

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ КАТОДНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ

Э.И. Тоцицкий, директор НИЦ «Плазмотег», член-корр., д.т. наук.

Введение

В ряде случаев эксплуатационные характеристики изделий и ответственных деталей механизмов и машин определяются свойствами поверхностных слоев, а не свойствами объемного материала. Это, прежде всего; трение, износ, коррозионная стойкость и др. Повышение долговечности и надежности этих деталей и узлов механизмов возможно достигнуть за счет нанесения на их поверхность износостойких, упрочняющих, химически стойких покрытий.

Теория

В последние годы усилия ученых и инженерных работников Научно-инженерного центра «Плазмотег» Физико-технического института НАН Беларуси были направлены на разработку новых методов и технологий нанесения тонкопленочных материалов, которых в природе не существуют и их нельзя получить в равновесных условиях, т.к. они реализуются только в неравновесном состоянии. Наиболее перспективными для промышленного применения оказались импульсные методы вакуумного осаждения тонких пленок и покрытий из потоков ускоренной плазмы. Технология импульсного осаждения плазменных потоков позволяет варьировать в широких пределах параметры, которые не могут быть реализованы обычной техникой непрерывного осаждения.

Преимущества импульсного плазменного осаждения заключаются в следующем:

- возможно осаждение покрытий тугоплавких металлов на подложки при относительно низких температурах, меньше чем 473 К, с высокой адгезией;

- прецизионный контроль и управление скоростью осаждения и энергией осаждающихся частиц, преимущественно ионов;

- прецизионный контроль средней толщины осаждаемых пленок и покрытий с точностью нескольких атомных слоев подсчетом количества осажденных импульсов;

- улучшенный контроль состава многоэлементных покрытий по сравнению с традиционными методами осаждения, где нестехиометрия обусловлена различием скоростей распыления различных элементов (магнетронное распыление), или различием равновесных парциальных давлений компонент испаряемой мишени (электронно-лучевое испарение).

Осаждающиеся частицы в плазменном процессе преимущественно являются обычно высокоэнергетичными ионами (например, углерод на 98% однократно ионизирован в плазменном сгустке). Высокая степень ионизации получается вследствие очень высокой плотности мощности, выделяющейся на поверхности графитового катода в импульсном дуговом разряде. Осаждение высокоэнергетических ионов имеет два преимущества. Первое из них состоит в том, что ионы более активно по сравнению с нейтральными атомами взаимодействуют с подложкой в том числе и с образованием химических соединений, т.е. активируется хемсорбция. Второе преимущество заключается в том, что обычно высокая энергия соударяющихся с подложкой частиц является причиной частичного внедрения их в приповерхностные слои подложки, т.е. проявляется эффект субимплантации. В результате неорганические покрытия с высокой адгезией могут осаждаться практически на подложки из любого материала.

Чрезвычайно высокие скорости конденсации, которые возможно реализовать при импульсном осаждении, обуславливают различные механизмы, контролируемые образованием зародышей новой фазы и рост тонких пленок. В том случае, когда скорость адсорбции осаждаемого материала превышает скорость протекания диффузионных процессов на поверхности подложки, сначала будет формироваться аморфный конденсат. Образование кристаллических зародышей не происходит. Последующие процессы структурной перестройки, контролируемые объемной диффу-

зией при достаточно высокой температуре подложки, вызовут постконденсационное образование и рост кристаллических зерен, таким образом будет реализован новый механизм роста пленок по типу пар - аморфная фаза – кристалл. В том случае, когда диффузионный массоперенос практически отсутствует (низкая температура), покрытие будет оставаться аморфным или квазикристаллическим, наноструктурным. В теории зарождения и роста тонких пленок при вакуумном осаждении установлены два доминирующих параметра: критическая температура подложки T_k и критическое двумерное давление адсорбированных атомов на поверхности P_k . Двумерное давление (плотность адсорбированных атомов) пропорционально скорости осаждения. Когда $T > T_k$ и $P < P_k$, образования зародышей и роста пленки не происходит. Эта концепция позволяет ввести в теорию фазообразования тонких пленок при импульсной конденсации новый физический параметр — критическая скважность импульсов конденсации $q_k = \Delta t / \tau$, (Δt -продолжительность импульса и τ период импульса). При скважности ниже критической реиспарение адсорбированных атомов в промежутках между импульсами конденсации становится значительным, пересыщение не достигается, критические зародыши не образуются и рост пленки не происходит, следовательно, дополнительным условием образования пленок при импульсном осаждении является $q > q_k$.

