

УДК 621.793.1

ВПЛИВ ПРИСКОРЮЮЧОЇ ДІЇ НАПРУГИ ІМПУЛЬСНОГО ВЧ ГЕНЕРАТОРА НА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ

П. В. Турбін

*Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України,
Харків*

Надійшла до редакції 17.08.2017

В короткому огляді на прикладі вивчення особливостей формування наноструктурованих вакуумно-дугових нітридних покриттів проаналізовано вплив дії імпульсного ВЧ генератора на властивості покриттів. Встановлено, що застосування імпульсного ВЧ генератора впливає на підвищення якості наноконкомпозитних покриттів за рахунок оптимізації розмірів кристалітів, сприяє зниженню вмісту крапельної складової та поліпшенню властивостей покриттів.

Ключові слова: імпульсний ВЧ генератор, наноконкомпозитні покриття, прискорююча напруга.

ВЛИЯНИЕ УСКОРЯЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НАПРЯЖЕНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ВЧ ГЕНЕРАТОРА НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

П. В. Турбин

В кратком обзоре на примере изучения особенностей формирования наноструктурированных вакуумно-дуговых нитридных покрытий проанализировано влияние действия импульсного ВЧ генератора на свойства покрытий. Установлено, что применение импульсного ВЧ генератора влияет на повышение качества наноконкомпозитных покрытий за счет оптимизации размеров кристаллитов, способствует снижению содержания капельной составляющей и улучшению свойств покрытий.

Ключевые слова: импульсный ВЧ генератор, наноконкомпозитные покрытия, ускоряющее напряжение.

INFLUENCE OF ACCELERATING EFFECTS OF VOLTAGE OF THE PULSED HF GENERATOR ON THE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE NITRIDE COATINGS

P. V. Turbin

In the brief overview on an example of the study of the peculiarities of the formation of nanostructured vacuum-arc nitride coatings, the effect of the pulsed RF generator on the properties of the coatings was analyzed. It is established that the use of a pulsed RF generator influences the improvement of the quality of nanocomposite coatings by optimizing the size of crystallites, helps to reduce the content of the droplet component and improves the properties of the coatings.

Keywords: pulse high-frequency generator, nanocomposite coatings, accelerating voltage.

ВСТУП

При дії від'ємного потенціалу зміщення що подається на основу, до якої спрямовується іонно-плазмовий потік, забезпечується прискорення іонів плазми вакуумно-дугового розряду. Однак, за умов підвищення енергії формуючих покриття іонів, зростає інтенсивність розпорошення матеріалу, що призводить до зниження швидкості нанесення покриттів. Оскільки керувати ступенем іонізації потоку розпорошеного матеріалу катоду у вакуумно-дуговому розряді неможливо, відповідно неможливо змінити швидкість формування покриття при фіксованій енергії іонів.

Додатковим параметром керування потоком іонізованого компонента на поверхню, яка обробляється, є подача імпульсного потенціалу зміщення на основу (підкладинку) під іонно-плазмовим потоком [1–2]. В залежності від шпаруватості імпульсів, можливо варіювати середній за часом потік прискорених іонів на поверхню зростання покриття. Слід зазначити, що цим способом можливо лише знизити прискорений потік іонів, але не можливо його збільшити. Потік прискорених іонів можливо знизити, шляхом подачі імпульсного потенціалу прискорення на поверхню синтезу покриття. Протягом

імпульсу іони прискорюються на поверхню зростання покриття до необхідних енергій. У паузах, при відсутності ВЧ напруги, іони прискорюються на поверхню синтезу покриття за рахунок перепаду напруги у приелектродному ВЧ шарі порядку різниці між потенціалом плазми і плаваючим потенціалом.

На основі аналізу літературних даних, розрахунків і математичного моделювання розроблено експериментальний зразок імпульсного ВЧ генератора для стимуляції процесу осадження наноструктурованих покриттів іонно-плазмовими методами [8–10]. Доведено вплив стимулюючого випромінювання на елементний склад і морфологію поверхні покриттів, що визначає фізико-механічні властивості конденсатів. Застосування імпульсного ВЧ генератора надає можливість здійснювати керування процесом осадження покриттів, що визначає досягнення програмованих властивостей покриттів.

1. ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОКРИТТІВ

Експерименти, наведені в роботах [11, 13, 18] здійснювалися на установці типу «Булат» [3–5], що складається з вакуумної камери з джерелами плазми, поворотного пристрою, системи відкачування, гідросистеми охолодження, пристрою подачі легуючого газу, високовольтного випрямляча, джерел живлення дуги, панелі керування.

Для розширення технологічної можливості вакуумно-дугових методів нанесення покриттів необхідне створення додаткових джерел іонізації і активації, прискорення атомів і хімічно-активних радикалів робочої речовини. Завдяки чому створюються умови підвищення керованості потоків частинок на поверхню, яка оброблюється. В процесі нанесення складно-композиційних покриттів необхідно, з одного боку, забезпечити стехіометричність потоків речовини на поверхню матеріалу, а з іншого боку — забезпечити енергію частинок вище порога активації хімічної реакції на поверхні синтезу. Як параметр керування потоком іонізованої компоненти на оброблювану поверхню застосовується подача імпульсного

потенціалу зміщення на поверхню підкладки [6]. Схема технологічного комплексу синтезу покриттів на базі вакуумно-дугового розряду представлена на рис. 1.

Експериментальний технологічний комплекс [1, 7] створений на базі установки Булат-3Т. Заземлені металеві стінки вакуумної камери 1 служили одночасно анодом вакуумно-дугової розрядної системи. Негативний потенціал від джерела живлення дугового розряду подавався на катод 2, виконаний із матеріалу, необхідного для синтезу покриття. Напуск робочого газу через газотранспортну лінію здійснювався за допомогою наповнюючої системи.

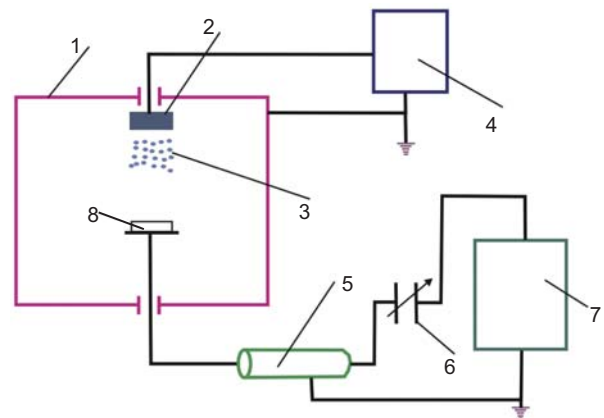


Рис. 1. Схема установки нанесення покриттів: 1 — вакуумна камера; 2 — катод; 3 — плазма; 4 — джерело живлення електродугового випаровувача; 5 — коаксіальний кабель; 6 — конденсатор змінної ємності; 7 — ВЧ генератор; 8 — основа [7]

Для розширення гнучкості технологічної системи було створено генератор стимулюючих імпульсів. За основу генератора вибрана схема генератора з ударним контуром [8, 9]. Принципова схема генератора зображена на рис. 2.

