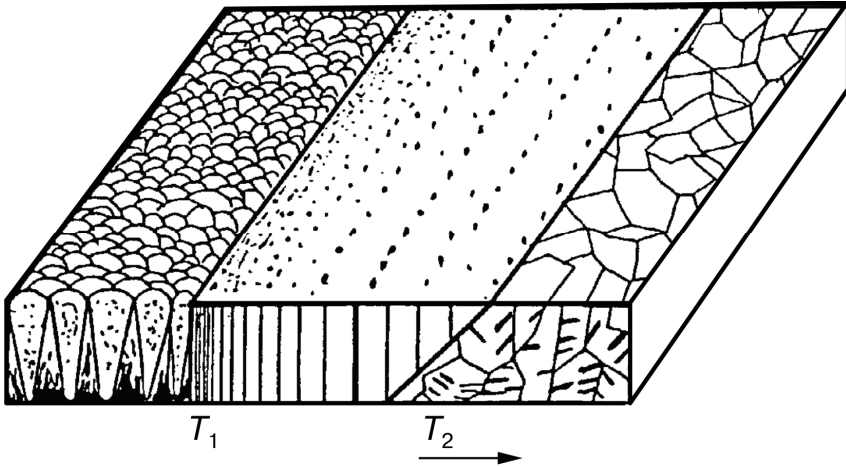


Рисунок 2.12 - Тризонна модель структури покриттів

Третя зона — високотемпературна, формується при температурах, вищих від T_2 . У цій зоні утворюється практично рівноважна структура. Якщо речовина здатна до поліморфного перетворення, то в покритті відбувається додаткова зміна структури при цій температурі.

Температурна залежність розмірів кристалітів D в кожній структурній зоні покриттів описується експонентою вигляду:

$$D^2 = A \exp\left(-\frac{U}{RT}\right), \quad (2.25)$$

де U — ефективна енергія активації процесів, що контролюють формування кристалітів (зерен).

Для чистих металів енергія U в *першій* зоні має низькі значення (0,2—0,25 eВ), у другій зоні — близькі до значень енергії активації поверхневої самодифузії. Наприклад, для покриттів Fe, Ni, Ti, W енергія U дорівнює відповідно 0,78; 0,53; 0,98; 3,40 eВ.

У *третьій* зоні U приблизно дорівнює енергії активації об'ємної самодифузії. Вказані значення енергії активації дають можливість одержати інформацію про механізми, які контролюють формування структури покриттів у кожній із структурних зон.

Низькі значення енергії активації, характерні для першої зони,

відповідають значенням енергії активації переходу атомів між двома сусідніми положеннями рівноваги на поверхні U_s . Реалізація тільки цих переходів сприяє виникненню куполоподібних зародків конденсації, які потім ростуть, утворюючи конусоподібні кристали.

У *другій* структурній зоні розвивається більш складний механізм росту кристалів, який складається з двох послідовних процесів: утворення критичних зародків і подальшого їх розростання по поверхні до стикання один з одним. Внаслідок цього утворюються досить досконалі покриття з упорядкованим розташуванням лінійних недосконалостей у вигляді границь чи субграниць стовпчастих кристалів.

У *третьій* зоні внаслідок високої енергії активації розвиваються процеси збиральної рекристалізації та зростання зерна, що приводить до утворення рівноважної структури.

У товстих покриттях шари, які розміщені ближче до основи і тривалий час знаходяться при високих температурах, мають більш рівноважну структуру. Якщо нанесення покриттів здійснюється при температурі основи, близькій до T_2 , то нижні шари матимуть рекристалізовану структуру, а верхні (холодніші) — стовпчасту.

У покриттях сплавів типу твердих розчинів спостерігається більш дрібнозерниста структура порівняно з покриттями із чистих металів.

У двофазних покриттях змінного складу завжди спостерігається подрібнення стовпчастих кристалів з одночасним збільшенням ступеня їх рівноважності (рис.2.13). У загальному випадку залежність розміру зерна від об'ємного вмісту другої фази в покриттях має експоненціальний характер.

Конденсаційні покриття мають чітку залежність механічних властивостей від структури. Ця залежність визначається додатковим розмірним фактором.

Особливо це спостерігається для двофазних матеріалів дисперсного типу, які поділяються на дві групи:

1) дисперсно-зміцнені матеріали; складаються з металевої чи керамічної матриці, в якій рівномірно розподілено 5—10 % некогерентних дисперсних частинок другої фази, як правило, з вищим модулем пружності порівняно з матрицею;

2) двофазні дисперсні матеріали; містять у собі 60—80 % частинок міцнішої другої фази.

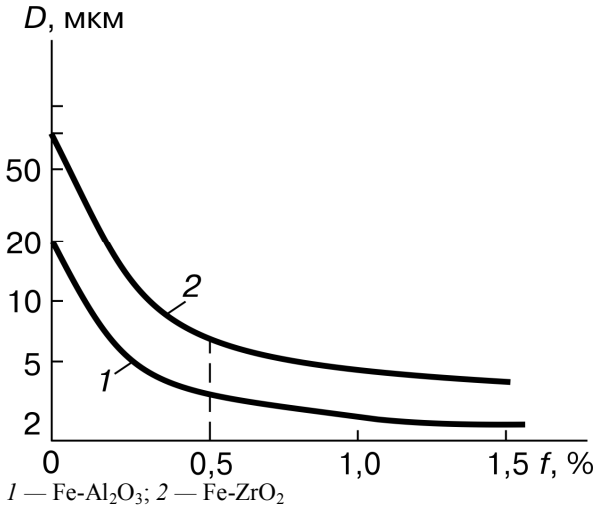


Рисунок 2.13 - Ширина стовпчастих кристалітів двофазних конденсатів залежно від вмісту другої фази

Для першої групи матеріалів границя плинності обчислюється зі співвідношення:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_{0m} + \frac{\alpha G_m b_m}{\Lambda}, \quad (2.26)$$

де $\sigma_{0,2}$, σ_{0m} і b_m — відповідно границя плинності, модуль зсуву і вектор Бюргера матриці; Λ — середня вільна відстань між частинками; $\alpha = 25 \dots 40$ — деякий коефіцієнт, що слабо залежить від природи і форми дисперсних частинок.

Оскільки:

$$\Lambda = \frac{2d}{3f}$$

де d і f — відповідно середній розмір і об'ємна частка частинок, то співвідношення (2.43) можна записати в такому вигляді:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_{0m} + \frac{\beta G_m b_m}{d} f, \quad (2.27)$$

де β — коефіцієнт, значення якого знаходяться в межах 38—60.

Ці залежності отримані емпірично, але вони відображають фізичну суть процесу. З рівняння (2.43) випливає, що при $f = 0,03 \dots 0,05$, $d = 25$ мм, $\beta = 50$ мм, границя плинності на 10—15 % більша від границі плинності чистої матриці.

Наприклад, границя плинності алюмінію, який містить у собі 3 % ZrB_2 , становить 495 МПа, тоді як σ_{0m} чистого алюмінію — лише 120—180 МПа. Додавання 3 % ZrB_2 у мідь підвищує її границю плинності до 900 МПа.

Існує структурна зона аномально високої пластичності (екстремум пластичності), коли середня вільна відстань між частинками Λ дорівнює приблизно середньому розміру зерен матриці D , тобто виконується структурна умова:

$$D \approx \Lambda. \quad (2.28)$$

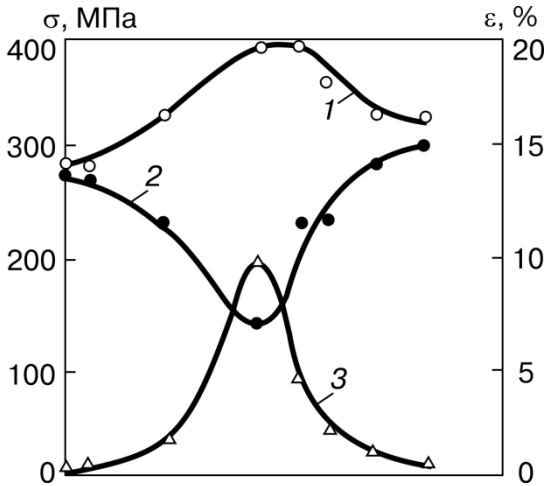
Наприклад, для відокремленого напilenня Ве-У у твердому стані утворюється єдина хімічна сполука YBe_{13} . При об'ємній частці YBe_{13} від 0,8 до 0,9 % (масова частка 0,46 % Y), коли середній розмір зерен D дорівнює приблизно 5 мкм, а YBe_{13} — 17 нм, виконується структурна умова $D \approx \Lambda$. Відповідно спостерігається збільшення пластичності і міцності. Подовження при руйнуванні становить 10,2 %, а тимчасовий опір — 398 МПа (рис. 2.14).

Подібні закономірності механічних властивостей встановлені для багатьох двофазних матеріалів з металевою і керамічною матрицями в широкому діапазоні середніх розмірів зерен D і частинок другої фази.

Другий екстремум механічних властивостей існує у двофазних конденсованих матеріалах, об'ємна частка яких становить 60—80 % другої фази. У таких структурах середня вільна відстань між частинками Λ наближається до середньої відстані між частинками λ , тобто $\Lambda \approx \lambda$. Границя плинності подібних матеріалів оцінюється співвідношенням

$$\sigma_{0,2} = \sigma_{01} + \frac{20 G_1 b_1}{d_1} f_1, \quad (2.29)$$

де σ_{01} , G_1 , b_1 і f_1 — відповідно границя плинності, модуль зсуву, вектор Бюргера і об'ємна частка частинок другої фази.



1 — тимчасовий опір; 2 — границя плинності;
3 — подовження при руйнуванні

Рисунок 2.14 - Механічні властивості двофазних конденсатів Be-Y

У композиціях, які містять у собі крихіткі частинки другої фази у вказаному інтервалі об'ємної частки (60—80 %), одночасно з максимумом міцності спостерігається максимум пластичності чи в'язкості руйнування (для керамічних матеріалів). На рис. 2.15 наведено залежності $\sigma_{0,2}$, b_m і подовження ϵ при розтягу конденсатів Al-Be при температурі 20 °С. При об'ємній частці Be 80 % спостерігаються характерні максимуми міцності і пластичності: границя плинності становить 370 МПа, тимчасовий опір - 435 МПа, подовження — приблизно 8 %. Середній розмір частинок берилію становить 1,8 мкм.

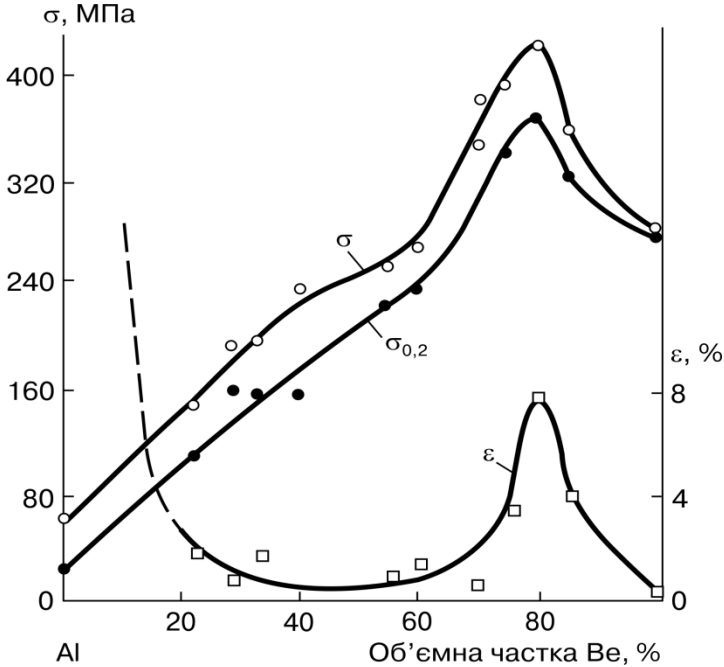


Рисунок 2.15 - Механічні властивості двофазних конденсатів Al-Be

Для чистого берилію $\sigma_{01} \approx 80$ МПа, $G = 15,7 \cdot 10^4$ МПа, $b = 2,28 \cdot 10^{-8}$ см.

Якщо взяти $d = 1,8$ мкм і $f = 0,8$, то згідно зі співвідношенням (2.28) границя плинності $\sigma_{0,2}$ цього матеріалу становитиме 398 МПа, тобто відповідає експериментальним значенням - 370 МПа.

Поверхні поділу між шарами (міжфазні поверхні) є джерелами далекодійних внутрішніх напружень і ефективними бар'єрами на шляху дислокацій, які рухаються. Тому мікрошаруваті матеріали можуть бути високоміцними при кімнатній температурі і жароміцними при високих температурах.

Товщина мікрошарів — один із найголовніших параметрів, які визначають властивості мікрошаруватих конденсатів. На рис. 2.16 наведено залежність мікротвердості H_{μ} від товщини шарів, що чергуються, масивного конденсату Cu-Fe. Різка підвищення мікротвердості спостерігається в конденсатах з товщиною

мікрошарів меншою, ніж 2 мкм. Мікротвердість мікрошаруватих конденсатів твердих матеріалів TiC-TiB_2 і $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2$ також підпорядковується подібній залежності.