Импульсный характер осаждения приводит к тому, что во время промежутков между импульсами происходит реиспарение и диффузионный распад менее стабильных фаз, образовавшихся во время импульса конденсации, тем самым улучшается фазовое совершенство и адгезия осаждаемого покрытия. Этот же эффект в определенных условиях может приводить к образованию аксиальной текстуры на неориентирующих аморфных подложках.

Импульсное плазменное осаждение обуславливает образование сплошных пленок при существенных меньших толщинах, потому что высокие мгновенные скорости адсорбции в сочетании с наличием большего числа ионизированных частиц приводят к высокому пересыщению, появлению большего числа центров кристаллизации и роста пленки. Как показывают расчеты, для углеродных пленок при плотностях потока 10^{21} атомов/см² возможно образование сплошных пленок при толщинах 10-15 нм.

Высокие скорости осаждения, совместно с быстрым охлаждением (потерей частицами кинети-

ческой энергии), происходящим при частичном внедрении частиц в поверхностные слои подложки, способствуют образованию метастабильных фаз материала. Несмотря на метастабильность структуры, подобно стеклу, такие материалы могут продолжать существовать в течение очень длительного времени, пока их температура поддерживается ниже некоторой критической температуры. Обычно это температура несколько сотен градусов Цельсия.

Многие из этих фактов были подтверждены экспериментальными результатами с использованием импульсного лазерного осаждения высокотемпературных сверхпроводящих пленок [1], углеродных пленок [2, 3], импульсного дугового осаждения многокомпонентных проводников [4] и алмазоподобных пленок [5, 6], а так же импульсного лазерного осаждения [7, 8].

Результаты экспериментов

Вследствие ограниченности объема публикации далее мы рассмотрим только углеродные покрытия, так как они обладают уникальными свойствами.

С целью получения сверхтвердых углеродных покрытий был разработан катодно-дуговой вакуумный источник импульсной плазмы, у которого в качестве материала катода использовался чистый графит. Наиболее сложной задачей являлось измерение твердости полученных углеродных покрытий, т.к. они очень тонкие, менее одного микрона. Обычно измерения микротвердости проводятся на системе пленка-подложка, и чтобы исключить влияние подложки необходимо, чтобы глубина проникновения индентора составляла не более 0,2-0,1 толщины пленки. Поэтому нужно использовать не микротвердомеры (типа ПМТ-3), а нанотвердомеры.

На рис. 1 приведен график зависимости нанотвердости сверхтвердой углеродной пленки, нанесенной на поверхность полированной кремниевой подложки со средней шероховатостью $R_a = 0,5 - 0,6$ нм, от величины нагрузки, которая определяет глубину внедрения индентора Берковича. Исследования показали, что твердость углеродных покрытий, полученных из импульсных потоков катодно-дуговой плазмы, достигает твердости природного алмаза. Поэтому такие сверхтвердые пленки называются алмазоподобными углеродными (АПУ). Исследования химического состава и микроструктуры, проведенные методами электронной спектроскопии (РФЭС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволяют утверждать, что эти пленки

состоят из углерода 95-98 ат. % и кислорода 2 – 5 ат.%. Другие химические элементы присутствуют в незначительном количестве. Атомы углерода связаны между собой тремя типами гибридных межатомных связей: sp^1 , sp^2 , sp^3 , при том от относительного содержания sp^2 и sp^3 связей во многом зависят свойства покрытий.

