

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВАКУУМНЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ

*Белорусский национальный технический университет,
Минск, Республика Беларусь*

Using of surface coatings opens up the possibility for a material design in which the specific properties are located where they are mostly needed. Today, advanced surface engineering has made it possible for thin film coated products. PVD method has been becoming popular due to its lower processing temperature. Different PVD-technologies has common structure formation processes which are discussed at this paper.

Современные вакуумные технологии упрочняющей обработки материалов делают возможным нанесение при низких температурах поверхности конденсации тонких покрытий повышающих твердость поверхности детали, ее износостойкость и коррозионную стойкость. Такие покрытия (особенно покрытия на режущий инструмент) имеют толщину порядка 3...5 мкм, что не влияет на размерную точность упрочняемых деталей. С 1970-х годов для получения таких покрытий широко используются различные методы PVD-группы: катодного распыления, ионного осаждения, электродугового осаждения [1].

Цель статьи — систематизировать имеющиеся сведения о структурах вакуумных и вакуумно-плазменных конденсатов и исследовать особенности формирования структур вакуумных электродуговых покрытий.

Формирование тонких покрытий может проходить в соответствии с одним из трех моделей роста. В результате формирования на поверхности «островков» конденсирующегося материала (модель роста Volmer-Weber), послойный рост покрытий (модель роста Frank-van der Merwe) и по смешенному механизму (модель роста Stranski-Krastanov). Определяющую роль в формировании окончательной структуры вакуумных конденсатов играют температура поверхности конденсации и давление газа в вакуумной камере. Первая зонная модель вакуумных конденсатов, в зависимости от температуры поверхности конденсации, была предложена Мовчаном и Демчишиным. Позднее Торнтон предложил, для покрытий получаемых методом магнетронного распыления, более обобщенную зонную модель. Общие положения, содержащиеся в зонных моделях Торнтон и Мовчана-Демчишина, оказались применимы и к случаям формирования структур вакуумных конденсатов получаемых другими технологическими методами. Однако осаждение

покрытий в условиях конденсации в вакууме сильно ионизированных потоков плазмы позволяет получать новые структуры покрытий [2].



Рис. 1. Структура покрытий Ti-Si-N формируемых при низких значениях энергии ионов потока

Исследование основных закономерностей структурообразования вакуумных электродуговых покрытий исследовались на конденсатах титан-кремний. Покрытия формировались осаждением ионного потока на подложку из стали 45, на которую предварительно наносился подслоя титана для более прочного сцепления основного слоя с подложкой необходимого для приготовления поперечных шлифов. Покрытия осаждали на неподвижную подложку, которая располагалась в центре вакуумной камеры перпендикулярно оси испарителя. Для получения покрытий использовали установку вакуумного нанесения покрытий УРМЗ.279.048. Формирование покрытий осуществлялось в среде остаточного газа или в среде азота. Как показали результаты предварительных исследований, данные покрытия достаточно плотные и состоят из конденсата и капель. Элементы, входящие в состав покрытия, равномерно распределены по его сечению. Это говорит о равномерности состава этих покрытий по толщине [1].

При низких значениях ускоряющего потенциала и давлениях реакционного газа покрытия не имеют каких-либо особенностей строения. Это говорит в пользу высокой подвижности конденсирующихся частиц в пределах поверхности конденсации. Встраивание атомов идет по поверхностям, где это термодинамически выгодно, а критические размеры устойчивого зародыша колеблются в пределах нескольких атомов.

При давлениях азота 10^{-2} Па и выше и при нулевом значении ускоряющего потенциала подаваемого на подложку, что соответствует энергии кон-

денсифицирующихся ионов 30 эВ, структура конденсатов близка к конусообразной. Вертикальные границы кристаллитов видны на изломах этих покрытий (рис.1). Сочленение кристаллитов происходит без четко очерченной межкристаллитной границы. Направление роста кристаллитов перпендикулярно поверхности подложки и соответствует направлению падения конденсирующегося потока. Температура подложки для данных условий конденсации не превышает 500 °С, т.е. попадает в температурный интервал, в котором наблюдается формирование таких структур. Рост величины отрицательного ускоряющего потенциала до 150 В приводит к формированию полосчатой структуры (рис.2).