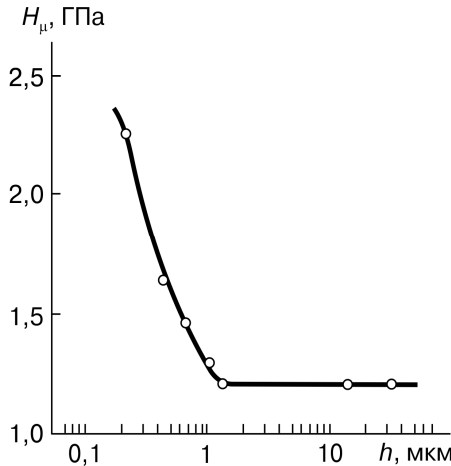


Рисунок 2.16 - Залежність мікротвердості H_μ мікрошаруватих конденсатів Cu-Fe від товщини h мікрошарів

Дослідження механічних властивостей конденсатів Fe-Cu, Cr-Cu і Mo-Cu показали, що взаємозв'язок границі плинності цих матеріалів з товщиною шарів можна описати залежністю:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \frac{15 G b}{h}, \quad (2.30)$$

де σ_0 , G і b — відповідно границя плинності, модуль зсуву і вектор Бюргера кристалічної ґратки матеріалу несучого шару, тобто мікрошару з вищим значенням модуля зсуву.

Наприклад, для Fe-Cu з $G_{\text{Fe}} = 8,1 \cdot 10^4$ МПа, $b_{\text{Fe}} = 2,48 \cdot 10^{-8}$ см, $h = 0,5 \cdot 10^{-4}$ см і $\sigma_0 = 150$ МПа границя плинності дорівнюватиме 750 МПа.

Останнім часом виділився ще один напрямок практичного використання так званих трансформованих мікрошаруватих матеріалів і покриттів для якісного дифузійного з'єднання окремих частин виробів, а також для виробництва виробів складної форми зі сплавів, які важко деформуються, наприклад інтерметалідів.

Сутність трансформованих мікросхаруватих матеріалів полягає в тому, що більшість сплавів на основі титану, нікелю, заліза та інших металів, які містять у собі компонент з низькою температурою плавлення, наприклад алюмінію, можна за допомогою випаровування і конденсації отримати у вигляді мікросхаруватої композиції, що складається з мікросхарів легкоплавкого компонента, і сплаву без легкоплавкого компонента, які накладаються один на один.

На рис. 2.17 показана схема трансформованих мікросхаруватих матеріалів сплавів титану — $Ti-6\% Al$, Ti_3Al і $TiAl$. Співвідношення товщин мікросхарів у цих матеріалах дорівнює відношенню об'ємної частки титану до об'ємної частки алюмінію в цих сплавах і становить 9,4, 3,2 і 1,0 відповідно для $Ti-6\% Al$, Ti_3Al і $TiAl$. Наприклад, для $Ti-6\% Al$ товщина мікросхарів титану може становити 3,7 мкм, а товщина алюмінію 0,4 мкм; для Ti_3Al — відповідно 1,3 і 0,4 мкм; для $TiAl$ — 1 і 1 мкм. Ці мікросхаруваті матеріали можна отримати у вигляді покриттів, фольги, листів чи інших напівфабрикатів. З листів методом пластичного деформування можна отримати заготовки складніших форм.

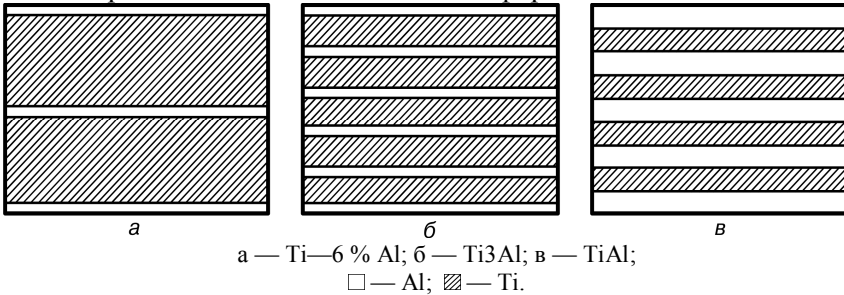


Рисунок 2.17 - Рисунок 2.1 - Схема трансформованих мікросхаруватих матеріалів $Ti-Al$:

При нагріванні мікросхаруватих матеріалів до температури вищої, ніж температура плавлення алюмінію, наприклад 700 чи 800 °С, проходить розплавлення мікросхарів алюмінію і розвиток фізико-хімічних реакцій, спочатку з участю рідкої фази, а потім і у твердій, що забезпечує трансформацію мікросхаруватих композицій в однорідний сплав заданого складу. Залежно від температури нагрівання і товщин мікросхарів час ізотермічної витримки, необхідний для отримання однорідного сплаву, можна варіювати в широких межах — від кількох хвилин до кількох десятків хвилин.

Нерівноважні процеси конденсації парової фази на основі створюють умови для розвитку різноманітних форм фізичної неоднорідності, зокрема мікропористості. Кількість, розміри, форма і просторовий розподіл пор залежить від хімічного складу парового потоку і умов конденсації (температури основи, швидкості конденсації, кута стикання атома чи молекули з основою та ін.).

На сьогодні існують експериментальні дані, які свідчать про можливість отримання товстих двофазних конденсатів із мікропористою, термічно стабільною структурою. Фізична суть механізму формування мікропористої структури при одночасному зародженні і рості в процесі конденсації сферичних частинок фаз A і B наведена на рис. 2.18.

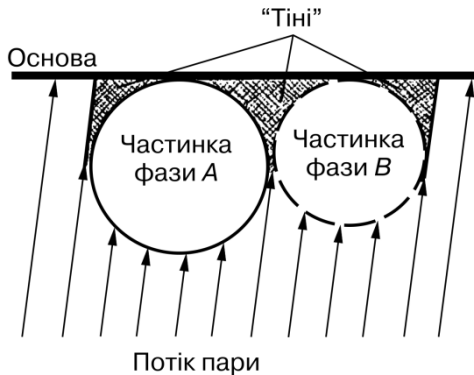


Рисунок 2.18 - Схеми “тіньових” ділянок, розміщених біля частинок фаз A і B

“Тіньові” зони утворюються на стадії конденсації зародків частинок на локальних ділянках поверхні з підсиленням ефекту затемнення при зустрічі частинок, що розростаються, фаз A і B . Внаслідок цього в об’ємі конденсату формується структура, яка складається з частинок фаз A і B і розвиненої системи мікропор між ними. Термічна стабільність такої структури залежить передусім від характеру фізико-хімічної взаємодії фаз A і B .

Якщо фази A і B практично не взаємодіють одна з одною в процесі конденсації і при подальшій термічній дії, то структура конденсату буде відрізнятися високою термічною стабільністю. Високотемпературне нагрівання таких конденсатів приводить лише до коалесценції “тіньових” мікроділянок і до появи більш

рівноважних сферичних чи витягнутих, ізольованих чи з'єднаних між собою мікропор.

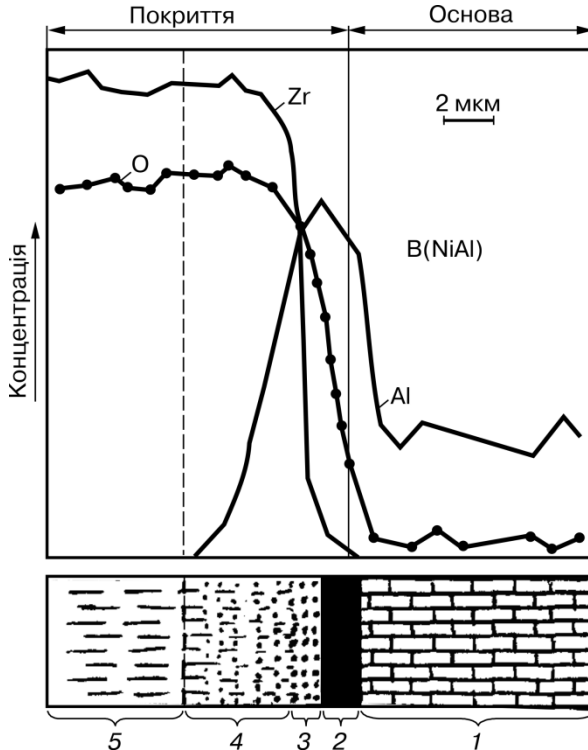
Прикладом таких матеріалів є товсті (0,5—0,6 мм) двофазні конденсати: NiCrAl-Al₂O₃, NiCrAl-ZrO₂. У цих системах практично відсутня взаємодія між фазами NiCrAl, ZrO₂, Al₂O₃. Збільшення температури основи збільшує відкриту мікропористість. Це зумовлено збільшенням розмірів частинок з підвищенням температури конденсації і відповідних розмірів “тіньових” ділянок. Коалесценція “тіньових” ділянок після завершення конденсації створює систему відкритої мікропористості.

Особливості випаровування багатокомпонентних сумішей з одного джерела зумовлюють створення покриття з контрольованим вмістом кожного елемента за товщиною. Зміна складу парової фази залежно від тиску пари кожного елемента формує градієнт концентрацій за товщиною конденсату.

Якщо $K < 1$ (при $K = 1$ сплав випаровується узгоджено), то спочатку випаровується компонент із високим тиском пари. Потім зі збільшенням кількості сплаву, який випарувався, починається випаровування компонентів із низьким тиском пари. Ця відмінність тим сильніша, чим більше значення параметра K відрізняється від одиниці і чим вища вихідна концентрація компонента A . Внаслідок вказаних змін складу парової фази формується градієнт концентрацій за товщиною покриття. Прилеглі до поверхні конденсації шари містять у собі максимальну кількість компонентів з високим тиском пари.

На рис.2.19 наведено розподіл алюмінію, цирконію і кисню та схему утворення відповідних структур у перерізі градієнтного покриття, що осажене на поверхню нікелевого сплаву, в якому масова частка Al становить 12 %. До поверхні основи прилягає прошарок, масова частка Al в якому становить 19—20 % і відповідно до β-фази (інтерметалід-NiAl).

За β-фазою лежить тонкий (менший, ніж 1 мкм) шар, який складається переважно з Al₂O₃ і який плавно переходить у двофазну область Al₂O₃ + ZrO₂, яка потім трансформується в кераміку ZrO₂(Y₂O₃). Градієнтні матеріали із зовнішніми оксидними (Al₂O₃, Al₂O₃-MgO), карбідними чи боридними шарами перспективні як тверді і зносостійкі покриття.



1 — основа; 2 — β -фаза; 3 — Al_2O_3 ; 4 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$; 5 — $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Рисунок 2.19 - Розподіл алюмінію, цирконію і кисню та схема утворення структур градієнтної перехідної зони

2.6 Класифікація методів вакуумно-конденсаційного нанесення покриття

Серед методів зміцнення поверхневих шарів деталей машин і конструкцій в останні роки дедалі ширше застосовуються методи вакуумно-конденсаційного нанесення покриття (ВКНП).

Техніка ВКНП передбачає використання корпускулярного потоку речовини на рівні атомів, молекул, іонів і взаємодії цього потоку з поверхнею твердого тіла. Наслідком такої взаємодії є або конденсація — осадження речовини на поверхню нанесення

покриття, або насичення речовиною поверхневого шару — модифікування поверхневого шару легуванням, імплантацією. Усі ці процеси відбуваються у вакуумі.

В англомовній літературі процеси, які використовують такі фізичні явища, як випаровування металів, сплавів або катодне розпилення у вакуумі, іонізацію газів та пари металів, фізичне осадження корпускулярного потоку речовини або сполуки металу з газом (нітридів, карбідів, боридів, силіцидів, оксидів), отриманих із використанням електричних явищ на поверхню холодної або мало підігрітої основи, називаються PVD-процесами (Physical Vapour Deposition Processes).

Процеси ВКНП (PVD) можна класифікувати за такими ознаками:

- за способами отримання корпускулярного потоку металів та сполук, що напилюються на поверхню виробу:

1) термічним випаровуванням металу або сполуки з безперервною або імпульсною дією джерела нагрівання;

2) іонним розпиленням металів і сполук;

- за способом нанесення матеріалу покриття:

1) конденсації з пари (*evaporation* — *E*) — нанесення неіонізованих або малоіонізованих (частки відсотка) парів металу або сполуки, які отримуються термічними методами шляхом випаровування. Іонізація парів відбувається не в тій зоні, де отримують пару;

2)- іонно-плазмове напilenня (*ion plating* — *IP*) — нанесення парів металу або сполук випаровуванням та термічною сублимацією, дуже іонізованих вакуумною дугою або іншим джерелом іонізації порівняно з конденсацією з пари;

3) розпилення (*sputtering* — *S*) — нанесення іонізованих парів металів шляхом розпилення металу іонами інертного газу, які отримуються внаслідок іонного розряду;

- за способами активації процесів нанесення покриття:

1) без активації процесу нанесення покриття;

2) реакційним методом, який дозволяє внаслідок реакції газів (азоту, кисню, аміаку, вуглеводневих газів) з парою металів отримати сполуки (нітриди, оксиди, карбіди тощо) на поверхні, на яку наноситься покриття;

3) активуванням процесу іонізації газів та парів металу

використанням додаткових фізичних процесів: тліючого розряду, постійних або змінних електричних, або магнітних полів тощо.