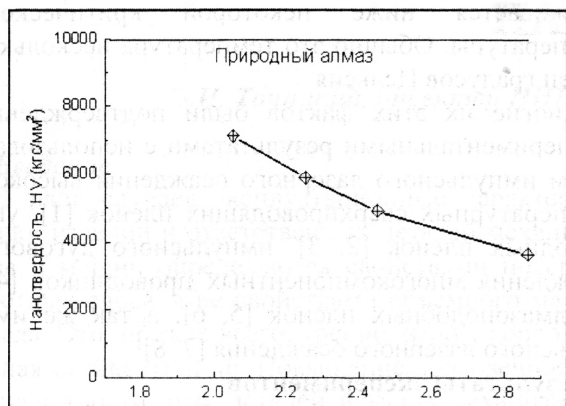


Рис. 1. Нанотвердость алмазоподобных углеродных пленок

Структура АПУ покрытий является клазия-

красной области спектра, их удельное сопротивление может быть в широких пределах от 10^3 до 10^{10} Ом·см., в зависимости от условий получения. Поэтому эти пленки могут с успехом быть применены для решения различных технических задач в различных отраслях промышленности.

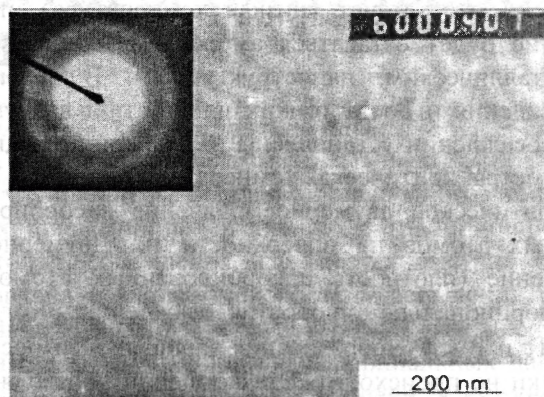


Рис. 2. ПЭМ изображение структуры АПУ пленки

В таблице 1 приведены сравнительные характеристики природного алмаза и алмазоподобных углеродных пленок, полученных различными методами.

Таблица 1.

Сравнительные характеристики алмаза и алмазоподобных углеродных пленок.

Свойства	Алмазные CVD -пленки	Водородо-содержащие пленки α -C:H	Пленки из дугового разряда α -C	Природный алмаз (тип II)
Микротвердость, ГПа	70-90	18-40	60-100	80-100
Модуль Юнга, ГПа	986-1050	50-150	450-600	1079
Плотность, г/см ³	3,5	1,8-2,4	2,4-3,4	3,52
Коэффициент трения	0,05	-	0,03	0,05
Удельное сопротивление, Ом·см	до 10^{12}	10^8 - 10^{14}	10^4 - 10^9	10^{14}
Теплопроводность, Вт/мК	600-1800	0,2-0,5	3-9	2000
Показатель преломления, ($\lambda = 583$ нм)	2,4-2,45	1,7-2,3	2,4-2,7	2,44

морфной, нанокристаллической. Имеются области размером 5 - 15 нанометров со структурой алмазного типа, где преобладают межатомные sp^3 связи, которые окружены участками с менее упорядоченным расположением атомов углерода, в них преобладают sp^2 связи. Пример такой структуры приведен на рис. 2.

Исследования показали, что АПУ покрытия имеют высокие механические свойства: высокую твердость и износостойкость, низкий коэффициент трения 0,1 по стали, высокую коррозионную и химическую стойкость, прозрачность в инфра-

Промышленное применение алмазоподобных углеродных покрытий

Разработан, запатентован и внедряется в Сморгонском заводе оптического станкостроения высокопроизводительный технологический импульсный катодно-дуговой источник плазмы, показанный на рис. 3 (патенты РФ № 826761, № 1061686, №1119967, № 1268082, № 1291009, № 1367820, 1994 г.)