Основним призначенням генераторів з ударним контуром є формування одноразового імпульсу великої потужності найчастіше при низькому імпедансному навантаженні, тобто робота в режимі «короткого замикання». Перевагами даного типу генераторів є те, що робота подібних генераторів слабо залежить від змінювання імпедансу навантаження, що має принципове значення для роботи в імпульсному режимі при плазмовому навантаженні. Однак застосування подібного типу генераторів вимагає серйозної адаптації

електричної схеми для роботи при навантаженні у вигляді ВЧ розряду.

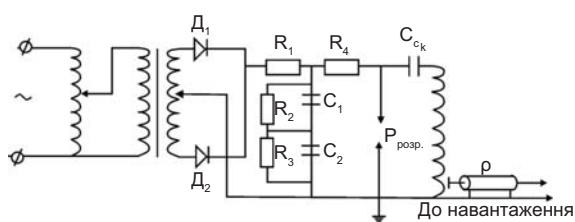


Рис. 2. Схема ВЧ генератора з ударним контуром

При застосуванні як навантаження електрода ВЧ ємнісного розряду, еквівалент імпедансу якого близький до імпедансу конденсатора, струм навантаження буде відмінний від нуля. Для встановлення на виході коаксіального кабелю необхідного співвідношення амплітуд ВЧ струму і напруги в розрив вихідного ланцюга генератора введений додатковий змінний конденсатор б (рис. 1).

При узгодженні ВЧ генератора з навантаженням забезпечується поглинання енергії плазмою, що призводить до зростання енергії її частинок. Проведена оцінка глибини δ проникнення ВЧ поля в плазму встановила, що:

$$\delta \approx \frac{c}{2\pi \cdot 10^4 \sqrt{n_e}} \approx 5 \text{ см}, \quad (1)$$

де c — швидкість світла; n_e — густина плазми [8].

Проведені дослідження довели, що при включенні ВЧ генератора через розділову ємність на навантаженні з'являється постійна складова детектована плазмою ВЧ напруги, яка забезпечує бомбардування поверхні підкладки, на яку формується покриття, іонами плазми [9, 10]. Це надає можливість вибрати оптимальний режим керування складом і структурою покриттів.

2. КОНСТРУКЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ЗРАЗКА ІМПУЛЬСНОГО ВЧ ГЕНЕРАТОРА

Стандартні ВЧ генератори, розраховані на стаціонарну роботу, дають можливість застосовувати їх як імпульсні генератори, але з умовою, що ВЧ потужність в імпульсі не може сильно відрізнятись від гранично допустимої потужності в стаціонарному режимі [1, 8]. Іншими словами, збільшення

шпаруватості імпульсів призводить до істотного зниження максимально можливої середньої ВЧ потужності, що вкладається в розряд.

Для розширення гнучкості технологічної системи створено генератор, який надає можливість отримувати в імпульсі до 20 кВт ВЧ потужності при середньому значенні ВЧ потужності, що не перевищує 7,5 кВт. За основу імпульсного генератора була обрана схема генератора з ударним контуром [9]. Генератори з ударним контуром розраховані на роботу в режимі «короткого замикання», тобто в режимі з низькою вихідною напругою і високим вихідним струмом. Для підтримки ВЧ розряду необхідна висока напруга, яка має тенденцію до зростання зі збільшенням ВЧ потужності, що поглинається в розряді.

Для подолання невідповідності вихідних характеристик генератора і плазмового навантаження ВЧ розряду, а також для перетворення вихідної ВЧ напруги були використані резонансні властивості ВЧ передавальної лінії (коаксіального кабелю). Вихідний контур ВЧ генератора з'єднувався з плазмовим навантаженням коаксіальним кабелем з хвильовим опором 50 Ом. Якщо залишити вільним вихідний кінець коаксіального кабелю, то в результаті коаксіальний кабель буде мати неузгоджене вихідне навантаження, відмінне від 50 Ом. При цьому в кабелі поряд з прямою хвилею поширюється і відбита хвиля, яка рухається від генератора до навантаження. В результаті взаємодії прямої і відбитої хвиль у коаксіальному кабелі утворюється стояча хвиля. На виході генератора для його нормальної роботи необхідні пучність струму і вузол напруги. Якщо тепер вибрати довжину кабелю, відповідну чверті довжини хвилі, то на іншому кінці кабелю буде створена пучність напруги і вузол струму, тобто завдяки цьому ми маємо своєрідний підвищувальний трансформатор напруги. Відповідно до цього довжина кабелю вибиралася з умови:

$$l_k = \frac{\lambda_k}{4} (2n-1) = \frac{\lambda_0}{4\sqrt{\epsilon}} (2n-1), \quad (2)$$

де l_k — довжина кабелю; λ_k — довжина хвилі в кабелі; λ_0 — довжина хвилі у вакуумі;

ϵ — відносна діелектрична проникність середовища передавальної лінії; n — числа 1, 2, 3...

Для встановлення на виході коаксiального кабелю необхідного співвідношення амплітуд ВЧ струму і напруги в розрив вихідного ланцюга генератора введений додатковий змінний конденсатор [8].

При узгодженні ВЧ генератора з навантаженням забезпечується поглинання енергії плазмою, що призводить до зростання енергії її частинок.

Принцип роботи ВЧ генератора заснований на збудженні згасаючих автоколивань у ланцюзі резонансного контуру після пробою розрядника. Опір розрядника було розраховано за формулою Теплера-Швеця:

$$R_p = 2,5 \cdot 10^{-8} 1/C, \quad (3)$$

де C — величина ємності, яка розряджається через розряд, пФ [9].

Розрахунок доводить, що при розряді ємності $C = 60 \cdot 10^3$ пФ опір розрядника складає $R_p = 0,4$ Ом. Недоліком є шум при роботі, яскраве світіння, при високій напрузі — м'яке рентгенівське випромінювання [9].

У тестовому включенні ВЧ генератора при напрузі 5–7 кВ в коливальному контурі повторюваність спрацьовування розрядника була не гірше 0,1 кВ. Розігрів розрядника при безперервній роботі за 8 годин склав не більше 150 °С (тобто не потрібне додаткове охолодження). Тести були виконані при наступних значеннях параметрів коливального контуру: ємність в коливальному контурі $C_0 = 60 \cdot 10^3$ пФ, індуктивність $L_0 = 4,0$ мкН, частота автоколивань контуру $f_0 = 300$ кГц, частота повторення імпульсів 10 кГц. При цьому добротність ВЧ контуру без навантаження склала $Q > 20$ [9].

Оцінка середньої вихідної ВЧ потужності генератора і вихідної потужності в імпульсі здійснювалася за формулою:

$$P_{\text{імп}} \approx \frac{C(U_2^2 - U_1^2)}{2 \cdot t_{\text{імп}}}; P_{\text{ср}} \approx P_{\text{імп}}/\gamma, \quad (4)$$

де γ — шпаруватість повторення імпульсів; C — повна ємність резонансного контуру; U_2, U_1 — напруги на ємності коливального контуру в момент спрацьовування розрядника і в момент згасання ВЧ напруги відповідно; $t_{\text{імп}}$ — тривалість імпульсу.

Здійснена оцінка $P_{\text{імп}}$ і $P_{\text{ср}}$ довела, що середня потужність ВЧ генератора порівнянна з потужністю дуги в установках «Булат», проте потужність в імпульсі може досягати 60 кВт при тривалості 10 мкс.