Переміщення електронейтральних частинок у напрямку напилюваного виробу відбувається завдяки різниці в парціальних тисках парової фази. Найбільший тиск пари, який досягає 133 Па і більше, спостерігається поблизу поверхні випаровування (розпилення). Це і зумовлює переміщення частинок у напрямку виробу, де тиск пари мінімальний.

Якщо частинка перебуває в іонізованому стані, то можна сформулювати потік внаслідок дії на нього електродинамічних сил. Напилення покриттів з іонізованих парових потоків більш бажане, оскільки частинки мають більшу енергію, і це полегшує утворення покриттів.

Процеси реакційного термовакuumного випаровування, в яких корпускулярний потік частинок активується в зоні між джерелом речовини, що випаровується, та поверхнею, на яку наноситься покриття, отримав назву *активоване реакційне випаровування (Activated Reactive Evaporation — ARE)*.

Процеси реакційного осадження покриття внаслідок активування потоку частинок, отриманих іонним розпиленням при енергійному супутному бомбардуванні півки, що росте, отримали назву *реакційне іонне напилення (Reactive Ion Plating — RIP)*.

Процеси іонного розпилення, активованого реакційного випаровування (*ARE*) та реакційного іонного напилення (*RIP*) отримали загальну назву іонно-плазмового напилення (*Plasma-Assisted (Activated) Physical Vapor Deposition (PA PVD)*).

Вакуумно-конденсаційне напилення термічним випаровуванням. Найбільш висока ефективність випаровування досягається при нагріванні матеріалу вищому, ніж температура його плавлення. Але можливе утворення потоку з достатньою для напилення концентрацією частинок при випаровуванні твердого матеріалу (наприклад, випаровування хрому).

Узагальнена схема процесу напилення покриття термічним випаровуванням розплавленого матеріалу наведена на рис. 2.20.

Найбільш чистий потік пари забезпечується при локальних способах нагрівання і утримання розплавленого матеріалу (рис. 2.20, б). При інших способах нагрівання відбувається контактування розплавленого матеріалу або з матеріалом нагрівника пряме

резистивне нагрівання (рис. 2.20, в), або з матеріалом тигля (рис. 2.20, з).

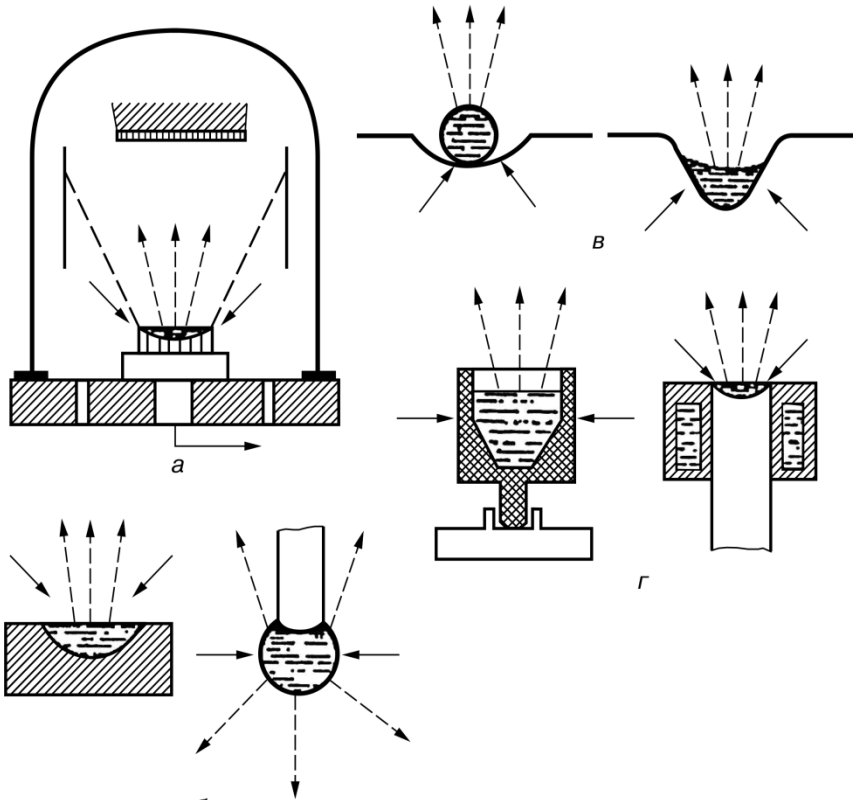


Рисунок 2.20^б - Узагальнена схема вакуумного конденсаційного напilenня покриття термічним випаровуванням (а), способи випаровування матеріалу (б—з)

При “контактному” нагріванні необхідно забезпечити мінімальний ступінь взаємодії розплавленого матеріалу з тиглем або нагрівником. Крім того, матеріал тиглів та нагрівників необхідно вибирати з незначною пружністю пари та високою стабільністю складу. При виконанні цих вимог можна запобігти істотному забрудненню покриття домішками.

Основним загальним параметром режиму роботи випарника джерела теплоти: резистора, індуктора, дуги, електронного проміння

є електрична потужність. Зі збільшенням потужності джерела електроживлення збільшується потужність джерела теплоти.

Регулювання потужності джерела електроживлення відбувається внаслідок зміни сили струму і напруги. Із потужністю джерела теплоти, розподілом її по поверхні нагрівання зв'язана температура матеріалу, який випаровується, та продуктивність процесу.

У практиці напilenня реалізуються джерела електроживлення потужністю від 0,5 до 200 кВт.

Від температури поверхні випаровування залежать тиск насиченої пари і швидкість випаровування.

Крім електричної потужності, до основних параметрів вакуумно-конденсаційного методу напilenня термічним випаровуванням належать:

- тиск у камері;
- дистанція напilenня;
- температура поверхні виробу, що напильється.

Тиск у камері вибирають від 10^{-2} Па і нижче. При вищому тиску ($P_k > 1,33 \cdot 10^{-1}$ Па) швидкість випаровування зменшується. Над поверхнею утворюється приповерхневий шар. Тиск у камері впливає на дифузію пари з цього шару. Необхідно вказати, що пружність пари практично не залежить від тиску в камері. При високому тиску насиченої пари ($P_0 > 133$ Па) швидкість випаровування зменшується. Це пояснюється зменшенням довжини вільного пробігу частинок над випарником.

Тиск у камері впливає на рівномірність напilenних покриттів. На практиці іноді використовують збільшення тиску для отримання покриттів з більшою рівномірністю за товщиною.

Дистанцію напilenня вибирають у межах 150—250 мм. Для оптимальних значень тиску в камері — меншу від довжини вільного пробігу напильованих частинок. Дистанція напilenня суттєво впливає на рівномірність покриття. Збільшення дистанції напilenня сприяє рівномірності покриття за товщиною, але при відстані, більшій за оптимальну, знижується коефіцієнт використання матеріалу (КВМ).

Температура поверхні виробу, що напильється, є одним із найважливіших параметрів процесу напilenня. Вона суттєво впливає на адгезійну міцність, структуру покриття, рівень залишкових

напружень і, таким чином, на якісні характеристики покриття.

Змінюючи температуру поверхні, яка напилюється, і відповідно структуру покриття, можна в широких межах регулювати його механічні властивості.

Оптимальні параметри напилення випаровуванням забезпечують утворення потоку частинок, який характеризується такими показниками:

- густиною потоку 10^{16} — 10^{22} частинок/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) ;
- середньою кінетичною енергією 0,2—0,5 еВ;
- ступенем іонізації 0,02—1,2 %;
- швидкістю зростання покриття ~ 1 мкм/хв і більше.

Для підвищення ступеня іонізації та енергії напилюваних частинок використовують різні способи стимуляції потоків, наприклад іонно-плазмовий.

Резистивне нагрівання розпилюваного матеріалу відбувається внаслідок електричного опору резистора.

Теплота від резистора до розпилюваного матеріалу передається безпосередньо (рис. 2.20, в) або через стінку тигля (рис. 2.20, г). Досить часто як резистори використовуються човники з різним робочим об'ємом.

Перевагою способів ВКНП з резистивним нагріванням розпилюваного матеріалу є простота конструкції випарника та джерела електроживлення, зручність контролю та регулювання режиму роботи випаровування.

Основний недолік випарників із резистивним нагріванням полягає в обмеженні максимальної температури випаровування до 1500 °С. Крім того, ці способи енергоємні, мають низьку питому потужність і малу продуктивність.

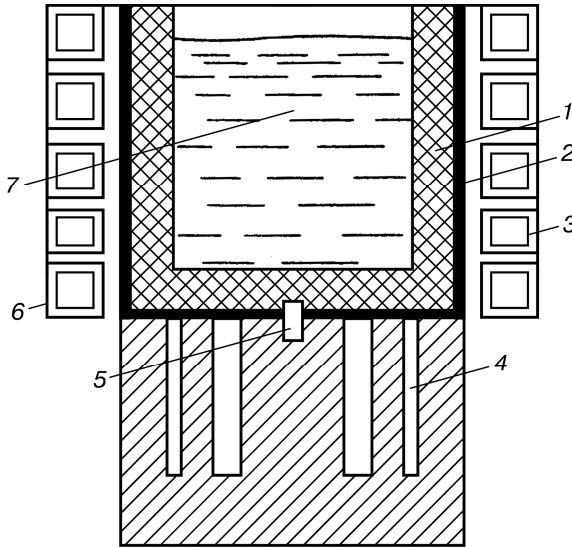
Високочастотне індукційне нагрівання при напиленні покриття термічним випаровуванням здійснюється високочастотним індуктором.

Конструктивна схема випарника з ВЧ-індукційним нагріванням наведена на рис. 2.21.

Безпосереднє нагрівання матеріалу в тиглі відбувається внаслідок енергії від електромагнітного поля. Це зумовлює коливання полярних молекул та частинок, які заряджені.

Залежно від конструкції індуктора, маси матеріалу та

потужності ВЧ-генератора час нагрівання становить від кількох секунд до часток секунди.



1 — тигель; 2 — теплоізоляція; — індуктор; 4 — підставка; 5 — центральний стрижень; 6 — електроізоляційне покриття 7 — матеріал, що випаровується

Рисунок 2.21 - Конструктивна схема випарника з ВЧ-індукційним нагріванням

Товщину шару Z , яка проплавляється, можна визначити за формулою:

$$Z = 5030 \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}}, \quad (2.31)$$

де ρ — питомий опір матеріалу;
 μ — магнітна проникність;
 f — частота струму.

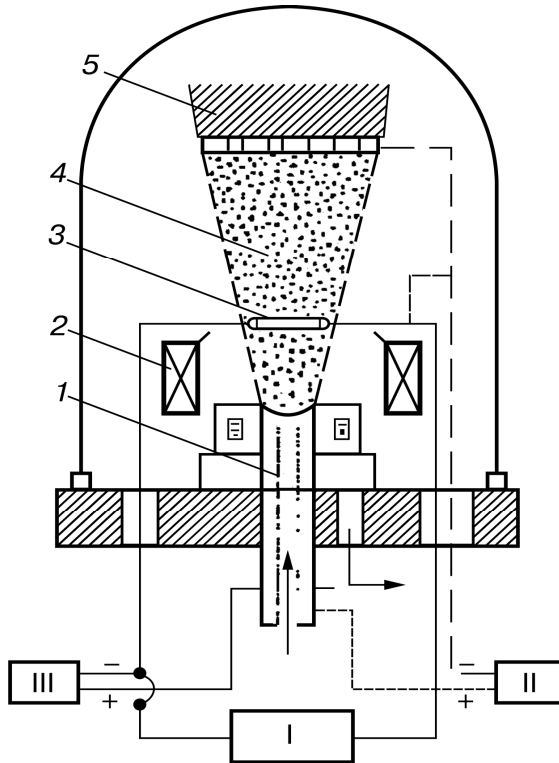
При випаровуванні пари утворюється потік, направлений до поверхні наповнення. Процес здійснюється в жорстких камерах.

При запуску тигельних випарників для запобігання викидам

розплавленого матеріалу необхідно проводити попередню дегазацію.

Порівняно з резистивним нагріванням індукційне високочастотне нагрівання більш ефективне. Коефіцієнт використання енергії значно підвищується. Недоліком цього способу є досить висока складність обладнання і його вартість.

Дугове нагрівання при напиленні покриття термічним випаровуванням (рис. 2.22) відбувається дуговим розрядом прямої полярності.



- I* — розпилюваний матеріал (анод); *2* — система стабілізації та фокусування; *3* — термокатод; *4* — потік напилюваних частинок; *5* — напилюваний виріб;
I — джерело живлення накалу катода;
 II — високовольтне джерело живлення при електронно-променевому нагріванні;
 III — низьковольтне джерело живлення дугового розряду

Рисунок 2.22 - Схема процесу напилення покриття дуговим випаровуванням розплавленого матеріалу у вакуумі

Спочатку для нагрівання і розплавлення матеріалу використовують електронний промінь, а потім замінюють джерело теплоти на дуговий розряд з анодною формою дуги та фіксацією анода на поверхні розплаву.