Источник плазмы предназначен для оснащения вакуумных установок с целью получения в вакууме и в атмосфере реакционноспособных газов

тонких пленок и покрытий различных металлов, включая тугоплавкие металлы, соединений TiN, ZrN TiAlN, WC и других нитридов и карбидов, а также безводородных сверхтвердых, износостойких алмазоподобных углеродных покрытий типа ta-C на изделиях из металлов и диэлектриков без существенного нагрева поверхности. Источник плазмы может быть эффективно использован для получения многослойных и многокомпонентных покрытий. Точность задания толщины покрытий составляет ± 15 нм.

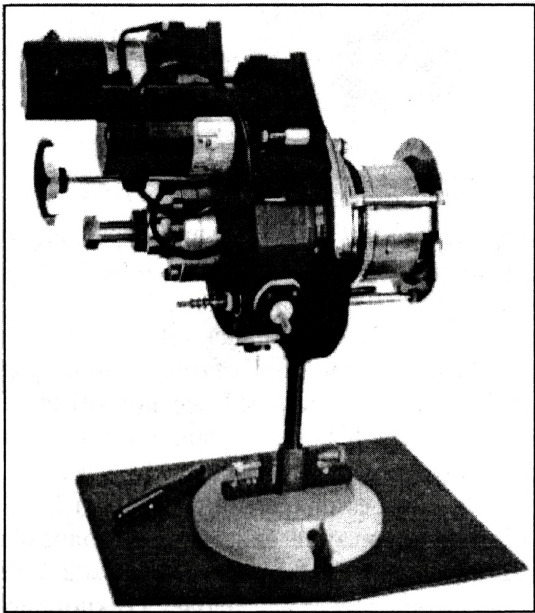


Рис. 3. Импульсный катодно-дуговой источник плазмы

Технические характеристики источника:

Потребляемая мощность, кВт	2,5
Емкость батареи конденсаторов, мкФ	2000...5000
Напряжение разряда, В	200...400
Ток разряда в импульсе, А	500...5000
Длительность импульса разряда, мкс	200...1500
Частота следования импульсов, Гц	0.5...20
Диаметр катода, мм	30
Длина рабочей части катода, мм	20...30
Вес, кг	15
Габаритные размеры, см	20×30×40

Импульсный плазменный источник был использован для разработки и освоения ряда технологий, получения наноструктурных алмазоподобных покрытий, которые позволили значительно повысить качество и увеличить ресурс промышленных изделий и инструментов.

Создан и запатентован абразивный материал

для прецизионной обработки поверхности (рис. 4), который представляет собой гибкую полимерную ленту с заданной текстурой поверхности, на которую нанесено алмазоподобное углеродное покрытие (патенты РФ № 809 1995 г., США № 5643343 1997 г., № 5711773 1998 г., Канады № 2177170 1997 г., РФ, № 2136485 1999 г., Европейский патент РС № 0730513 1999 г., ФРГ № 69416855.6 1999 г., Италии № 23128/ВЕ/99 1999г., Китая № 1090552С 2002 г., Украины № 48123 2002 г.) и установка ленточной полировки (рис. 5)