З метою оцінити внесок ВЧ потужності в процесі іонізації робочого газу в об'ємі робочої камери були проведені порівняльні експерименти. Для цього постійна напруга і ВЧ напруга подавалися по черзі на підкладинку, і проводилося порівняння параметрів плазми дугового розряду і самостійного ВЧ розряду [2, 11].

Як впливає з табл. 1, ступінь іонізації плазми ВЧ розряду за порядком величини дорівнює ступеню іонізації у вакуумно-дуговому розряді, хоча потужність, що розсіюється в плазмі ВЧ розряду, на порядок нижче. Очевидно, що при збільшенні потужності ВЧ розряду можна значно підвищити ступінь іонізації. Для придушення крапельної фази матеріалу катода в покриттях необхідно підвищувати також температуру електронного газу. Одна з важливих властивостей ВЧ розряду полягає в тому, що зі зростанням ВЧ потужності електронна температура підвищується.

Таблиця 1

Мікроскопічні характеристики титанової плазми, газ — азот

Тип розряду	Температура T_e , eВ	Густина, N_p , см ⁻³	Тиск P, Па	Примітка
Дуга	2,4	$8,0 \cdot 10^{10}$	2	100 мм від катода
ВЧ	2,6	$4,0 \cdot 10^{10}$		
Дуга	2,7	$4,5 \cdot 10^{10}$	0,5	100 мм від катода
ВЧ	4,2	$3,5 \cdot 10^{10}$		

Застосуванням високочастотного ємнісного (ВЧЄ) розряду можна стабілізувати і активізувати процеси взаємодії атомів металу і реакційного газу. У вакуумно-дуговому розряді іони утворюються переважно в катодній плямі дугового розряду, причому іонізуються, в основному, лише атоми металу — азот через вищий потенціал іонізації практично не іонізований [10]. Застосування ВЧЄ розряду дозволяє створити потік двох різновидних атомів і тим самим дозволяє ефективно управляти процесами синтезу матеріалів на поверхні виробів.

Затухаючі ВЧ коливання протягом одного імпульсу створюють умови для очищення (бомбардування) оброблюваної поверхні енергетичними іонами на початку імпульсу, а потім і осадження їх на поверхню при відповідній, протягом імпульсу, величині спадаючої напруги (рис. 3).

Таким чином, протягом одного імпульсу автоматично з'являються умови для нанесення покриттів, незалежно від робочих характеристик установки (парціального тиску робочого газу, режиму роботи джерела плазми і т. п.) [10].

Вибір максимальної амплітуди напруги на початку ВЧ імпульсу визначається величиною енергії, яка надається конкретним іонам у цьому електричному полі та відповідної ефективності розпорошення ними матеріалу, який покривається. Кожен наступний імпульс повторює процес очищення і осадження, протягом кожного імпульсу відбувається самоузгоджене накопичення речовини, нанесеної при оптимальній енергії іонів. При цьому очищення відбувається лише від того шару покриття, який утворився при неоптимальній напрузі (енергії іонів) [8].

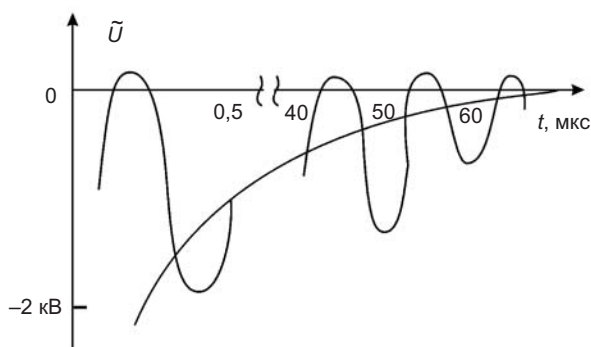


Рис. 3. Напруга при підключенні ВЧ генератора до навантаження через розділову ємність [8]

Таким чином, при роботі зі спадаючою напругою протягом кожного імпульсу поєднуються дві основні технологічні операції нанесення покриттів (очищення і осадження), які традиційно в установках вакуумно-дугового осадження виконувалися роздільно. Це дозволяє здійснювати вибір фізичних параметрів осадження, від яких істотно залежать фізико-механічні властивості покриттів, а також скорочує тривалість процесу нанесення покриттів і, в цілому, підвищує продуктивність роботи установок типу «Булат».

3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ЗАСТОСУВАННЯ ІМПУЛЬСНОГО ВЧ ГЕНЕРАТОРА ПРИ ФОРМУВАННІ НІТРИДНИХ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ

Методом вакуумно-дугового осадження при застосуванні імпульсної ВЧ стимуляції, на поліровані поверхні зразків зі сталі 45 діаметром 10 мм і товщиною 3 мм шляхом розпорошення відлитого катоду (Ti + Hf) з прямого пучка та при застосуванні магнітної сепарації отримані покриття на основі: Ti-Hf в середовищі аргону, товщиною 1,4 мкм; (Ti-Hf)N і (Ti-Hf-Si)N, товщиною 1,5 мкм [11, 12]. Потенціал зміщення подавався на підкладинку від ВЧ генератора, який генерував імпульси згасаючих коливань з частотою <math>< 1</math> МГц, тривалістю кожного імпульсу ~60 мілісекунд, з частотою повторення ~10 КГц. Величина негативного автозміщення потенціалу на підкладинці, завдяки ВЧ діодному ефекту, становила 2 кВ на початку імпульсу (після спрацьовування розрядника) і знижувалася на кінцевій ділянці імпульсу (перед спрацьовуванням розрядника). Технологічні параметри осадження наведені в табл. 2.

Елементний склад покриттів, отриманих методом вакуумно-дугового осадження, аналізувався енергодисперсійним методом і методом Резерфордівського зворотного розсіювання іонів 4He^+ . Зазначені методи в деякому сенсі доповнюють один одного. Результати дослідження елементного складу покриттів наведені на рис. 4–6 [19].

Із мікроаналізу (рис. 4) випливає, що на поверхні покриття концентрація титану становить близько 53,06 ат. %, кисню

**Фізико-технологічні параметри осадження покриттів на основі твердого розчину
(Ti, Hf)N і системи (Ti-Hf-Si)N**

Матеріал, який розпорошується	Покриття	I_a, A	P_N, Pa	$U_{вч}, B$	Примітка
Ti + Hf	(Ti-Hf)N	110	0,3	100	Імпульсна ВЧ стимуляція
				200	
			0,7	100	
				200	
Ti + Hf + Si	(Ti-Hf-Si)N	110	0,3	100	Імпульсна ВЧ стимуляція
				200	
			0,7	100	
				200	
Ti + Hf	(Ti-Hf) у середовищі аргону	110	0,7	200	Імпульсна ВЧ стимуляція

~10,19 ат. %, гафнію ~32,5 ат. %, заліза ~4,25 ат. %. Наявність кисню, очевидно, пов'язана з недостатньою чистотою аргону, а заліза з малою товщиною покриття.