В основу устаткування покладено конструкцію електронно-променевої гармати з кільцевим катодом, який живиться від джерела розжарення катода I. Термокатод працює в режимі електронно-променевого та дугового процесів. На розпилюваний матеріал подається позитивний потенціал від високовольтного джерела живлення II при електронно-променевому нагріванні та низьковольтного III для дугового розряду. На початку процесу від кільцевого катода Z, який розігрівається за допомогою джерела живлення I, емітуються електрони. Ці електрони за допомогою джерела II прискорюються і бомбардують заготовку.

Електронний промінь не тільки розплавляє і випаровує матеріал, а й іонізує потік пари, створює умови наступного збудження дугового розряду. Вмикається джерело живлення III і загоряється дуга. При цьому джерело живлення II вимикається.

Енергія і кількість частинок, які бомбардують катод, малі для емісії вторинних електронів. Це зумовлює те, що утворений розряд належить до несамостійних.

Для полегшення збудження розряду доцільно використовувати напускання в камеру робочого газу, наприклад, аргону.

У процесі інтенсифікації розряду напускання газу зменшують, і в подальшому розряд горить лише в парі розпилюваного матеріалу при тиску в камері 10^{-2} — 10^{-3} Па. При цьому параметри розряду такі: сила струму — до 150 А і більше, напруга — 30...70 В.

Спосіб забезпечує високу продуктивність напилення, яке не поступається електронно-променевому нагріванню. Ступінь іонізації потоку пари може досягати 100 %. Завдяки цьому з'являється можливість керування енергією частинок за допомогою їх прискорення в напрямку поверхні напилення. З цією метою передбачено високовольтний випрямляч II, від'ємний потенціал якого подається на виріб. Змінюючи напругу на джерелі від'ємного зміщення, проводять активацію і очищення поверхні.

Найважливішим параметром, який визначає ефективність процесу, є потужність дуги.

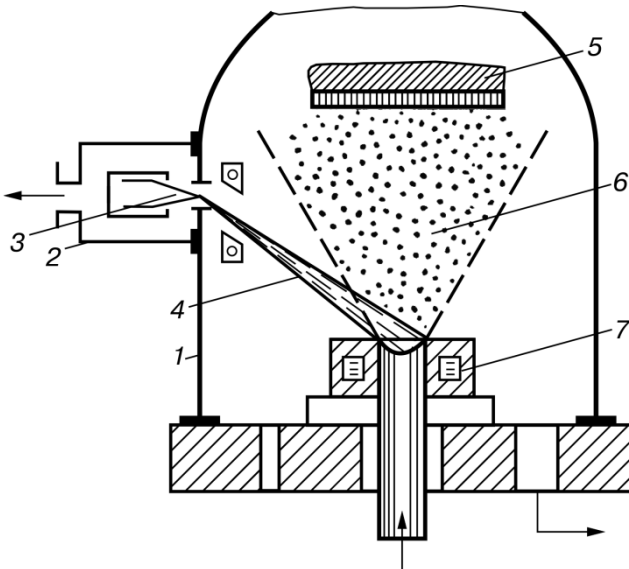
В установках, які працюють за схемою випарника з анодною

формою дуги, реалізуються високі потужності розряду до 10 кВт і більше. Цим досягається висока продуктивність процесу. Практично повністю іонізований потік пари дає можливість формувати покриття з високою адгезійною та когезійною міцністю. Цей процес можна віднести до процесів PA PVD.

Електронно-променеве нагрівання при вакуумно-конденсаційному напыленні покриття є найбільш ефективним і поширеним для нагрівання і випаровування розпилюваного матеріалу.

Відомо багато різних схем випарників і установок для вакуумно-конденсаційного напылення з використанням електронно-променевого нагрівання.

Одна із схем, яка досить часто трапляється, наведена на рис. 2.23.



1 — робоча камера; 2 — камера електронно-променевої гармати; 3 — електронно-променева гармата; 4 — електронний промінь; 5 — виріб; 6 — потік напылюваних частинок; 7 — водоохолоджуваний тигель

Рисунок 2.23 - Схема електронно-променевого випаровування при вакуумно-конденсаційному нанесенні покриття з незалежними вакуумними системами робочої камери і камери електронно-променевої гармати

До катода та анода електронної гармати від джерела живлення подається високовольтне навантаження. Термокатод емітує електрони, які прискорюються в напрямку водоохолоджуваного анода. Відхиляючи та фокусуючи електромагнітні системи, сформований промінь спрямовують на матеріал, який випаровується.

Електронний промінь належить до поверхневих джерел нагрівання. Суть процесу електронно-променевого нагрівання полягає в тому, що електрон після проходження електричного поля з прискорювальною напругою набуває кінетичної енергії.

При взаємодії електрона з поверхнею матеріалу виділяється енергія у вигляді рентгенівського випромінювання, вторинних електронів і теплоти. На рентгенівське випромінювання витрачається приблизно 0,1 % енергії, на вторинні електрони — приблизно 15 - 30 %, решта енергії йде на нагрівання. При прискорювальній напрузі $U = 15 - 20$ кВ електрони укорінюються в поверхню на глибину 1 - 2 мкм. Основне гальмування електрона та виділення теплоти відбувається в кінці шляху гальмування. Тому джерело теплоти знаходиться в самому матеріалі, що нагрівається. Цим пояснюється висока ефективність електронно-променевого нагрівання, особливо при максимальному фокусуванні променя.

При електронно-променевому нагріванні утворюються умови для отримання однорідних за товщиною покриттів із різною пружністю пари. Для отримання однорідних за складом покриттів з початку процесу виріб закривається екраном, і після закінчення часу перехідного періоду екран відкривається, і відбувається напilenня.

Найбільш важливим параметром процесу електронно-променевого напilenня є потужність променя. Регулюється вона переважно прискорювальною напругою, яка впливає на кінетичну енергію електрона. Залежно від типу гармати прискорювальна напруга може бути в межах 5-60 кВ. До пара-метрів процесу належить тиск у камері та струм пучка променя. Для різних гармат він знаходиться в межах $\sim 50-500$ мА.

Процес електронно-променевого випаровування здійснюється у вакуумі при тиску, не нижчому, ніж 10^{-3} Па. Широке поширення набули електронно-променеві установки з гарматами потужністю 100—200 кВт.

Енергія атомів у потоці, як і в інших способах напilenня покриття випаровуванням, мала і становить 0,2-0,3 еВ, ступінь

іонізації частинок - 0,05-0,1 %. Але для цього способу наплення характерна висока густина парового потоку.

До основних переваг наплення покриттів електронно-променевим випаровуванням належать:

- висока продуктивність, наприклад, для установок з трьома-чотирма випарниками вона становить до 10-15 кг/год пари, а швидкість конденсації - 50...100 мкм/хв;

- можливість наплення покриття зі сплавів та деяких сполук;

- підвищені механічні властивості покриття.

До недоліків належать: підвищена складність установок у виготовленні та експлуатації, а також наявність жорсткого опромінення при високих прискорювальних напругах.

Іонно-плазмове вакуумно-конденсаційне наплення покриття термічною сублимацією матеріалу.

При цьому способі нанесення покриття здійснюється розпилення матеріалу локальною дією на його поверхню енергетичних імпульсів. Внаслідок цього на мікроділянках створюються умови для швидкісного випаровування твердого матеріалу.

При густині енергії 10^7 - 10^9 Вт/см² на поверхні матеріалу реалізується процес розпилення та випаровування з утворенням потоку частинок, що напилуються. У більшості випадків продукти розпилення ізотропно розлітаються в межах півсфери. Основна частина продуктів ерозії складається з парової фази.

Практично процес розпилення-випаровування супроводжується утворенням найдрібніших частинок конденсованої фази. Тверді або рідкі частинки мають розмір від часток до десятків мікрометрів і розлітаються зі швидкістю 1-10 м/с. Такі частки називають краплинною фазою потоку. Однією з причин виникнення краплинної фази є оклюзія газів, нерівномірність мікро- та макроструктури матеріалу, що розпилюється. Перехід краплинної фази в покриття здебільшого недопустимий. Тому при напленні покриття способом вибухового розпилення необхідні пристрої для відділення сконденсованої фази від основного потоку частинок, що напилуються.

Рівень сучасної техніки дає можливість здійснити формування корпускулярного потоку матеріалу з використанням різних імпульсних джерел теплоти, які переміщуються по поверхні

розпилюваного матеріалу. Це може бути електронний або лазерний промінь, електричні розряди тощо.

Досить ефективно процес нанесення покриття відбувається в так званій металевій плазмі - високострумовому низьковольтному розряді, який горить у парі матеріалу.

За способом генерації плазми вакуумні дуги розподіляються на катодну і анодну форми, в яких генерація металевої плазми здійснюється відповідно катодними та анодними плямами.

На охолоджуваних катоді і аноді з розвиненою поверхнею реалізується катодна форма дуги, що розвивається в парі матеріалу катода, який викликає ерозію мікроплям. Основна частина розрядної напруги складається з катодного падіння потенціалу.

Для катодної форми дуги існує мінімальна критична сила струму (від одиниць до сотень амперів залежно від матеріалу катода та параметрів електричної мережі), вище якого можна отримати стійкий електричний розряд. Тому стаціонарний катодний режим генерації плазми стійко реалізується при силі струму, що перевищує критичну. Звичайно це відбувається при електричній потужності понад 1 кВт.

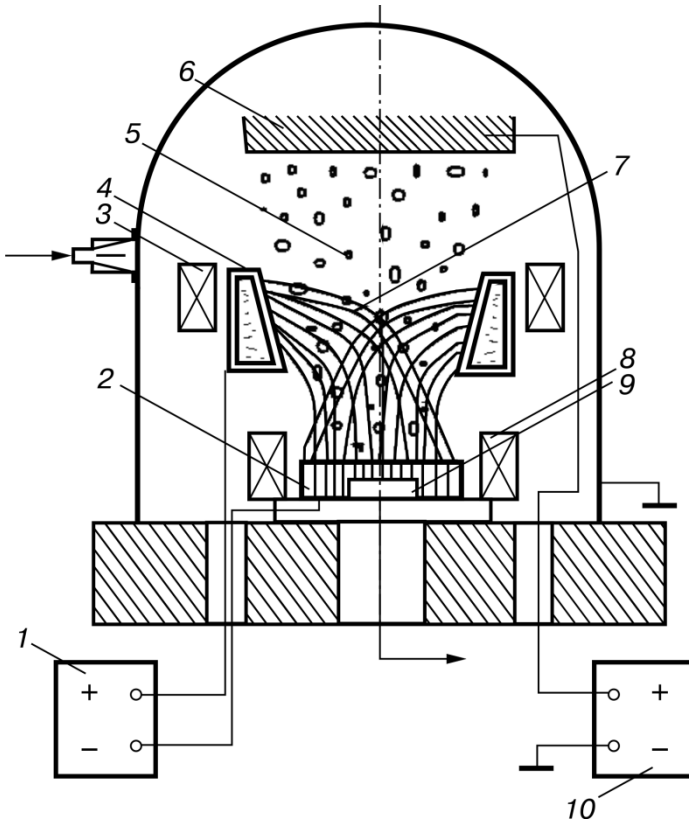
На рис. 2.24 наведено схему вакуумного наплення покриття розпиленням катода дугою низького тиску. Цей спосіб розроблено Харківським фізико-технічним інститутом і названий конденсацією з іонним бомбардуванням (КІБ).

У технічній літературі такий спосіб ще називають іонно-плазмовим вакуумним напленням, підкреслюючи, що формування покриття переважно відбувається з іонізованого потоку частинок.

Процес здійснюється в жорсткій камері у вакуумі при тиску $10 \cdot 10^{-1}$ Па. Між розпилюваним матеріалом - катодом 2 та мідним водоохолоджуваним анодом 4 - збуджується дуговий розряд. З цією метою використовують силове джерело живлення постійного струму I з напругою холостого ходу 60-80 В. Для збудження дуги використовують різні схеми (допоміжний електрод, плавку вставку тощо).

Стабілізація катодної плями в межах площини матеріалу, що розпилюється, передбачена за допомогою електромагнітної котушки 8. Дуговий розряд 7 протікає в парі матеріалу катода. В окремих катодних плямах відбувається безперервний процес самочинного руйнування чарунок і безперервне утворення нових. Густина струму

в катодних плямах становить 10^5 - 10^7 А/см² при частоті коливань того ж порядку. Таким чином, дуга відіграє роль імпульсного джерела нагрівання.



- 1 - джерело електроживлення; 2 - розпилюваний матеріал (катод);
 3 - електромагнітні торцеві прискорювачі; 4 - водоохолоджуваний анод;
 5 - потік напилюваних частинок; 6 - виріб; 7 - дуговий розряд;
 8 - стабілізаційна електромагнітна котушка; 9 - канал водоохолодження;
 10 - високовольтний випрямляч

Рисунок 2.24 - Схема вакуумного напилення покриття розпиленням катода дугою низького тиску

Стійкість дуги залежить від того, як легко випаровується матеріал катода під дією енергії, яка виділяється в катодних плямах. Сила струму у катодній плямі може бути від одиниць до сотень амперів при густині потужності від 10^7 до 10^8 Вт/см².