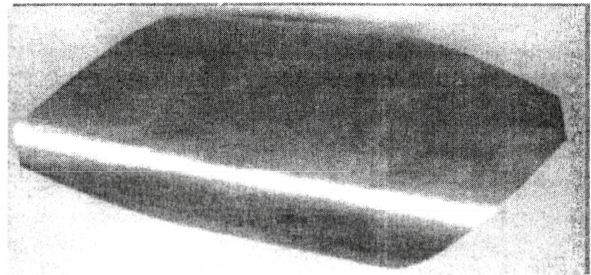


Рис. 4. Фрагмент ленты абразивного материала рулонного типа

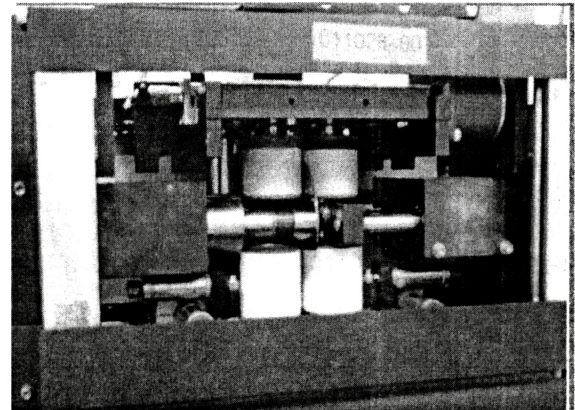


Рис. 5. Установка полировки абразивным материалом в виде гибкой полимерной ленты с алмазоподобным покрытием

Области использования абразивного материала

- прецизионная полировка изделий из сверхтвердых материалов;
- полировка кремниевых пластин для микроэлектроники;
- обработка магнитных дисков и магнитных головок;
- финишная обработка оптических дисков для ПЭМ.

Упрочняющие и износостойкие углеродные алмазоподобные покрытия, нанесенные на рабочую поверхность режущих инструментов, увеличивают ресурс инструментов в полтора - два раза, обеспечивают высокое качество обработки. При обработке древесины покрытия предохраняют

инструмент от коррозии, предотвращают налипание смол и др. Наилучшие результаты получены при обработке древесины, цветных металлов и армированных пластмасс режущим инструментом с АПУ покрытием (рис. 6, 7).



Рис. 6. Фрезы с алмазоподобными покрытиями

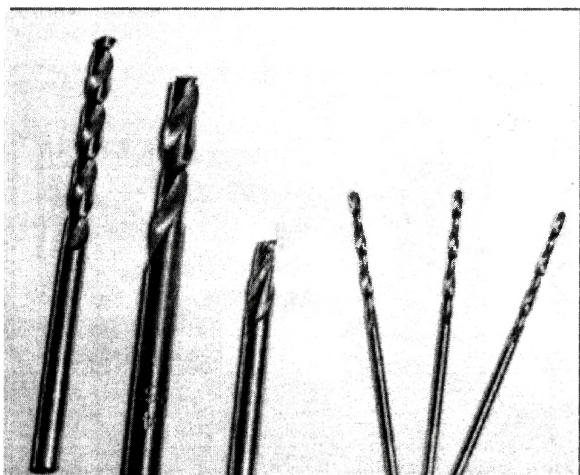


Рис. 7. Сверла с многослойным покрытием

Существенное увеличение ресурса дизельных двигателей достигается при нанесении АПУ покрытий на рабочие поверхности деталей **запорной топливной аппаратуры**.

Износостойкие углеродные алмазоподобные покрытия, нанесенные на рабочую поверхность **мерительных инструментов** (патент РФ № 2026412 1995 г.), таких как гладкие калибры-пробки, резьбовые калибры (рис. 8), плитки Иогансона и др. многократно увеличивают их ресурс, стойкость к износу и сроки межповерочных интервалов. Мерительные инструменты с углеродными алмазоподобными покрытиями, имеют следующие преимущества:

- повышение срока службы

гладких калибров-пробок	10 раз;
резбовых калибров	3 раза;

- увеличение интервалов поверки 5-10 раз;
- малый коэффициент трения 0,15.