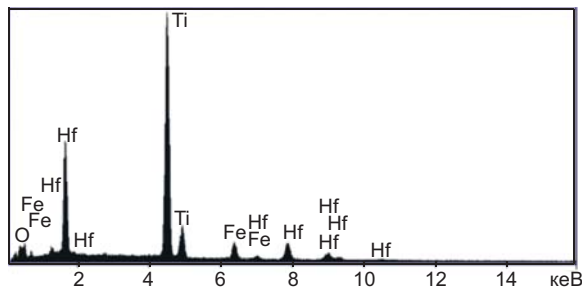


Рис. 4. Енергодисперсійний спектр покриттів на основі (Ti-Hf), отриманих методом вакуумно-дугового осадження у середовищі аргону: $U = -200 B$, $P_{Ar} = 0,7 Pa$

Аналіз спектру покриття на основі (Ti-Hf-Si)N, наведеного на рис. 5 свідчить про відсутність кисню, кількість азоту становить 43,0 ат. %, титану 35,55 ат. %, кремнію 8,0 ат. %, гафнію 9,0 ат. %. Присутність заліза становить 4,45 ат. % і пояснюється дифузією від сталевієї підкладки.

З іншого боку аналіз, проведений за допомогою резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР) іонів $4He^+$ (рис. 6) показує, що склад покриття дещо відрізняється від складу, отриманого попереднім мікроаналізом.

Добре відомо, що метод РЗР є еталоном для визначення концентрації елементів з високим атомним номером, а також для визначення товщини плівки. Крім того, даний метод є неруйнівним, і в цьому його перевага.

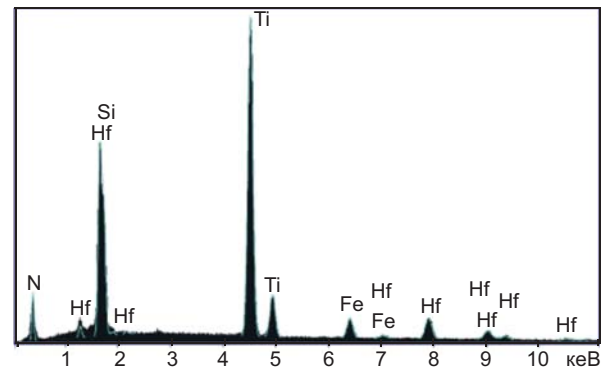


Рис. 5. Енергодисперсійний спектр покриттів на основі (Ti-Hf-Si)N, отриманих методом вакуумно-дугового осадження: $U = -100 B$, $P_N = 0,7 Pa$

Метод вторинної іонної маспектроскопії (ВІМС) чутливіший метод аналізу у порівнянні з наведеними вище методами (поріг виявлення $\approx 10^{-6}$ ат. %). Тому порівняння результатів, отриманих за допомогою методів РЗР, ВІМС і ВІМС з тліючим розрядом, дозволяє створити реальнішу картину елементного складу за глибиною шару синтезованих покриттів.

Це дало можливість проаналізувати склад за глибиною всієї плівки від поверхні до міжфазної межі плівка-підкладка, включаючи неконтрольовані домішки O і C, що з'являються із залишкової атмосфери в камері, в якій здійснювалося осадження плівок. На рис. 7а і рис. 7б представлені профілі елементів, що входять до складу покриття (Ti-Hf-Si)N, отримані за допомогою методу РЗР (включаючи неконтрольовані домішки).

Аналіз глибини проникнення утворюючих покриття елементів характеризує вплив ВЧ потенціалу зміщення на прискорений рух іонів в процесі формування покриття.

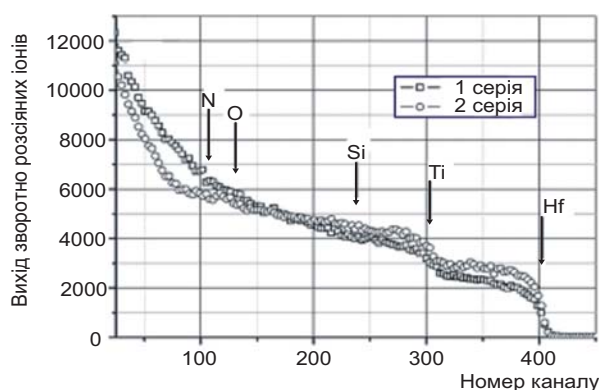


Рис. 6. Енергетичний спектр зворотного розсіювання іонів He^+ з енергією 1,3 МеВ, отриманий від зразка сталі з плівкою (Ti-Hf-Si)N: 1 — потенціал зміщення -100 В, $P_N = 0,3$ Па; 2 — потенціал зміщення -200 В, $P_N = 0,7$ Па Вихід зворотно розсіяних іонів

Для зразків з покриттям (Ti-Hf-Si)N ($P_N = 0,3$ Па, $U = -100$ В) отримана перша серія (рис. 6) з наступною стехіометрією плівки Ti — 40 ат. %; Hf — 9,0 ат. %; Si — 8,0 ат. %; N — 43 ат. % при товщині плівки ($1 \pm 0,012$) мкм (рис. 8).

За умов потенціалу зміщення $U = -200$ В та $P_N = 0,7$ Па формувалася друга серія зразків із плівками на основі (Ti-Hf-Si)N (Ti — 28 ат. %; Hf — 18,0 ат. %; Si — 9,0 ат. %; N — 45 ат. %).

Наведені на рис. 7 профілі побудовані без урахування результатів ВІМС аналізу. З наведених результатів випливає, що кисень у покритті знаходиться лише в поверхневому шарі товщиною до 10–12 нм при товщині покриття понад мікрон. Концентрація Hf знаходиться на рівні 9–10 ат. %, Si міститься 5–6 ат. %. За глибиною концентрація гафнію і кремнію стабільна. На глибині понад 12 нм

суттєво зростає концентрація титану та азоту. Результати ВІМС аналізу, отримані для цього ж покриття представлені на рис. 8. Отримані за цим методом результати концентрації елементів — складових покриття суттєво корелюють з наведеними вище результатами.

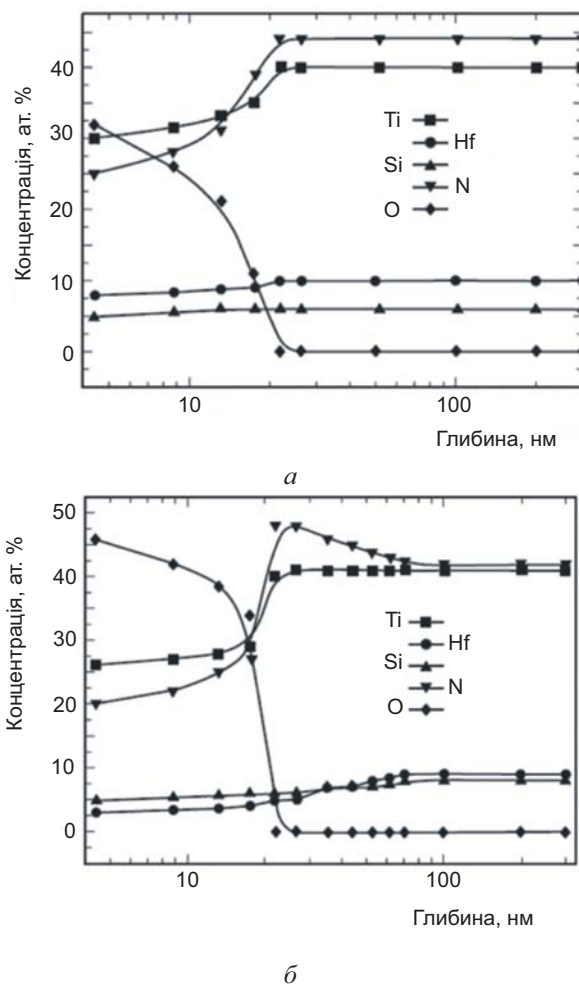


Рис. 7. Профілі елементів за глибиною покриття системи (Ti-Hf-Si)N, отримані зі спектрів РЗР, з урахуванням того, що атомна щільність шару близька до атомної щільності нітриду титану: а — $P_N = 0,3$ Па, $U = -100$ В; б — $P_N = 0,7$ Па, $U = -200$ В