Розподіл катодних плям відповідає закону Гаусса, а їх переміщення - броунівському руху. Відштовхуючись один від одного, вони переміщуються до периферії площі катода і стабілізуються на торці катода котушками 8.

Необхідними умовами генерації потоку частинок, що напилуються, є великі потужності, які виділяються на катодних плямах, та високий тиск пари при утворенні катодних струменів.

Найбільш стабільно процес розпилення матеріалу катода проходить при охолодженні його водою 9 (холодний катод).

При катодному розпиленні використовують нееродуючі аноди 4. Їх робота проходить у ненапруженому тепловому режимі. Необхідно прагнути до мінімального падіння анодного потенціалу та дифузного розподілу розряду по поверхні анода. При цьому знижується абсолютна величина енергії, що виділяється на аноді, і величина питомої енергії на одиницю площі. Анодна пляма переміщується по поверхні зі швидкістю приблизно 10^4 м/с. Це запобігає руйнуванню анода.

Пара розпилюваного матеріалу при проходженні крізь дуговий розряд значною мірою іонізується. Залежно від умов процесу ступінь іонізації змінюється у широких межах - від 20 до 90 %. Завдяки цьому з'являється можливість формування потоку 5 у напрямку виробу 6.

На практиці використовують два способи дії на іонізовані частини потоку: електромагнітна дія та подача на виріб від'ємного зміщення. Найбільший вплив на ефективність процесу справляють питома потужність дугового процесу, потенціал зміщення, який подається на виріб, та індукція магнітного поля. Ці параметри визначають середню енергію іонів, густину потоку енергії плазмового струменя, густину потоку іонів та інші показники.

З підвищенням питомої потужності дуги збільшується швидкість розпилення катода і продуктивність напилання. При цьому поліпшуються показники параметрів потоку частинок.

Питома потужність дуги регулюється двома параметрами: силою струму дуги та площею розпилюваного катода. Напряга дугового розряду змінюється мало і становить 30-40 В. При заздалегідь заданих розмірах площі розпилюваного матеріалу основним енергетичним параметром є сила струму дуги.

Сучасні установки дають можливість вести процес при силі

струму від 20 до 1000 А. Найчастіше використовується сила струму 100-300 А при густині 1-20 А/см². Якщо збільшити густину струму, різко зросте кількість конденсованої фази в паровому потоці.

Від'ємний потенціал на виріб подається високовольтним випрямлячем 10, який забезпечує регулювання напруги в широких межах. В електромагнітних (холівських) торцевих прискорювачах 3 прискорення частинок відбувається під дією електромагнітних сил.

У системах із холівським прискорювачем іонізованих частинок на відміну від електродугових випарників з електростатичним прискоренням забезпечується формування сфокусованих, практично повністю іонізованих і прискорених незалежно від технологічного об'єкта плазмових потоків, внаслідок чого при однакових значеннях електричної потужності холівські прискорювачі мають вищу продуктивність, яка підвищує продуктивність випарників у п'ятьдесят разів, а вищий ступінь іонізації плазмового потоку забезпечує гнучке керування і ефективніше протікання процесів синтезу.

Індукція магнітного поля найбільше впливає на густину потоку іонізованих частинок. Найчастіше використовують значення індукції в межах від 0 до 4,5 мТл.

Потенціал зміщення найбільше впливає на швидкість іонного травлення вихідної поверхні напилення та швидкість конденсації. При ерозії катода на поверхні диска утворюються чашоподібні заглиблення.

Стабільність процесу залежить від температури розпилюваного матеріалу. Підвищення температури порушує кінетику переміщення катодних плям, підвищує кількість конденсованої фази в потоці.

Для вилучення впливу температурного фактора матеріал катода інтенсивно охолоджується водою.

Для стабілізації дугового розряду тиск у камері підтримується на рівні від 10⁻¹ до 10⁻² Па. Дистанція напилення знаходиться в межах 200-350 мм.

На стабільність процесу, крім перелічених технологічних параметрів, великий вплив справляють конструкція, розміри анодного вузла та конструкція магнітних систем стабілізації катодної плями на торці матеріалу, що розпилюється, магнітного прискорювача.

Спосіб КІВ можна віднести до процесів РА PVD. Він широко використовується для нанесення покриття різного призначення з

багатьох матеріалів, найбільшого поширення він отримав при вакуумному реакційному напиленні (спосіб ARE) зносостійких покриттів, наприклад, при напиленні твердих зносостійких матеріалів на різальні та інші інструменти.

При використанні оптимальних параметрів режиму іонно-плазмового напилення можна утворити потоки з широкими межами показників:

- густина потоку частинок 10^{20} - 10^{21} частинок/($\text{cm}^2 \cdot \text{c}$);
- енергія частинок 5-40 eV;
- ступінь іонізації 20-90 %;
- швидкість частинок 10^3 - 10^5 м/с;
- кількість конденсованої фази до 10 %.

До переваг методу належать:

- універсальність за матеріалами, що напилюються, та покриттям;

- висока продуктивність процесу 1-3 мкм/хв і вище;
- висока якість покриття, особливо адгезійна міцність;
- достатня кількість керованих параметрів процесу та гнучкість їх регулювання;
- спрощене отримання покриття з рівномірною товщиною.

До недоліків методу належить наявність у потоці значної кількості сконденсованої фази. Це ускладнює установки для напилення внаслідок введення нових вузлів для сепарації потоку.

Перспективними напрямками розвитку процесу є використання анодної форми дуги, використання сканувального імпульсного, лазерного або електронного променя тощо.

Вакуумно-конденсаційне нанесення покриття іонним розпиленням.

Іонне розпилення (*sputtering*) як метод отримання покриття полягає в бомбардуванні позитивними іонами твердої мішені (катода) з матеріалу, що наноситься, з подальшим осадженням розпиленних частинок на поверхні деталей. Дуже часто цей процес називають катодним розпиленням.

Джерелом позитивних іонів є плазма тліючого розряду (постійного або високочастотного), яка горить у середовищі робочого газу при невисокому тиску в камері ($1 \cdot 10^{-1}$ Па).

Робочим газом може бути або інертний газ (наприклад, аргон), або при реакційному напиленні активні гази: азот, оксид вуглецю

тощо.

Іонні розпилювальні системи можна поділити на дві основні групи:

1) плазмоіонні, в яких мішень знаходиться в газорозрядній плазмі, що створюється тліючим дуговим або високочастотним розрядом, а розпилення відбувається внаслідок бомбардування мішені іонами, добутими з плазми;

2) з автономним іонним джерелом без фокусування або з фокусуванням іонних струменів, які бомбардують мішень.

Плазмоіонні системи класифікуються:

- за кількістю електродів: діодні, тріодні тощо;

- за видом напруги, що використовується: постійна, високочастотна;

- за наявністю або відсутністю потенціалу на виробі, на який напилується: зі зміщенням або без зміщення.

Якщо розпилюваний матеріал (мішень) є діелектриком або високоомним напівпровідником, то замість постійного струму використовують високочастотний.

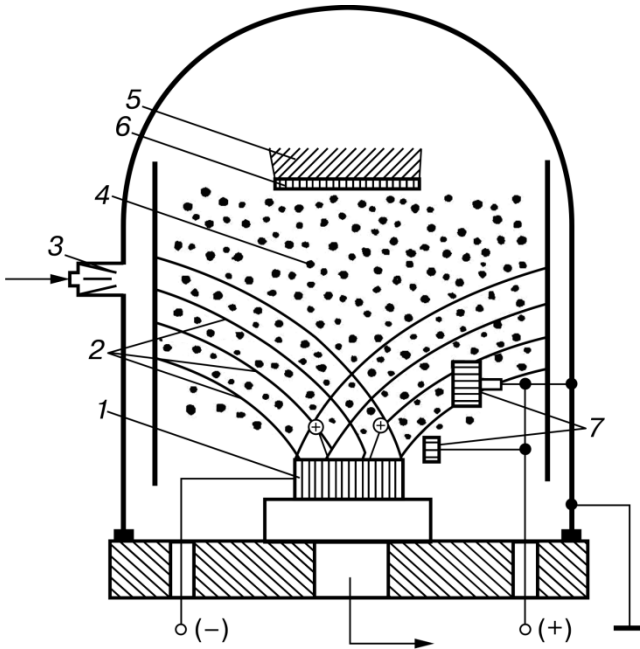
Використання іонного струменя від автономного джерела дає змогу отримати більші швидкості розпилення при більшому вакуумі, ніж у плазмоіонних системах, і послідовно розпилювати кілька мішеней. У системах з іонним джерелом потік позитивно заряджених частинок отримують внаслідок формування іонів у плазмі газового розряду, їх екстракції з плазми, прискорення і фокусування в системах іонної оптики.

Серед плазмоіонних способів на практиці дістали поширення діодні, тріодні та магнетронні системи.

Діодна схема іонного розпилення подана на рис. 2.25.

Розпилений матеріал у вигляді диска або пластини товщиною кілька міліметрів та розміром поверхні, близьким до площі поверхні виробу, який напилується, закріплюють на водоохолоджуваному катоді, до якого підводять від'ємний потенціал джерела живлення.

Другий електрод - анод, який розміщують на відстані кількох сантиметрів від катода. У деяких випадках анод може бути опорою для закріплення виробу. На анод подається додатний потенціал джерела живлення. Разом із камерою він знаходиться під потенціалом землі. Для полегшення ініціювання тліючого розряду використовують допоміжний анод 7.



1 - напилюваний матеріал (катод); 2 - тліючий розряд; 3 - натікач; 4 - потік напилюваних частинок; 5 - виріб; 6 - покриття; 7 - анод

Рисунок 2.25 - Діодна схема напилення покриттів іонним розпиленням

Умови існування тліючого розряду при діодній схемі ускладнені. Тому процес здійснюється при максимально високому тиску робочого газу, який допускається (1-10 Па), та підвищеній напрузі джерела електроживлення (5-10 кВ). Густина іонного струму не перевищує 1,1-1,5 mA/cm^2 . Швидкість розпилення катода і конденсації досить мала - 0,2-2 nm/s . При діодній схемі утворюються вторинні високоенергетичні електрони (3-5 кВ), які бомбардують поверхню напилення, сприяючи неконтрольованому перегріванню виробу.

Для напилення діелектриків використовують височастотне катодне розпилення.

У процесі іонного бомбардування на поверхні діелектрика, який розпилюється, накопичується позитивний заряд. Внаслідок цього густина потоку іонів та їх енергія істотно зменшується, і

розпилення практично припиняється. Високочастотна схема катодного розпилення дає змогу в позитивні півперіоди нейтралізувати позитивні заряди, а в негативні півперіоди відбувається розпилення матеріалу катода.

Діодну схему катодного розпилення використовують переважно для напилення тонких плівок при виробництві інтегральних схем. Для напилення захисного покриття вона мало ефективна.

Для підвищення ефективності розпилення запропоновано тріодну схему іонного катодного розпилення (рис. 2.26). Гарячий катод є додатковим джерелом для електронів. Для збудження розряду між гарячим катодом і анодом подають високу напругу (1,0-2,0 кВ). Найбільша ефективність іонізації газу досягається внаслідок надання складного руху електронам, напрямлених через магнітну котушку. Магнітне поле діє на тліючий розряд і змінює характер руху електронів. На важчі іони магнітне поле діє слабніше.

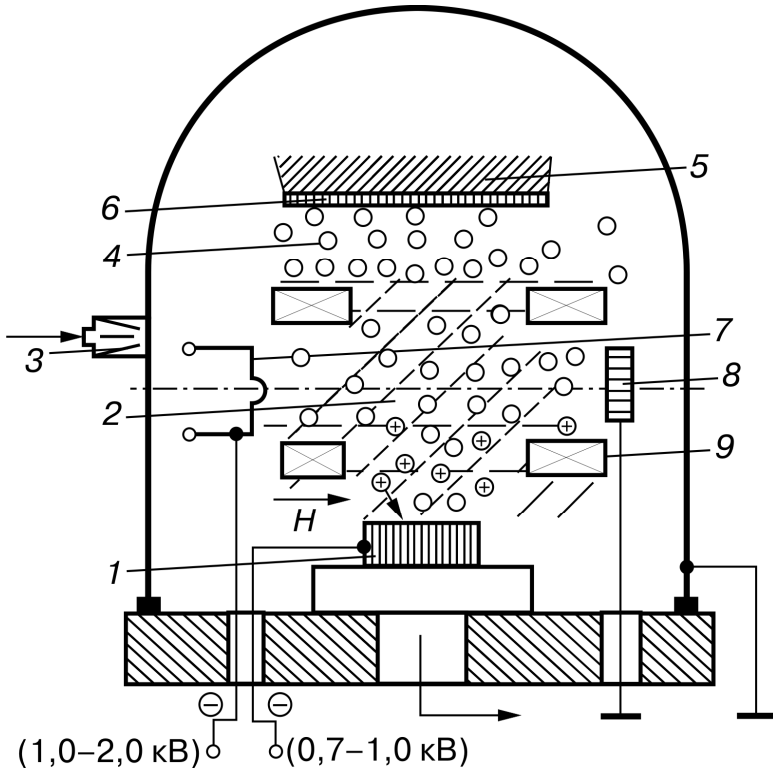
Переважно використовують поздовжнє магнітне поле, паралельне електричному полю в темному катодному просторі. Під дією магнітного поля електрони здійснюють складніший рух навколо магнітних ліній, наприклад, по спіралі. Збільшується ефективна довжина шляху електронів, і тому збільшується ступінь іонізації робочого газу.