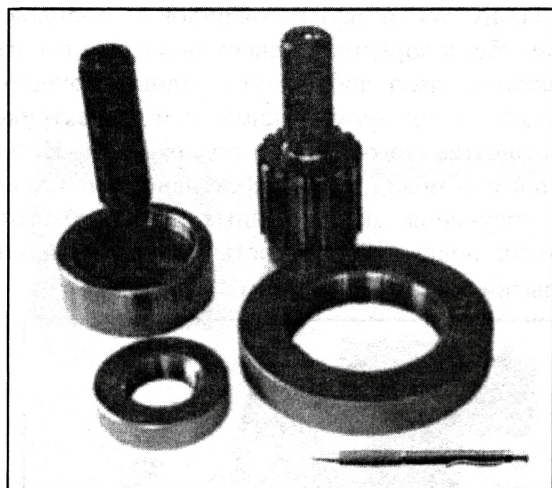


Рис. 8. Гладкие и резьбовые калибры

Алмазоподобные углеродные покрытия нанесенные на рабочую поверхность **головок термопечати** (рис. 9) увеличивают их ресурс в несколько раз. Разработанная технология позволяет наносить покрытия без нагревания подложек. Защитные алмазоподобные покрытия обеспечивают срок службы головок термопечати на 50 километрах бумажной ленты, в то время как ресурс головки без покрытий составляет 2 - 3 км при частоте обжигания движущейся полосы термочувствительной бумаги не менее чем 250 герц. Технология внедрена на заводе «Техноприбор» (г. Могилев)

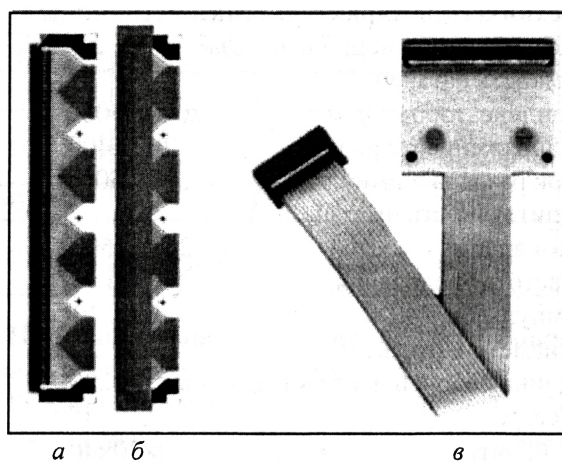


Рис. 9. Головка термопечати : а — термозлемент головки без покрытия; б — с АПУ покрытием; в — головка в сборе

Технология нанесения химически стойких антикоррозионных алмазоподобных наноструктурных углеродных покрытий на **молдинговые формы** из стали У8 для изготовления изделий из пластмасс

(рис. 10), обеспечивают повышение ресурса форм в несколько раз, увеличение качества их поверхности, предотвращение прилипания остатков пластмасс к рабочим поверхностям форм, что создает условия для бесперебойной работы автоматических установок литья. Микротвердость молдинговых форм с АПУ покрытием составляет 2100 – 2150 HV, фактор износа – 207 – 813 мкм³/Нм. Нанесение АПУ покрытий приводит к многократному увеличению износостойкости форм; повышению химической стойкости к термопластам и реактопластам, предотвращению коррозии, повышению качества пластмассовых изделий за счет уменьшения шероховатости их поверхности, обеспечивает низкий коэффициент сухого трения со сталью 0,1, высокую твердость поверхностного слоя до 60ГПа (6000 кгс/мм²), сохранение размеров допусков форм из-за малой толщины покрытий 0,1 -0,3 мкм.