Наведений експериментальний результат пояснюється збільшенням тиску робочого газу (азоту), що викликає плавне зниження концентрації кремнію, обумовлене з одного боку тим, що середня кінетична енергія емітуючих з катода іонів титану (122 еВ) вища, ніж у іонів кремнію (97 еВ) [12]. Таким чином, в результаті зіткнень з газовою мішенню, відбувається «збіднення» плазмового потоку менш енергійними частинками. З іншого боку, цьому процесу також сприяє селективне розпорощення кремнію налітаючим потоком частинок [13]. При подальшому збільшенні

тиску азоту відбувається досить круте підвищення вмісту Si в покритті. Підвищення значення потенціалу зміщення на підкладинці, також впливає на величину енергії конденсованих частинок і на концентрацію кремнію.

Дослідження морфології поверхні покриттів (Ti-Hf-Si)N при концентрації Ti — 25 ат. %; Hf — 12,5 ат. %; Si — 12,5 ат. %; N — 50 ат. % (товщина покриття 4,0 мкм) довели, що на поверхні покриттів присутня крапельна складова (рис. 9а) [14]. Відомо, що покриття, осаджені при різних тисках азоту, мають різний рівень внутрішніх напружень: висока мікротвердість, як правило, супроводжується вищими внутрішніми напруженнями, які активно релаксують (рис. 9б). Високу внутрішню напруженість у покритті визначає сильно нерівноважний стан що виникає у процесі формування покриття. Підвищений радіаційний стан, який стимулюється застосуванням імпульсного ВЧ зміщення сприяє умовам утримання сильно нерівноважного стану і таким чином впливає на фізико-механічні властивості сформованого покриття.

Якщо провести порівняння морфології поверхні для зразків, отриманих при різному парціальному тиску азоту, то видно, що в порівнянні з покриттями, отриманими при тиску азоту $P_N = 0,3$ Па кількість крапельної складової при $P_N = 0,7$ Па зменшується (рис. 10). Збільшення тиску реакційного азотного середовища призводить до того, що кількість і розмір макрочастинок зменшується. Даний факт пов'язаний з утворенням нітридів у поверхневому шарі матеріалу, який випаровується, і таким чином з його теплофізичними властивостями.

На концентрацію крапельної фракції суттєво впливає застосування імпульсного потенціалу зміщення. Враховуючи те, що при наростанні імпульсу зростає енергія іонів, які бомбардують поверхню покриття, що формується, тим самим здійснюючи радіаційний вплив на елементи крапельної фракції. Краплі або зменшуються за розміром, або розпорошуються. Таким чином імпульсний ВЧ потенціал зміщення сприяє придушенню крапельної фракції у покритті.

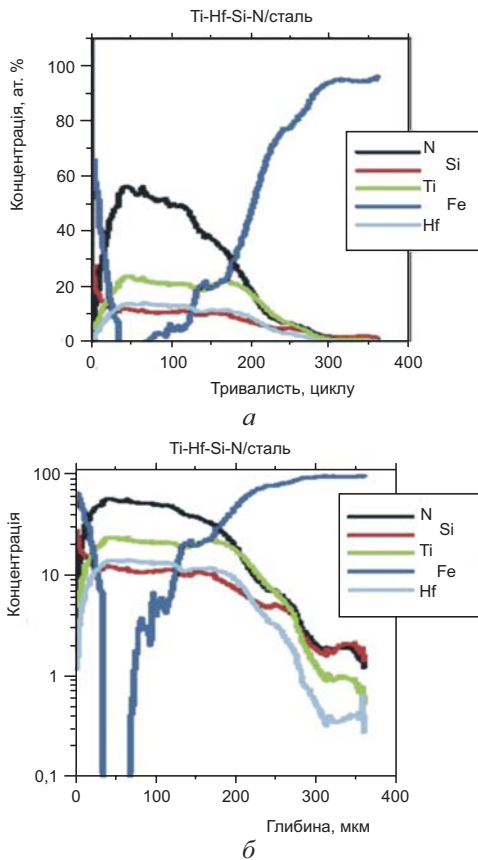
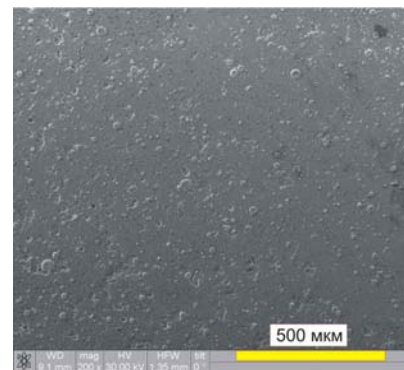
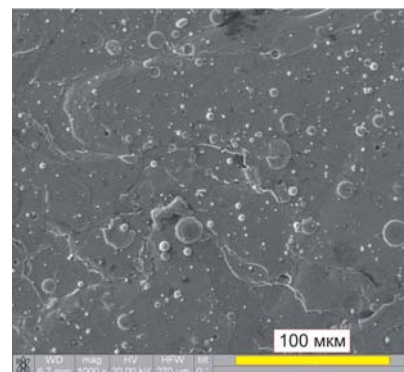


Рис. 8. Профілі елементів у плівці (Ti-Hf-Si)N, отримані за допомогою ВІМС аналізу при концентрації Ti — 40 ат. %; Hf — 9,0 ат. %; Si — 8,0 ат. %; N — 46 ат. %: *a* — в ат. %, звичайна шкала концентрації; *б* — в логарифмічній шкалі концентрації



a



б

Рис. 9. Морфологія поверхні покриттів, отриманих при парціальному тиску азоту $P_N = 0,3$ Па: *a* — структура поверхні покриття; *б* — ділянки з міжшаровим відшаруванням покриття

Прискорення утворюючих покриття іонів також сприяє зменшенню розмірів кристалітів шляхом пришвидшення процесу сегрегації квазіаморфної фази на межі кристалітів твердого розчину, у даному випадку (Ti-Hf)N.