Допоміжний катод, анод і котушка утворюють генератор плазми незалежно від розпилюваного матеріалу та напилюваного виробу.

Виріб, який напилюється, розміщується навколо плазми. Напруга, що подається на розпилюваний матеріал (катод), не впливає на розряд, який утворює плазму. Це дає змогу регулювати прискорювальну напругу, не доводячи її до високих рівнів.

На розпилюваний матеріал (холодний катод) подається від'ємний потенціал напругою 0,7-1,0 кВ. Створюються умови прискорення іонів з області гарячого катода в напрямку розпилюваного матеріалу. На анод подається додатне зміщення частинок відносно напилюваного виробу. Це запобігає переміщенню електронів до виробу і знижує можливість перегрівання виробу.

Тріодна схема процесу розпилення катода деякою мірою усуває недоліки діодної схеми.



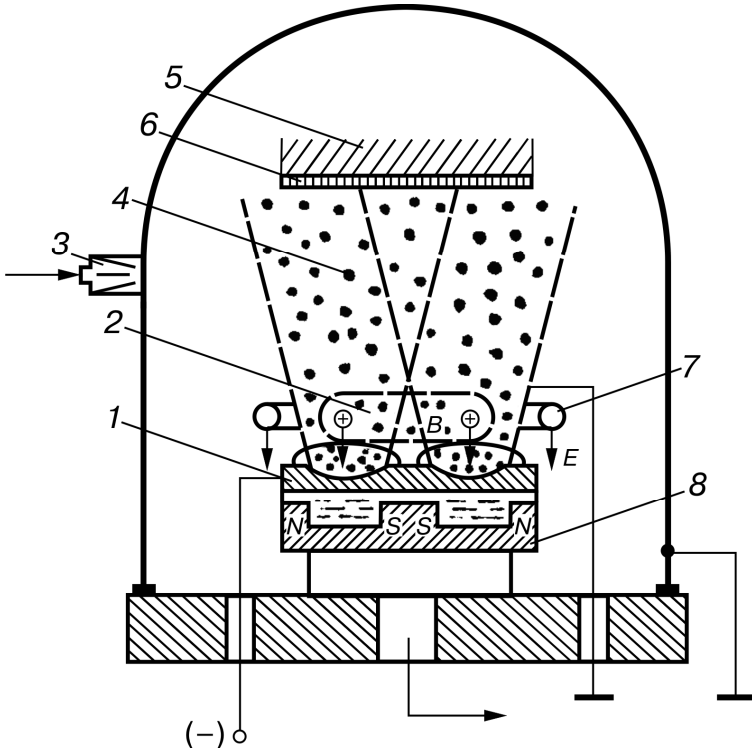
1 - матеріал-катод, що розпилюється; 2 - тліючий розряд; 3 - натікач; 4 - потік частинок; 5 - виріб; 6 - покриття; 7 - гарячий катод; 8 - анод; 9 - магнітна котушка
Рисунок 2.26 - Схема тріодного напilenня покриття іонним розпиленням

Процес здійснюють при більш низькому тиску робочого газу - 10^{-1} Па і нижче. Продуктивність процесу збільшується.

Основним недоліком розглянутих систем іонного розпилення є відносно низькі швидкості осадження покриття ($50-3000 \text{ \AA}/\text{хв}$) і малий ступінь іонізації потоку частинок, що осаджуються. Тому для отримання якісного покриття необхідно підтримувати температуру поверхні, на яку осаджується покриття, в межах $400-500 \text{ }^\circ\text{C}$ та подавати на неї від'ємний потенціал.

Подальше підвищення густини іонного струму і швидкості розпилення забезпечують магнетронні системи.

Магнетронну схему напылення покриття катодним розпиленням наведено на рис. 2.27.



1 - розпилюваний матеріал (катод); 2 - тліючий розряд; 3 - натікач; 4 - потік частинок; 5 - виріб; 6 - покриття; 7 - анод; 8 - постійні магніти

Рисунок 2.27 - Магнетронна схема напылення покриття іонним розпиленням

Під матеріалом, що розпилюється (катодом), встановлюють постійні магніти. Силкові лінії у вигляді дуги замикаються між полюсами N і S , утворюючи неоднорідне магнітне поле. Над катодом розміщують кільцевий анод. Коли подають постійну напругу 300-1000 В, між катодом і анодом утворюється електричне поле напруженістю E і виникає тліючий розряд.

Силкові лінії електричного поля перпендикулярні до поверхні катода та магнітних силових ліній B . Завдяки схрещеному магнітному та електричному полям електрони від катода переміщуються по циклоїді. У площині, паралельній площині електрода, створюється

область замкненого дрейфу. Відбувається багатократне зіткнення електронів із молекулами робочого газу, завдяки чому підвищується ступінь його іонізації і зростає бомбардувальних іонів поблизу матеріалу, який розпилюється.

Зона інтенсивного розпилення має вигляд замкненої доріжки, розмір і форма якої визначається геометрією системи.

У кільцеподібній зоні ступінь іонізації робочого газу наближається до 100 %. Це дає змогу досягти густини іонного струму 10-20 мА/см². Завдяки цьому швидкість розпилення наближається до електронно-променевого випаровування або термічної сублимації катода дугою низького тиску.

Границя швидкості розпилення визначається теплопровідністю розпилюваного матеріалу, умовами його охолодження. Водяне охолодження матеріалу катода запобігає його високому нагріванню і плавленню. Процес здійснюється при тиску 10⁻¹-10⁻² Па.

Магнетронні системи з різними просторовими формами мішені дають можливість напилати покриття на складні поверхні виробів, наприклад, на зовнішні та внутрішні поверхні циліндричних виробів.

Основні робочі характеристики магнетронних розпилювальних систем це:

- напруга на електродах;
- струм розряду;
- густина струму на мішені та питома потужність;
- індукція магнітного поля та робочий струм.

Від розміру та стабільності перелічених параметрів, які взаємно пов'язані між собою, залежить стабільність розряду і відтворення процесу нанесення покриття.

Струм розряду залежить від багатьох факторів: робочої напруги, робочого газу та його тиску, індукції магнітного поля, конфігурації магнетронної системи, матеріалу, який розпилюється, а також потужності джерела живлення.

У практиці наплення використовують силу струму у межах 100-1500 мА (0,1-50 мА/см²) та напругу розряду 500-1500 В.

Найбільша ефективність наплення досягається при тріодній або магнетронній схемі наплення. Процес здійснюється за низької напруги та високої густини струму. Тому продуктивність процесу переважно визначається силою струму, а не напругою.

Із збільшенням тиску робочого газу в камері підвищується

концентрація іонів у розряді і відповідно густина струму. Якщо збільшення тиску мале, то залежність близька до лінійної. Збільшенням тиску в камері до визначених меж можна підвищити продуктивність напилення без збільшення потужності джерела живлення. При високому тиску відбувається зворотна дифузія атомів на поверхню розпилення і продуктивність зменшується. Наприклад, при $P_k = 13,3$ Па тільки 10 % атомів виходить за межі темного катодного простору.

На стабільність розряду значно впливає тиск робочого газу, а також на формування покриття. Із підвищенням тиску збільшується стабільність розряду. Але підвищення тиску не сприяє повному перенесенню частинок на поверхню напилення. Відбувається втрата енергії частинок та їх розсіювання в об'ємі камери. Залежно від способу іонного розпилення процес відбувається при тиску $P_k = 10 \cdot 10^{-2}$ Па.

Дуже впливає на процес розпилення вид робочого газу. Максимальне розпилення викликають іони елементів, в яких заповнені *d*-оболонки (Cu, Ti, Ag та ін.) або *p*-оболонки (Ar, Kr та ін.). Переважно як робочий газ використовують аргон - найбільш доступний та економічний. Використовуються інші інертні гази. Чим важчий газ, тим ефективніший процес розпилення.

Дистанцію напилення вибирають мінімальною. Вона знаходиться в межах 40-150 мм. Завдяки цьому коефіцієнт використання маси наближається до 100 %. Зі зменшенням відстані іонний струм зменшується і швидкість розпилення знижується.

Коефіцієнт розпилення матеріалу мало залежить від його температури. Але при іонному бомбардуванні на катоді виділяється приблизно 75 % потужності розряду. Для того щоб уникнути небажаного підплавлення поверхні, розпилюваний матеріал інтенсивно охолоджують. Це дає змогу значно підвищити густину струму і відповідно швидкість розпилення.

На показники ефективності процесу істотно впливають конструктивні фактори устаткування. Прикладом цього може бути введення гарячого катода та магнітної системи в двохелектродну схему, що значно інтенсифікує процес розпилення, знижує нагрівання анода і зменшує небезпеку перегрівання виробу, що напилюється.

Густина потоку напилюваних частинок знаходиться в широких

межах. Найбільша густина 10^{20} - 10^{22} частинок/($\text{cm}^2 \cdot \text{c}$) досягається при магнетронній схемі і близька до густини при електронно-променевому випаровуванні і дуговому напиленні випаровуванням та сублімацією матеріалу катода. Для діодної схеми розпилення густина потоку менша - 10^{14} - 10^{16} частинок/($\text{cm}^2 \cdot \text{c}$).

Від способу напилення також залежить ступінь іонізації. Діодна та тріодна схеми забезпечують ступінь іонізації, який становить приблизно 1%. Магнетронна схема дає можливість збільшити ступінь іонізації розпиленних атомів до 20% і більше.

Енергія розпиленних атомів на багато разів вища від енергії атомів, які випаровуються. Середня енергія розпиленних атомів залежить від енергії бомбардувальних іонів E , властивостей розпилюваного матеріалу, кута вильоту і може досягати значення 200 eV і більше.

Основною перевагою методу нанесення покриття іонним катодним розпиленням є можливість отримання високоякісного покриття з металів, сплавів (в тому числі багатоконпонентного складу), хімічних сполук (при введенні в газорозрядну плазму реакційних газів); високої адгезії покриття до основи; збереження стехіометричного складу та рівномірності півки по товщині на великій площі основи і високої чистоти поверхні покриття, яка в більшості випадків не вимагає додаткової механічної обробки.

До недоліків методу належить:

- низький ККД процесу (приблизно 1%), тому що більша частина енергії витрачається на нагрівання матеріалу, що розпилюється;

- недостатній ступінь іонізації потоку розпиленних частинок, особливо при діодній та тріодній схемах розпилення.

Великі можливості приховані в удосконаленні магнетронної схеми розпилення. Перспективними є способи розпилення пучком прискорених іонів, які отримують в окремих камерах; іонно-кластерний метод, де конденсується іонізований потік багатоатомних частинок (кластерів), та ін.

Покриття, отримані іонним (катодним) розпиленням, використовуються для нанесення тонкого захисного покриття на прецизійних деталях машин та приладів, таких, як опори з газовим змащенням, на підшипниках ковзання та кочення для приладів, підвищення стійкості різального інструменту.

2.7 Обладнання для вакуумно-конденсаційного нанесення покриття

Оснoву вакуумно-конденсаційного нанесення покриття (ВКНП) методами фізичного осадження (Physical Vapour Deposition Processes - PVD) становить термовакuumне випаровування або розпилення. Тому за типом розпилювальних пристроїв установки для ВКНП можна класифікувати таким чином:

- установки термічного випаровування;
- установки термічної сублімації в безперервному або імпульсному розряді з іонним бомбардуванням катода (КІБ);
- установки іонного розпилення металів або сполук.

За способом активації корпускулярного потоку частинок, що напилуються, установки ВКНП можна класифікувати так:

- установки без активації частинок;
- установки з активацією процесів іонізації газів або пари матеріалів шляхом використання додаткових фізичних процесів: тліючого розряду, постійних або змінних електричних полів, додаткових джерел емісії електронів тощо (активні методи);
- установки з активацією процесу нанесення покриття внаслідок використання реакційних газів, які дають змогу отримати відповідну тверду сполуку на поверхні, що покривається, завдяки реакції з парою металів (реакційний метод).

Крім того, установки для ВКНП класифікуються за такими ознаками:

- за режимом роботи (установки з періодичною, напівперервною і безперервною дією);
- за конструктивним компонуванням (установки з вертикальною (ковпаковою) та горизонтальною камерою);
- за структурною будовою (однопозиційні і багатопозиційні установки);
- за характером відкачувальних пристроїв (установки з мастильними засобами відкачування і безмастильними, які відповідають низьковакуумним і високовакуумним системам);
- за призначенням (лабораторні, промислові для малосерійного та багатосерійного виробництва установки).