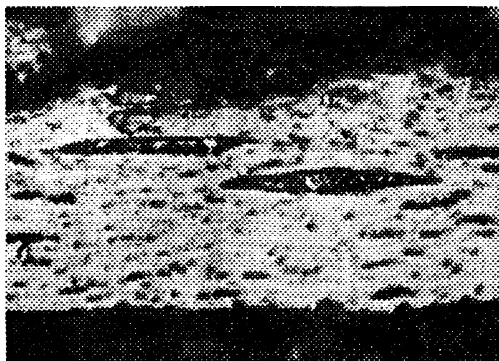


Рис. 2. «Полосчатая» структура покрытий Ti-Si-N

Ширина наблюдаемых полос меняется с ростом величины ускоряющего потенциала. Так, при величине отрицательного потенциала смещения равного 150 В толщина полос «темная + светлая» равна 1 мкм, а с увеличением отрицательного ускоряющего потенциала до 250 В она уменьшается до 0,5 мкм. Дальнейший рост величины отрицательного ускоряющего потенциала приводит к формированию равноосной структуры. Температура подложки во всех рассматриваемых случаях ниже $0,3 \times T_{пл}$ наиболее легкоплавкого силицида, т.е. попадает, согласно зонной модели Мовчана-Демчишина, в первую структурную зону. Это говорит в пользу того, что рабочая температура поверхности не является определяющим фактором при структурообразовании вакуумных электродуговых многокомпонентных кремний содержащих покрытий.

Слоистость покрытий наблюдалась ранее и на других вакуумных конденсатах (например, [1]). Однако удовлетворительной физической модели объясняющей ее образование нет. При анализе полученных результатов необходимо учитывать, что исследуемые покрытия формируются при длине

свободного пробега частиц соизмеримой или большей чем размеры рабочего пространства вакуумной камеры. Так, при давлении 10^{-2} Па длина свободного пробега частиц равна 1.8 м, что превышает линейные размеры вакуумной камеры. Т.о., поток частиц на подложку — ионов металла и кремния и молекул и атомов азота — является практически бесстолкновительным. Все реакции между осаждающимися частицами протекают только на поверхности конденсации. В этих условиях трудно допустить возможность возникновения сильных флуктуаций средних параметров ионно-плазменного потока вблизи поверхности конденсации приводящих к изменению механизма роста осаждающегося покрытия. Следовательно, наблюдаемая слоистость покрытий не является следствием изменения пересыщения, а определяется особенностями механизма роста кристаллов покрытия.

Сопоставление структурных изменений в покрытиях титан-кремний с их фазовым составом показывает, что фазовый состав покрытий Ti-Si-N, осаждаемых при величине отрицательного ускоряющего потенциала изменяемого в интервале от 0 В до 200 В, не меняется и образование соединений с участием азота не наблюдается. Т.е. температура поверхности конденсации и энергия конденсирующихся частиц недостаточны для образования в покрытии нитридов кремния или титана. В тоже время, исследования процессов формирования покрытий на основе нитрида титана показывают, что относительное количество азота в покрытии увеличивается с ростом величины отрицательного ускоряющего потенциала подаваемого на подложку [1].

Отсутствие химического взаимодействия между адсорбируемыми на поверхности атомами азота и ионами потока приводит к тому, что азот выступает в роли примеси, содержание которой в покрытии увеличивается по мере его роста. В процессе роста зерен покрытия Ti-Si-N происходит вытеснение растворенного азота (как примеси) на границу фронта кристаллизации, где его концентрация будет расти с ростом толщины покрытия. Накапливающийся на поверхности растущего кристалла азот вызывает, в свою очередь, изменение сил поверхностного натяжения $d\gamma$ на границе роста кристаллов. Это изменение связано с избыточной концентрацией уравнением поверхностного натяжения Гиббса:

$$d\gamma = -\sum_j (n_j / \sigma) \times d\mu,$$

где σ — площадь поверхности растущего кристалла; n_j — количество j -ого элемента на поверхности кристалла; μ — химический потенциал. При наличии свободно растущей поверхности химический потенциал изменяется согласно уравнения:

$$d\mu = -S \times dT + V \times dP + \gamma \times d\sigma,$$

где $\gamma d\sigma = \omega$ — это работа, затрачиваемая системой на образование поверхности площадью $d\sigma$, γ — поверхностное натяжение вещества, в значительной степени влияет на минимальный размер устойчивого зародыша и поверхностную подвижность адсорбированных атомов. S, V, T, P — энтропия, объем, температура и давление системы, соответственно.