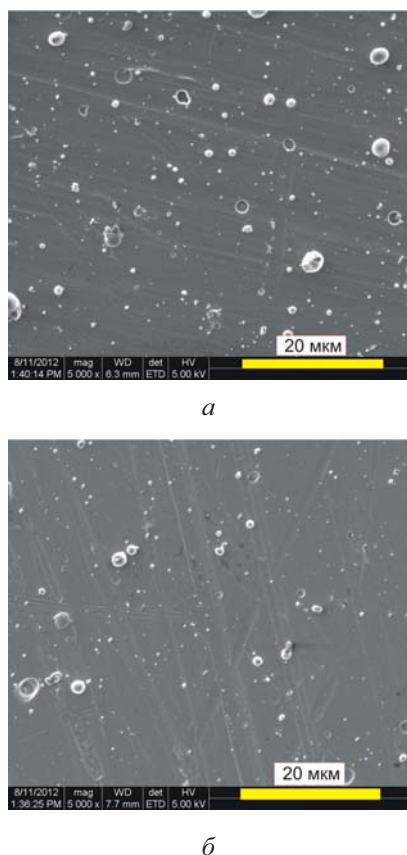


Рис. 10. Топографія поверхні покриттів на основі (Ti-Hf-Si)N: *a* — $P_N = 0,3$ Па, імпульсний потенціал зміщення $U_{ВЧ} = -200$ В; *б* — $P_N = 0,7$ Па, $U_{ВЧ} = -200$ В

Наведені вище результати свідчать, що в разі невисокої теплопровідності розпоршених матеріалів, властивої як титану, так і гафнію ($\lambda_{400}(\text{Ti}) = 20$ Вт/(м × К), $\lambda_{400}(\text{Hf}) = 22$ Вт/(м × К)) [14] посилюється генерація макрочастинок, що призводить до високої щільності в покриттях крапельної фракції.

Застосування сепарованого іонно-плазмового потоку з метою мінімізації крапельної складової в покритті [15–17] відкриває широкі можливості з нанесення покриттів на прецизійні деталі машин. Сепарація потоку призводить до зменшення кількості макрочастинок (рис. 11), що надає виробам з покриттям досконаліші фізико-механічні властивості, тим самим, підвищуючи його функціональні характеристики.

Застосування імпульсної ВЧ стимуляції в умовах сепарації іонно-плазмових потоків

при вакуумно-дуговому осадженні покриттів за рахунок підвищення радіаційного впливу на процес формування сприяє підвищенню швидкості осадження покриття та усуненню з покриття крапельної фракції. Однак високі значення потенціалу зміщення можуть негативно впливати на якісні характеристики іонно-плазмових покриттів.

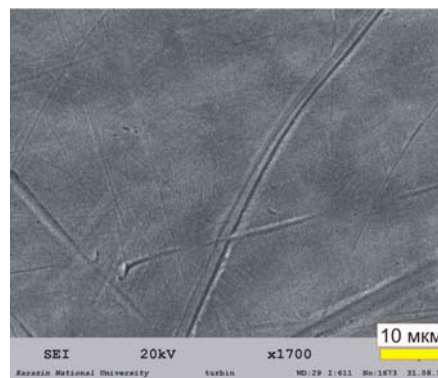


Рис. 11. Морфологія поверхні покриття на основі (Ti-Hf-Si)N, отриманого за допомогою сепарованого плазмового потоку при $P_N = 0,7$ – $0,8$ Па, $U = -200$ В (товщина покриття $\sim 1,0$ мкм)

У роботі [20] з використанням комплексу взаємодоповнюючих методик дослідження вплив негативного потенціалу зміщення, що подається на підкладинку при осадженні, на елементний склад, структурний стан і механічні властивості вакуумно-дугових нітридних покриттів системи (Ti-Al-Si-Y)N. Виявлено радіаційно-стимульований вплив високих потенціалів зміщення (до -500 В), що призводить до селективного розпоршення матеріалу мішені, високої мікрореформації покриття, малого розміру кристалітів і їх переважної орієнтації з віссю [110]. Значені характеристики покриттів визначають їх невисоку твердість ($H = 6,95$ ГПа) і схильність до інтенсивного зношування при скретч-тестових і трибологічних випробуваннях. При потенціалах зміщення приблизно -200 В реалізуються умови для формування кристалітів стехіометричного складу із середнім розміром 140 нм і переважною орієнтацією з віссю [111], перпендикулярної поверхні зростання, покриття переходить у надтвердий стан з $H = 49,5$ ГПа, характеризується високою стійкістю до стирання і низьким рівнем зношування при трибологічних випробуваннях. На рис. 12 зображено морфологію

поверхні покриттів системи (Ti-Al-Si-Y)N, отриманих при потенціалах зміщення $U = -200$ В та $U = -500$ В. Морфологія поверхні покриттів системи (Ti-Al-Si-Y)N, отриманих при різних потенціалах зміщення U відрізняється за однорідністю поверхневих утворень (рис. 12). Після полірування для видалення крапельної фази видно, що порівняно однорідна структура полірованої частини покриття, отриманого при потенціалі зміщення $U = -200$ В (рис. 12а) переходить в різномірну структуру для покриття, отриманого при $U = -500$ В (рис. 12б). В останньому випадку спостерігаються ділянки з явно вираженим плавленням, що може бути пов'язано з високою локальною температурою в умовах розвитку каскадного дефектоутворення в умовах високих енергій частинок, які осаджуються [21].

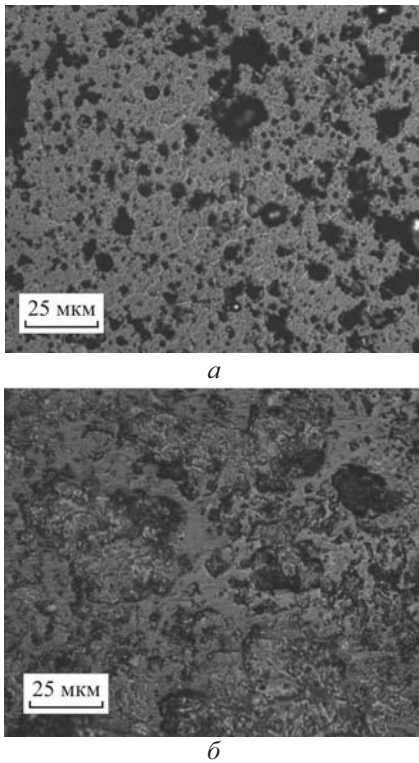


Рис. 12. Морфологія поверхні полірованих покриттів системи (Ti-Al-Si-Y)N, отриманих вакуумно-дуговим методом при потенціалі зміщення U , В: а — 200, б — 500 [20]

Радіаційно-стимульовані процеси в умовах бомбардування поверхні покриття, що осаджується за умов потенціалу зміщення $U = -500$ В позначаються на елементному складі покриття через селективне розпошення легких і слабозв'язаних частинок з поверхні. На рис. 13 наведені характерні енергодисперсійні спектри.