Принципові структурно-технологічні схеми установок для ВКНП мають такі системи, пристрої та прилади:

- вакуумну систему, яка містить у собі робочу камеру, засоби відкачування та ін.;
- випаровувальні або розпилювальні пристрої - генератори потоку частинок, які напилюються;
- систему енергоживлення;
- системи постачання робочим газом, водяного охолодження і підігрівання;
- транспортувальні пристрої та оснащення;
- системи контролю і керування;
- інші допоміжні пристрої і прилади.

Функціональна блок-схема установки для ВКНП наведена на рис. 2.28.

Установки виготовляються в однокорпусному виконанні або в складі кількох блоків, пов'язаних між собою комунікаційними мережами.

В окремі блоки можуть бути внесені:

- робоча камера з розпилювачами;
- система енергоживлення;
- система керування.

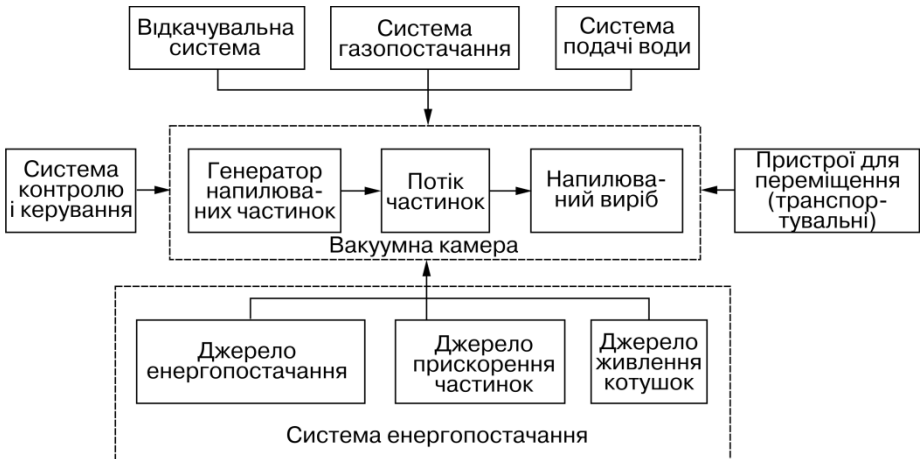
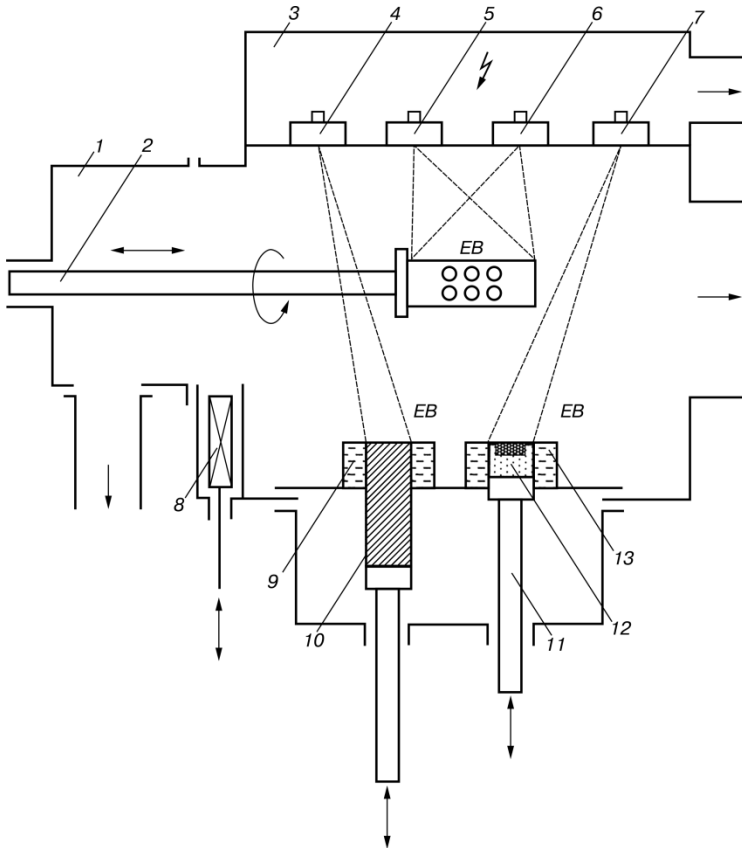


Рисунок 2.28 - Функціональна блок-схема установки для ВКНП

Схему електронно-променевої установки для ВКНП наведено на рис. 2.29.



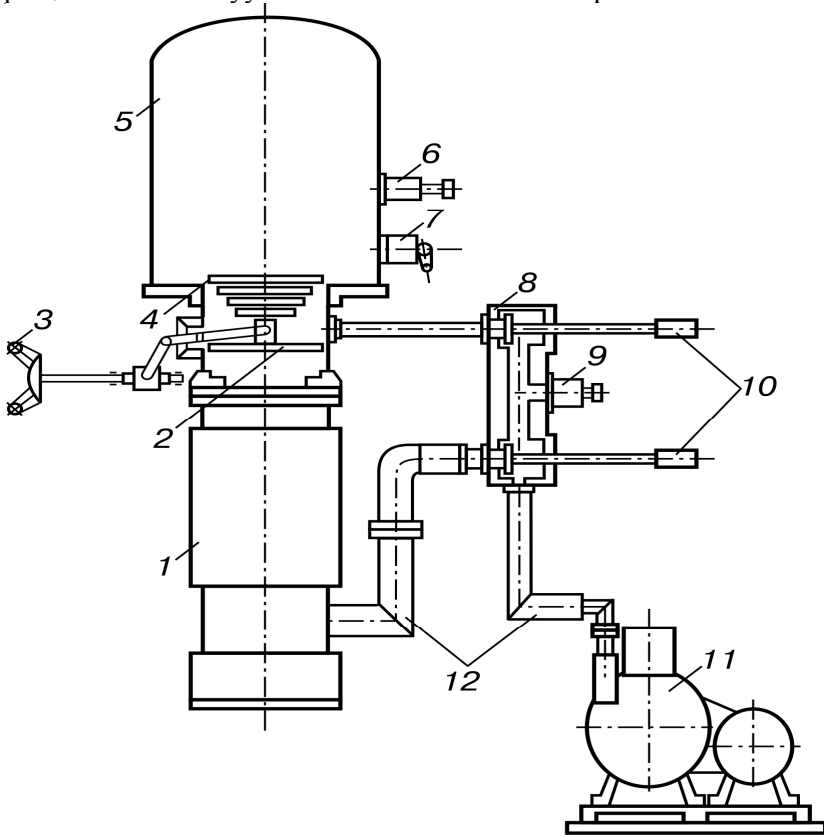
1 - робоча вакуумна камера; 2 - механізм кріплення і переміщення деталі; 3 - вакуумна камера електронно-променевих гармат; 4, 7 - електронно-променеві гармати для випаровування матеріалу; 5, 6 - електронно-променеві гармати для нагрівання виробу; 8 - вакуумна засувка; 9, 13 - водоохоложені тиглі; 10 - злиток металу, що випаровується; 11 - механізм подачі матеріалу; 12 - таблетки матеріалу, що випаровується

Рисунок 2.29 - Схема установки для електронно-променевого напilenня у високому вакуумі

Основна вимога до устаткування - надійність і високі техніко-економічні показники. Крім того, установки мають бути зручні в експлуатації, легко розбиратися для проведення ремонтних робіт та очищення, забезпечувати швидкість відкачування з робочої камери при мінімальному потоці пари мастила з вакуумної системи. Для виготовлення устаткування раціонально використовувати

корозійностійкі сталі та інші матеріали.

Вакуумна система установок. До вакуумної системи належать: робоча камера, відкачувальні насоси, комунікаційні трубопроводи, запірно-регулювальна апаратура, засоби вимірювання вакууму та парціального тиску, апаратура керування процесом відкачування. Спрощена схема вакуумної системи показана на рис. 2.30.



1 - паромасляний насос; 2 - вакуумний затвор; 3 - ручний привід; 4 - азотна пастка; 5 - ковпак; 6, 7, 9 - натікачі; 8 - клапанна коробка; 10 - рукоятки; 11 - механічний насос ВМ-7Г; 12 - трубопроводи

Рисунок 2.30 - Схема вакуумної системи установок

Вакуумна система призначена для створення розрідження в камері 5 і складається з механічного насоса 11 (ВМ-7),

паромастильного насоса 1 (Н-2Т), вакуумного затвора 2, клапанної коробки 8, натікачів 6, 7, 9 і трубопроводів 12, а також азотної пастки 4 спірального типу. Керують роботою вакуумної системи рукоятки 10; вакуумний затвор приводиться в дію ручним приводом 3.

Порядок вмикання вакуумної системи на відкачування однаковий для всіх вакуумних систем. Спочатку вмикають механічний насос, що відкачує систему до тиску 1,0 Па, а потім паромастильний насос, що забезпечує тиск у системі 10^{-3} - 10^{-5} Па. До основних параметрів вакуумних насосів відносять: граничний вакуум, початковий тиск, максимальний випускний тиск, швидкість відкачування. Для одержання вищого вакууму користуються азотною пасткою, пропускаючи крізь неї рідкий азот. Натікачі 6, 7, 9 служать для підтримання вакууму в заданому діапазоні (10^{-1} - 10^{-5} Па) і для напускання повітря під ковпак і у вакуумні насоси відповідно.

Робоча камера призначена для безпосереднього ведення процесу напilenня. Найбільш поширені камери ковпакового типу знаходяться на базовій плиті. Є також кубічні з відкидними люками та циліндричні з висувною або відкидною передньою стінкою.

Залежно від призначення установки в камері має підтримуватись вакуум від 1 до 10^{-5} Па.

Виготовляють камери, як правило, з корозійностійких сталей з мінімальним газовідділенням із поверхні.

У камері розміщують розпилювач, механізми закріплення і переміщення виробів, екрани, заслінки, маски, датчики контролю та інші пристрої.

На корпусі камери є люки для спостереження за процесом, патрубки з фланцями для з'єднання з вакуумопроводами, системами запуску робочого газу, розгерметизації камери, валами приводів та ін.

Для ущільнення використовують білу вакуумну гуму, витон, фторопласт, пластичні метали тощо, а при робочій температурі понад 60 °С - силіконову гуму.

Мідна трубка на зовнішній поверхні призначена для нагрівання камери або її охолодження. У системі охолодження установки, призначеної для охолодження проточною водою паромастильного насоса, ковпака і розпилювачів, передбачено гідрореле, що контролює наявність води в системі.

Для прогрівання ковпака, підковпачових пристроїв з метою

знегаження і усунення конденсації пари води при піднятті ковпака передбачена подача гарячої води в змійовик ковпака.

Для відкачування газів використовують *вакуумні насоси* двох типів: низьковакуумні (форвакуумні) та високовакуумні.

До низьковакуумних насосів належать насоси механічного типу з мастильним ущільненням. Найбільш поширені насоси - пластинчасто-роторного типу. Форвакуумні насоси серії НВЗ забезпечують швидкість відкачування $100-500 \text{ м}^3/\text{с}$ та розрідження в камері $10-10^{-1} \text{ Па}$.

Як високовакуумні насоси переважно використовують високовакуумні паромастильні агрегати типу АПВ зі швидкістю відкачування $100-700 \text{ м}^3/\text{с}$ і залишковим тиском у камері $10^{-4}-10^{-5} \text{ Па}$. Основні труднощі при створенні високого вакууму викликає зворотний потік пари робочої рідини. Його уловлюють спеціальними пастками. Пастки охолоджують рідким азотом.

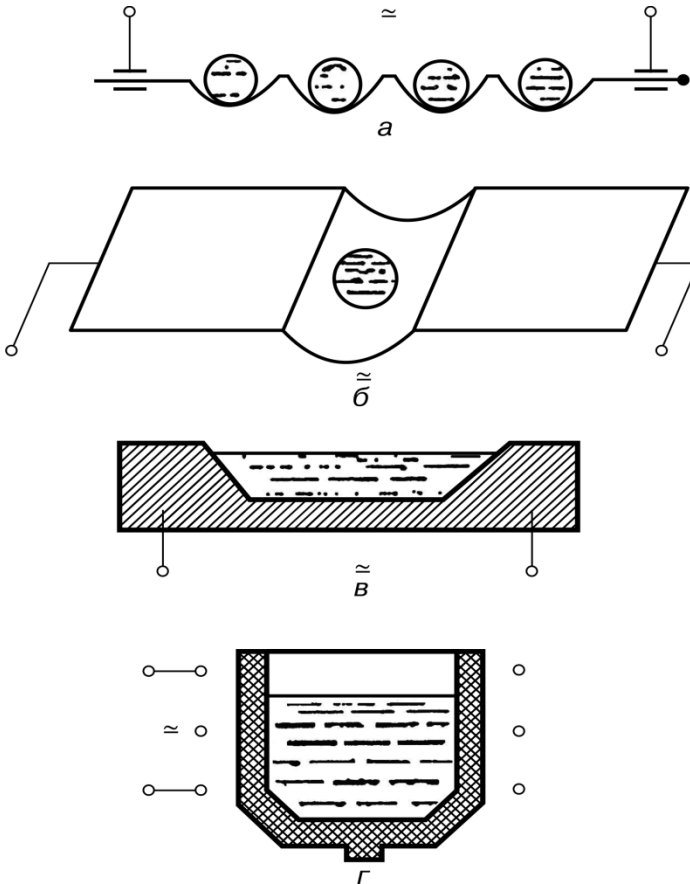
2.7.1 Генератори потоку напилюваних частинок.