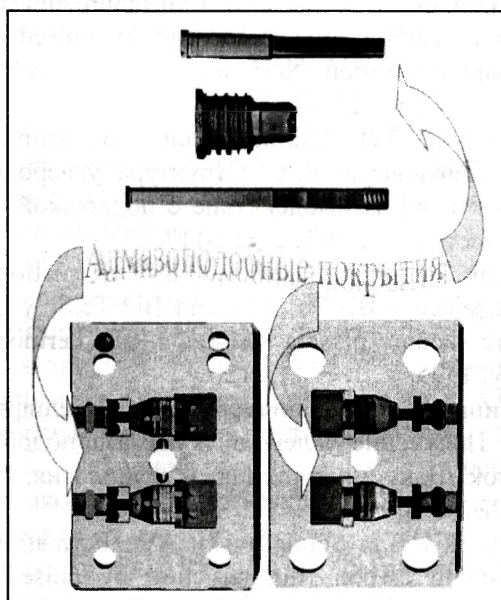


Рис. 10. Молдинговые формы для литья изделий из пластмасс

Проблема создания биоматериалов для протезирования органов человека, например искусственных клапанов сердца, кровеносных сосудов, суставов и других имплантантов обусловлена рядом специфических требований. Материал не должен быть токсичным, аллергенным, травмирующим живую ткань, а также не должен вызывать гемолиз и свертывание крови, поддаваться истиранию и механическому разрушению, менять структуру и конфигурацию поверхности, химически трансформироваться и разлагаться.

Эту проблему можно решить, изготавливая имплантанты из металла, например титана, и закрывая поверхность имплантантов специальными покры-

тиями. Установлено, что контакт чужеродного материала с кровью вызывает на его поверхности образование слоя белка плазмы крови, динамика изменений состава и структуры которого во многом определяет физико-химические и биосовместимые свойства поверхности имплантанта. Показано, что наилучшими биосовместимыми свойствами обладают поверхности, имеющие минимальное значение свободной межфазной энергии, состоящие из гидрофильных и гидрофобных доменов размером 10-15 нм, т.е. наноструктурные поверхности.

Этим требованиям соответствуют алмазоподобные углеродные покрытия, которые не только тромборезистентны, но и биосовместимы с клетками крови, не оказывают влияния на белки плазмы крови и не изменяют активности плазменных экзимов.

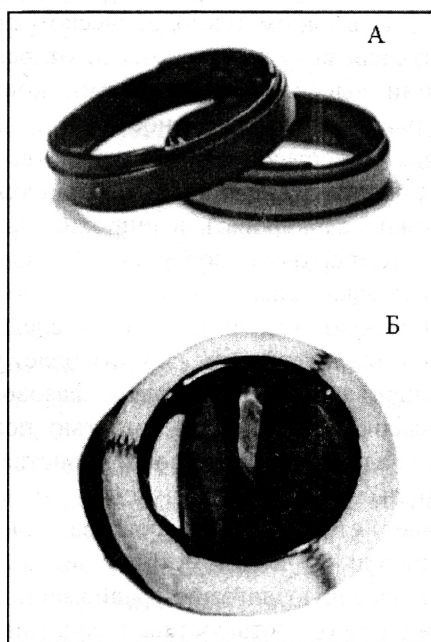


Рис. 11. А — корпус искусственного клапана сердца с АПУ покрытием; Б — ИКС в сборе

В НИЦ «Плазмотег» ФТИ НАН Беларуси разработана и внедрена технология нанесения биосовместимых, тромборезистентных алмазоподобных углеродных покрытий на детали искусственных клапанов сердца (ИКС) из импульсных потоков ускоренной плазмы с использованием вышеописанного импульсного катодно-дугового источника плазмы (рис. 3). На рис. 11 показаны корпуса искусственного клапана сердца «Планикс-Т», изготовленного из титанового сплава ВТ-16, на поверхность которого нанесено АПУ покрытие. Наиболее важными технико-биологическими характеристиками АПУ покрытий на ИКС «Планекс-Т» являются следующие: толщина

покрытий 0,01...0,5 мкм, микротвердость не менее 60 ГПа, индекс тромбоцитного теста более 4,5 и период эндотелизации 30 дней.

Заключение

Таким образом, технология нанесения покрытий из импульсных потоков ускоренной катодно-дуговой эрозийной плазмы и холловский вакуумно-дуговой плазменный ускоритель технологического назначения являются уникальными, аналогов в мире нет. Эта технология обладает следующими преимуществами перед известными технологиями нанесения вакуумных покрытий:

1. Высокая степень ионизации испаренного вещества в плазменном сгустке, для ряда материалов она достигает 98%, позволяет ускорить ионизированные частицы, а также дает возможность, изменять кинетическую энергию заряженных частиц, проходит в одном технологическом процессе, не вскрывая вакуумной камеры, от режимов имплантации высокоэнергетическими ионами к режимам распыления поверхностного слоя (что обеспечивает очистку поверхности и высокую адгезию) к последующему осаждению покрытия.