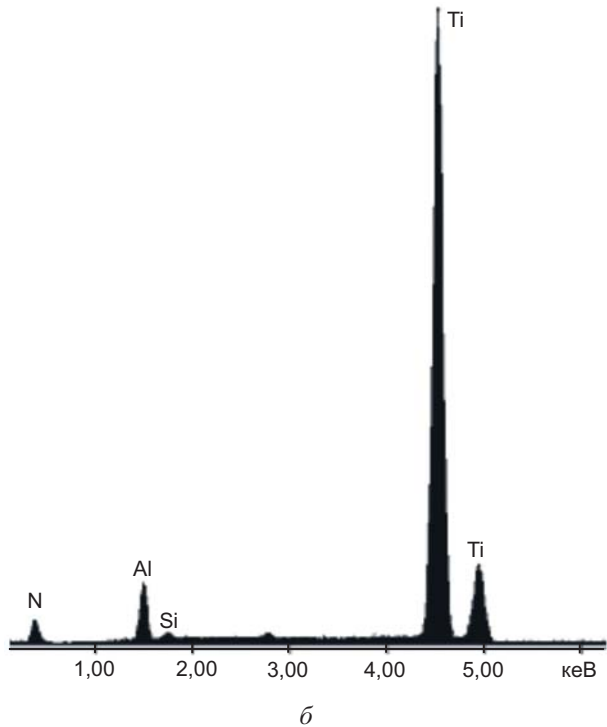
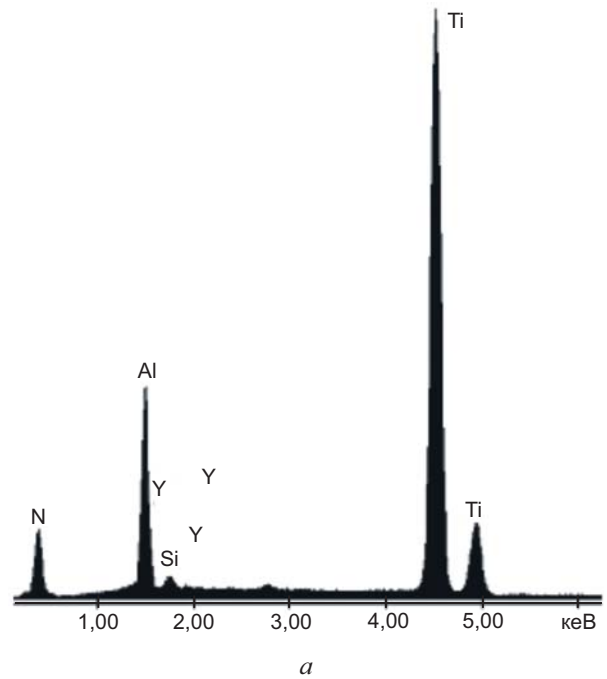


Рис. 13. Енергодисперсійні спектри покриттів системи (Ti-Al-Si-Y)N: а — $U = -200$ В, б — $U = -500$ В

Видно, що для покриттів, отриманих при потенціалі зміщення $U = -200$ В, виявляється весь елементний склад катода (Ti — 58 ат. %; Al — 38 ат. %; Si — 3 ат. %, Y — 1 ат. %), а вміст азоту близький до 50 %. Це свідчить про стехіометрію мононітриду.

Для покриттів, отриманих при $U = -500$ В спостерігається значне збіднення покриття за легкими елементами Al і Si, ітрій не виявляється, а також значно зменшується

вміст атомів азоту. Такі зміни можуть бути пов'язані з балістичним розпорошенням при якому переважно з поверхні видаляються легкі слабозв'язані атоми.

Таким чином змінюючи фізико-технологічні параметри осадження (імпульсний ВЧ потенціал зміщення, парціальний тиск азоту) можливо впливати на морфологію поверхні при формуванні покриттів, а також змінювати вміст компонентів покриттів [17, 18].

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив застосування експериментального зразок імпульсного ВЧ генератора у вакуумно-дуговій установці на фізико-механічні властивості сформувані наноструктурованих покриттів на основі системи (Ti-Hf-Si)N та (Ti-Al-Si-Y)N.

Встановлено, що при роботі ВЧ імпульсного генератора зі спадаючою напругою протягом кожного імпульсу поєднуються дві основні технологічні операції нанесення покриттів (очищення і осадження), які раніше в установках вакуумно-дугового осадження виконувалися окремо. Це дозволяє здійснювати вибір фізичних параметрів осадження, від яких істотно залежать фізико-механічні властивості покриттів, а також скорочує тривалість процесу нанесення покриттів і, в цілому, підвищує продуктивність роботи установок типу «Булат».

Експериментально доведено, що застосування імпульсного ВЧ генератора при стимулюванні осадження покриттів іонно-плазмовими методами впливає на розмір кристалітів отриманих покриттів, що визначає фізико-механічні характеристики покриттів.

Варіюванням значень імпульсного ВЧ потенціалу зміщення на підкладинці, можливо керувати енергією конденсованих частинок, що визначає концентрацію формуючих покриття елементів.

Застосування імпульсного ВЧ генератора в процесі формування наноструктурованих покриттів сприяє зменшенню вмісту крапельної фракції в покриттях. Таким чином значення імпульсного потенціалу зміщення впливають на морфологію поверхні осаджених покриттів і на триботехнічні характеристики: коефіцієнт тертя та адгезійну міцність.

Робота виконана за фінансової підтримки Міністерством освіти і науки України за НДР 0115U000477, 0115U003166. Автор вдячний професору кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна В. М. Бересневу за обговорення роботи та важливі зауваження.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гриценко В. И., Береснев В. М., Швеце О. М. Использование ВЧ разряда в методе вакуумно-дугового осаждения покрытий // Физическая инженерия поверхности. — 2003. — Т. 1, № 1. — С. 37–44.
2. Береснев В. М., Толлок В. Т., Гриценко В. И., Демьяненко Ю. В., Чунадра А. Г. Получение соединения AlN, Al₂O₃ из потоков плазмы вакуумной дуги с использованием ВЧ напряжения // Вестник ХНУ, серия «Ядра, частицы, поля». — 2003. — Вып. (22), № 601. — С. 101–105.
3. Падалка В. Г., Гутник Г. Н., Аксенов И. И. и др. Опыт эксплуатации и повышение эффективности использования установок «Булат». Обзор. — М.: ЦНИИатоминформ, 1986. — 56 с.
4. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. — 317 с.
5. Береснев В. М., Перлов Д. Л., Федоренко А. И. Экологически безопасные вакуумно-плазменное оборудование и технологии нанесения покрытий. — Харьков: ХИСПИ, 2003. — 292 с.
6. Beresnev V. M., Gritsenko V. I., Tolok V. T., Shvets O. M. High-frequency charged gas plasma activation of material surface in process of coating // Intern. Confer. Modification of Properties of Surface Layers MPSL-93. — 1993. — Sumy (Ukraine). — P. 44–45.
7. Пат. 2363 Украина, МКИ С23 С14/00. Устройство для нанесения покрытий в вакууме / В. Т. Толлок, О. М. Швеце, В. Ф. Лымарь, В. М. Береснев, В. И. Гриценко, М. Г. Кривонос. — № 4824783/21. Заявлено 11.05.90; Опубл. 15.07.94. Бюл. № 13. — 10 с.
8. Береснев В. М., Швеце О. М., Беляева Т. Н. Особенности ввода высокочастотной энергии в потоке плазмы // Физическая инженерия поверхности. — 2005. — Т. 3,