Генератори потоку напилюваних частинок - розпилювачі - є найбільш відповідальними елементами устаткування для вакуумно-конденсаційного напилення. Конструктивне виконання розпилювачів визначається способами напилення. У зв'язку з цим існує дуже велика кількість варіантів розпилювачів. Але для будь-якого розпилювача обов'язковими є наявність матеріалу, що розпилюється, та джерела розпилення. У складніших схемах розпилювачів є інші елементи: джерела іонізації потоку пари, прискорювачі заряджених іонів, системи керування потоками частинок, сепаратори тощо.

Найбільш прості випарники використовуються в установках для напилення покриття термічним випаровуванням, зокрема випарники резистивного типу з прямим нагріванням (рис. 2.31, *а, б, в*). Вони випускаються промисловим способом і мають різні форми та розміри. Для них використовують дріт, фольгу, спечені вироби у вигляді човників. Матеріалами для випарників є тугоплавкі метали та сплави з високою температурою плавлення та низьким тиском пари.

Широко використовуються резистивні випарники непрямого нагрівання матеріалу, який розпилюється. Найчастіше це випарники

тигельного типу із зовнішнім резистивним нагріванням (рис. 2.31, *г*) або індуктором при ВЧ-індукційному нагріванні.



а - дротяний; *б* - стрічковий; *в* - човниковий;
г - тигельний

Рисунок 2.31 - Резистивні випарники

До матеріалів, які використовуються для виготовлення резисторів, ставиться кілька вимог: тиск пари матеріалу випарника при температурі процесу має бути нехтовно малий; матеріал випарника повинен добре змочуватися матеріалом, що розпильюється, для забезпечення між ними доброго теплового контакту. Розпилюваний матеріал не повинен утворювати з матеріалом ре-

зистора або тигля різних з'єднань, які спричиняють забруднення покриття та руйнування випарника.

При створенні тигельних випарників з ВЧ-нагріванням (див. рис. 2.31, г) слід враховувати:

- необхідність обмеження напруги на подовженому індукторі у зв'язку з можливістю іонізації залишкових газів за наявності високочастотного поля;

- пошук найбільш придатної форми тигля та матеріалу для його виготовлення, щоб запобігти міграції розплаву через верхню крайку тигля на його зовнішню поверхню;

- утворення теплозахисту;

- вибір найбільш раціональної геометрії індуктора та його електроізоляції.

Тиглі у випарниках з індукційним нагріванням необхідно виготовляти з тугоплавких та електропровідних матеріалів, які мають високу теплостійкість, хімічну інертність до розплавленого металу. Для виготовлення тиглів використовують графіт, цирконієвий графіт, безкисневі матеріали (бориди, карбіди), наприклад, суміш карбіду бору з диборидом титану. Для теплового захисту беруть графітові тканини, повстяні графіти тощо. Найбільшого поширення отримали електронно-променеві випарники, які складаються з графітових або мідних водоохолоджуваних тиглів, електронно-променевих гармат різних типів. В одній камері може бути кілька випарників. Завдяки цьому в таких установках можна використовувати різні схеми технологічних процесів напilenня.

В електронно-променевих випарниках поширені такі типи електронно-променевих гармат: аксіальні, які формують вісесиметричний потік електронів, і плоскопроменеві. Незважаючи на конструктивні відзнаки, в електронно-променевих гарматах є (рис. 2.32) катод К, фокусувальний електрод ФЕ та прискорювальний анод А.

Поміж катодом і анодом прикладена висока напруга: 15-30 кВ і вище. Потік електронів проходить крізь канал в аноді і далі рухається за інерцією. Електромагнітні котушки призначені для фокусування променя ФК та керування променем ВК внаслідок його відхилення, розгортання та ін.

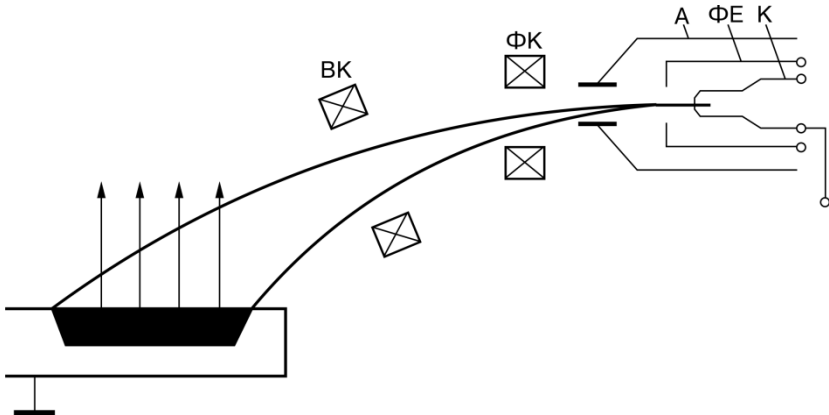


Рисунок 2.32 - Схема електронно-променевого випарника з магнітним фокусуванням та повертанням променя на 90°

Конструкції та принцип роботи високочастотного індуктивного та дугового випарників прямої полярності термічним випаровуванням, випарники установок термічної сублимації з іонним бомбардуванням (КІБ) та принципи їх роботи наведено в розділі наведені вище.

2.7.2 Джерела енергоживлення

Установки ВКНП мають дуже багато варіантів схем електроживлення. Складовими елементами цих схем є: силові джерела електроживлення, високовольтні джерела для прискорення іонізованих частинок і очищення поверхні напилена (джерела від'ємного зміщення); джерела живлення електромагнітних котушок; допоміжні джерела різного призначення (підігрівання виробів, які напильються, та ін.).

Для резистивних нагрівників установок ВКНП термічним випаровуванням джерелом електроживлення є низьковольтні силові однофазні трансформатори з підвищеним внутрішнім опором і спадною вольт-амперною характеристикою. Схему такого джерела електроживлення наведено на рис. 2.33. На схемі позначено: РН - регулятор напруги, R - резистивний нагрівник, Tr - трансформатор, W_1 та W_2 - кількість витків в обмотках трансформатора.

У високочастотних джерелах для індукційного нагрівання споживачем є індуктор. Для нього потрібна висока потужність (від 20 до 100 кВт) та напруга, яка обмежена 200 В. На практиці використовують промислові перетворювачі частоти типу ВПЧ-500/800, ВПЧ-100-800 та ін.

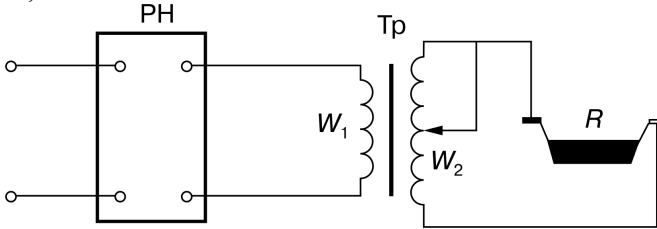


Рисунок 2.33 - Схема електроживлення резистивних нагрівників

Електронно-променева гармата має кілька джерел живлення (рис. 2.34). Для живлення прожектора гармати необхідна висока напруга (2-60 кВ) та висока потужність до 150 кВт. Для цього використовують високовольтний блок БВВ, який подає прискорювальну напругу на катод К та анод А ліхтаря гармати.

Регулювання режиму роботи гармати забезпечує регулятор напруги РН і блок живлення керувального електрода БУЕ і блок накалу катода БН.

Основні вимоги до джерел живлення фокусівної ФК та відхильної ВК електромагнітних котушок блоків БФК і БВК полягають у необхідності високої стабільності вихідної напруги з мінімальною пульсацією та можливістю регулювання сили струму у широких межах.

При напilenні покриття термічним випаровуванням із застосуванням для нагрівання вакуумної дуги анодної форми доцільно використовувати джерела постійного струму зі спадною або стрімко спадною вольт-амперною характеристикою. Напруга холостого ходу має перебувати у межах 40-60 В, а номінальний струм дорівнювати приблизно 1 кА. Цим вимогам відповідають зварювальні генератори типу ПСО, зварювальні випрямлячі типу ВСВУ та аналогічні джерела живлення.

При виборі джерела живлення установок термічної сублімації з іонним бомбардуванням і вибуховим розпиленням матеріалу дугою катодної форми необхідно враховувати стійке існування розряду в

діапазоні сили струму від десятків ампер до одиниць кілоампер і напрузі горіння дуги 10-30 В, а також те, що вакуумна дуга катодної форми при силі струму до 1 кА має пологоспадну з переходом у жорстку вольт-амперну характеристику.

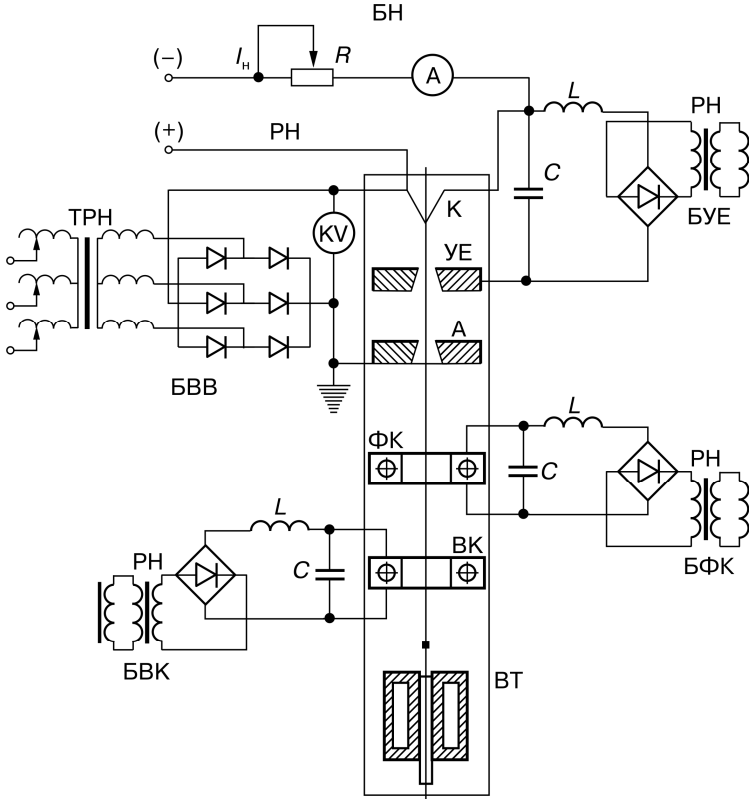


Рисунок 2.34 - Принципова електрична схема живлення електронної гармати

Вимоги до джерела живлення для установок іонного розпилення визначаються вольт-амперною характеристикою нормального тліючого розряду в газовому середовищі при низькому тиску. Вид характеристики залежить від тиску газів у камері, напрузі джерела живлення, конфігурації електродів, густини розрядного струму та ін.

З аналізу умов горіння тліючого розряду визначимо такі вимоги до джерел живлення (рис. 2.35).

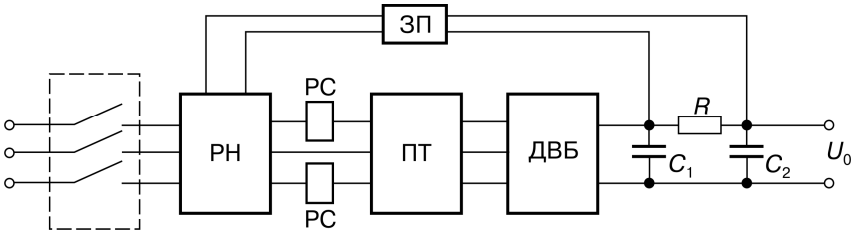


Рисунок 2.35 - Блок-схема джерела живлення іонного розпилувача

Регулятор напруги має забезпечувати потужність від 5 до 50 кВт з діапазоном регулювання напруги 0,3-2,0 кВ і сили струму 0,01-1,5 А. Для цього, як правило, використовують трифазний тиристорний регулятор напруги (РН). Напруга з регулятора подається на підвищувальний трансформатор ПТ і далі на трифазний діодний випрямний блок ДВБ. Для зменшення пульсацій струму використовується П-подібний фільтр.

З обмежувального опору R береться напруга зворотного зв'язку для захисту джерела живлення від коротких замикань та дугових розрядів. При збільшенні сили струму, вищій за дозовану спрацьовує захисне пристосування ЗП, яке закриває тиристорний регулятор. Одночасно спрацьовує і реле струму РС у первинному колі підвищувального трансформатора (ПТ).

Для іонного очищення поверхні напилюваних виробів та прискорення іонізованих частинок у потоці при конденсації покриття використовують малопотужні високовольтні джерела випрямленого струму. Найчастіше ці джерела мають пологоспадну зовнішню вольт-амперну характеристику, напругу холостого ходу в межах 0,5-3,0 кВ та силу струму навантаження 0,1-0,5 А та вище.