2. Возможно варьировать в широких пределах не только температуру поверхности изделия и плотность потока осаждаемых атомов, но также их кинетическую энергию, частоту следования импульсов и их скважность, что позволяет управлять формированием структуры и фазового состава, с высокой воспроизводимостью получать покрытия с заданной структурой и свойствами.

3. Импульсное катодно-дуговое испарение обеспечивает стехиометрию состава покрытия, соответствующую стехиометрии испаряемого материала, высокую адгезию, равномерность по толщине и однородность состава покрытий.

4. Наиболее существенным преимуществом является возможность задавать различное соотношение импульсов плазмы различных материалов и с высокой воспроизводимостью создавать многокомпонентные и многослойные покрытия заданного состава и толщины, а также синтезировать материалы покрытий, которые не реализуются в равновесном состоянии. Например, смешивая заданное количество импульсов плазмы различных веществ, которые взаимно не растворяются и не взаимодействуют, формировать новые материалы, получать стекловидные металлические и алмазоподобные углеродные покрытия на режу-

щем инструменте, деталях машин и конструкций.

Для широкого внедрения в промышленность Белоруссии импульсной плазменной наукоёмкой технологии нанесения наноструктурных алмазоподобных покрытий на Сморгонском заводе оптического станкостроения готовится к выпуску новая вакуумная установка, оснащенная высокопроизводительным технологическим источником импульсной катодно-дуговой плазмы, разработанным в НИЦ «Плазмотег» Физико-технического института НАН Беларуси.

Литература

1. Sviridovich O.G., Gololobov E.M., Turchevich E.M. Tochitskiy E.I. Phase transformation in YBaCuO prepared by pulsed laser deposition / Physica Status Solidi (a) 1990, V. 122, P. 555-565.
2. Frulich V.V., Kapustin I.A., Stanishevsky AV., Selifanov O.V., Tochitskiy E.I. Structure and properties of carbon films prepared by pulsed vacuum-arc deposition. Surf. and Coating Technol., 1991, V. 47, P. 522-527.
3. Точицкий Э.И., Станишевски А.В., Капустин И.А., Тявловская Е.А., Структура углеродных пленок и их взаимодействие с подложкой/ Поверхность 1991, № 1, с. 113-117.
4. Tochitskiy E.I., Gasenkova I.V. Formation of thermoelectric Bi₂(Sb, Te)₃ and Bi₂(Te,Se)₃ films by arc vacuum plasma method/ J. of Thermoelectricity, 1995, V. 1, P. 117-120.
5. Точицкий Э.И., Станишевски А.В., Селифанов О.В. Получение углеродных алмазоподобных пленок. /Вакуумная техника и технология, 1991, Т.1, №2, с. 47-49.
6. Tochitskiy E.I., Stanishevsky AV., Formation of metastable carbon film structure by pulsed arc plasma deposition in vacuum/ J. of Chemical Vapor Deposition, 1996, V. 44, P. 297-310.
7. Точицкий Э.И., Смольянинова Е.А., Белявский Н.М., Свиридович О.Г., Сверхпроводимость молибден-ренийевых тонких пленок, полученных методом импульсного лазерного осаждения/ Физика металлов и металловедение, 1989, Т. 67 (6), с. 36-39.
8. Точицкий Э.И.Б Чекан Н.М., Грожек В.А., Елисеев С.Ю., Свойства тонких пленок свинцовооборотных стекол, полученных методом лазерного осаждения/ Доклады АНБ, сер. Технические науки, 1996, т. 40, № 5, с. 115-119.