Принимая при $T = \text{const}$ и $d\mu = R \times T \times d(\ln(c))$, где c — концентрация растворенного вещества (азота) на границе роста кристалла покрытия, R — универсальная газовая постоянная, уравнение поверхностного натяжения Гиббса можно записать:

$$n_{\text{азота}} / \sigma = -(c / (R \times T)) \times (d\gamma / dc).$$

Тогда, поскольку концентрация азота в определенный момент времени становится избыточной, то величина характеризующая его избыточную концентрацию ($n_{\text{азота}} / \sigma$) приобретает положительное значение. Следовательно, dg/dc становится отрицательным. Отсюда следует, что накопление избыточного азота на фронте кристаллизации ведет к уменьшению сил поверхностного натяжения. Следствием является резкое уменьшение критического размера зародышеобразования и увеличения подвижности по поверхности растущего покрытия. Это приводит к выделению обогащенной азотом фазы, в виде прослойки формируя «полосчатую» структуру. Образуется тонкий слой с повышенной концентрацией растворенного вещества, диффузия через который к растущим поверхностям кристаллов мала, что является необходимым условием прерывания роста кристаллов. Уменьшение толщины полос с ростом величины ускоряющего потенциала от — 150 до — 250 В связано с тем, что с увеличением энергии конденсирующихся ионов плотность покрытий возрастает, тем самым растворенный в нем азот достигает своей избыточной величины быстрее. С увеличением величины отрицательного ускоряющего потенциала более 250 В в покрытии происходит интенсивное образование нитридов, что приводит к полному расходованию растворенного в нем азота и формированию равноосной структуры.

Выводы.

1. Структура вакуумных электродуговых покрытий укладывается в модель, которая предложена Мовчаном — Демчишиным и развита в работах Торнтона.

2. При формировании многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий в среде реакционного газа возможно получение полосчатой структуры. Образование этой структуры связано с изменением сил поверхностного натяжения на фронте кристаллизации, которое вызывает вытеснение избыточного азота покрытия на границу растущих зерен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Емельянов В. А. и др. Вакуумно-плазменные способы формирования защитных и упрочняющих покрытий. — Мн., 1998. — 284 с.
2. M.Ohring Material science of thin films.-Academic press. — San Diego, 1992. — 195 p.

УДК 629.4.002.2:667.6

Цырлин М.И., Гавриленко Д.Н., Воронина В.Л.

ОКРАСКА ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ ЖИДКИМИ ЛАКОКРАСОЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ С ПОВЫШЕННЫМ РЕСУРСОМ ПОКРЫТИЙ

*УО «Белорусский государственный университет транспорта»,
Гомель, Республика Беларусь
ОДО «Форвертс»,
Минск, Республика Беларусь*

Are investigated decorative and protective attributes of coatings recommended for coloring of transportation facilities. Are determined material for coating of heightened longevity permitting to increase service life of coatings of carriages in 1,5–2 times as contrasted to traditionally applied, to make process of obtaining of coatings ecological valuable.

Ежегодно более половины вагонов подвергаются перекрашиванию из-за низкого качества покрытий на кузовах. При этом расходуется более 200 т лакокрасочных материалов, а в воздушную среду выбрасывается до 30 % летучей части материалов (ксилол, толуол, ацетон и др.) [1, 2].

Сегодня пассажирский подвижной состав в основном окрашивается алкидными лакокрасочными материалами (эмаль ПФ-115, ПФ-1246). Покрытия на их основе обладают удовлетворительной атмосферостойкостью. Однако алкидные покрытия недостаточно свето- и цветостойки, быстро теряют блеск и цвет, ограниченно химстойки и разрушаются в результате частого мытья вагонов слабощелочными и слабокислыми моющими средствами [3, 4].

Целью данной работы являлось исследование декоративных и защитных свойств покрытий, рекомендуемых для окраски транспортных средств.

В качестве объектов исследования были использованы: пентафталевая эмаль ПФ-115; двухкомпонентная полиуретановая эмаль «мобилюкс» и водно-дисперсионная уретаналкидная краска «акрэм-уретал» (таблица 1).