- № 1–2. — С. 71–73.
9. Швец О. М., Береснев В. М., Турбин П. В., Грудницкий В. В., Немченко У. С., Колесников Д. А. Применение импульсного ВЧ генератора с ударным контуром в методе вакуумно-дугового осаждения при синтезе наноструктурированных покрытий // *Физическая инженерия поверхности*. — 2011. — Т. 9, № 1. — С. 32–39.
 10. Демиденко И. И., Ломино Н. С., Овчаренко В. Д. и др. О механизме ионизации реакционного газа в вакуумно-дуговом разряде // *ЖТФ*. — 1984. — Т. 54, вып. 8. — С. 1534–1538.
 11. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Береснев В. М., Кирик Г. В., Колесников Д. А., Комаров Ф. Ф., Конарский П., Махмудов Н. А., Каверин М. В., Грудницкий В. В. Стехиометрия, фазовый состав и свойства сверхтвердых наноструктурных пленок Ti-Hf-Si-N, полученных с помощью вакуумно-дугового источника в высокочастотном разряде // *ПЖТФ*. — 2011. — Т. 37, № 13. — С. 91–97.
 12. Yushkov G. Yu., Anders A., Oks E. M., Brown I. G. Ion velocities in vacuum arc plasmas // *Journal of Applied Physics*. — 2000. — Vol. 88, No. 10. — P. 5618–5622.
 13. Береснев В. М., Погребняк А. Д., Соболев О. В., Грудницкий В. В., Маликов Л. В. Получение методом вакуумно-дугового осаждения и исследование структурно-фазового состояния пленок (Ti-Hf-Si)N // *Материалы 4-ой Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур, ФММН'2010» [6–8 октября, 2010]*. — Харьков, Украина. — С. 500–502.
 14. Ho C. Y., Powel R. W., Liley P. E. Thermal Conductivity of the Elements // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. — 1972. — Vol. 1, No. 2. — P. 279–421.
 15. Anders A. *Cathodic Arcs*. — New York; Springer Science + Business Media, 2008. — 540 p.
 16. Аксенов И. И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. — Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005. — 212 с.
 17. Турбин П. В. Эволюция морфологии поверхности покрытий (Ti-Hf-Si)N при термическом воздействии // *Физическая инженерия поверхности*. — 2015. — Т. 13, № 3. — С. 406–412.
 18. Beresnev V. M., Klimenko S. A., Toryanik I. N., Pogrebnyak A. D., Sobol O. V., Turbin P. V., Grankin S. S. Superhard coatings of the (Zr-Ti-Si)N and (Ti-Hf-Si)N systems produced by vacuum-arc deposition from a separated flow // *Journal of Superhard Materials*. — 2014. — Vol. 36, No. 1. — P. 29–34.
 19. Grudnitskiy V. V., Beresnev V. M., Drobyshchinskaya A. A., Turbin P. V., Toryanik I. N., Grankin S. S., Kolesnikov D. A., Nemchenko U. S. Elemental and phase analysis of nanocomposite coatings on basis Ti-Hf-Si-N system received by the vacuum-arc deposition method // *Physical surface engineering*. — 2012. — Vol. 10, No. 3. — P. 286–294.
 20. Береснев В. М., Соболев О. В., Погребняк А. Д., Литовченко С. В., Клименко С. А., Столбовой В. А., Сребнюк П. А., Манохин А. С., Ковалёва М. Г., Новиков В. Ю., Мейлехов А. А., Немченко У. С., Бармин А. Е., Турбин П. В. Структура и механические свойства вакуумно-дуговых покрытий системы TiAlSiY, осажденных в азотной атмосфере // *Физика и химия обработки материалов*. — 2017, № 2. — С. 34–43.
 21. Sobol' O. V., Andreev A. A., Grigoriev S. N., Gorban' V. F., Volosova M. A., Aleshin S. V., Stolbovoi V. A. Effect of high-voltage pulses on the structure and properties of titanium nitride vacuum-arc coatings // *Metal Science and Heat Treatment*. — 2012. — Vol. 54, No. 3. — P. 195–203.

REFERENCES

1. Gricenko V. I., Beresnev V. M., Shvec O. M. Ispol'zovanie VCh razryada v metode vakuumno-dugovogo osazhdeniya pokrytij // *Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti*. — 2003. — Vol. 1, No. 1. — P. 37–44.
2. Beresnev V. M., Tolok V. T., Gricenko V. I., Dem'yanenko Yu. V., Chunadra A. G. Poluchenie soedineniya AlN, Al₂O₃ iz potokov plazmy vakuumnoj dugi s ispol'zovaniem VCh napryazheniya // *Vestnik HNU, seriya «Yadra, chasty, polya»*. — 2003. — Vyp. (22), No. 601. — P. 101–105.
3. Padalka V. G., Gutnik G. N., Aksenov I. I. i dr. Opyt ekspluatatsii i povyshenie effektivnosti ispol'zovaniya ustanovok «Bulat». Obzor. — M.: CNIIatominform, 1986. — 56 p.
4. Andreev A. A., Sablev L. P., Grigor'ev S. N.

- Vakuumno-dugovye pokrytiya. — Har'kov: NNC HFTI, 2010. — 317 p.
5. Beresnev V. M., Perlov D. L., Fedorenko A. I. Ekologicheski bezopasnye vakuumno-plazmennoe oborudovanie i tehnologii naneseniya pokrytij. — Har'kov: HISPI, 2003. — 292 p.
 6. Beresnev V. M., Gritsenko V. I., Tolok V. T., Shvets O. M. High-frequency charged gas plasma activation of material surface in process of coating // Intern. Confer. Modification of Properties of Surface Layers MPSL-93. — 1993. — Sumy (Ukraine). — P. 44–45.
 7. Pat. 2363 Ukraina, MKI S23 S14/00/. Ustrojstvo dlya naneseniya pokrytij v vakuume / V. T. Tolok, O. M. Shvec, V. F. Lymar', V. M. Beresnev, V. I. Gricenko, M. G. Krivonos. — № 4824783/21. Zayavleno 11.05.90; Opubl. 15.07.94. Byul. № 13. — 10 p.
 8. Beresnev V. M., Shvec O. M., Belyaeva T. N. Osobennosti vvoda vysokochastotnoj energii v potoke plazmy // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2005. — Vol. 3, No. 1–2. — P. 71–73.
 9. Shvec O. M., Beresnev V. M., Turbin P. V., Grudnickij V. V., Nemchenko U. S., Kolesnikov D. A. Primenenie impul'snogo VCh generatora s udarnym konturom v metode vakuumno-dugovogo osazhdeniya pri sinteze nanostrukturirovannyh pokrytij // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2011. — Vol. 9, No. 1. — P. 32–39.
 10. Demidenko I. I., Lomino N. S., Ovcharenko V. D. i dr. O mehanizme ionizacii reakcionnogo gaza v vakuumno-dugovom razryade // ZhTF. — 1984. — Vol. 54, vyp. 8. — P. 1534–1538.
 11. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M., Kirik G. V., Kolesnikov D. A., Komarov F. F., Konarskij P., Mahmudov N. A., Kaverin M. V., Grudnickij V. V. Stehiometriya, fazovyj sostav i s Ti-Hf-Si-N, 2011. — Vol. 37, No. 13. — P. 91–97.
 12. Yushkov G. Yu., Anders A., Oks E. M., Brown I. G. Ion velocities in vacuum arc plasmas // Journal of Applied Physics. — 2000. — Vol. 88, No. 10. — P. 5618–5622.
 13. Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Sobol' O. V., Grudnickij V. V., Malikov L. V. Poluchenie metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniyai issledovanie strukturno-fazovogo sostoyaniya plenok (Ti-Hf-Si)N // Materialy 4-oy Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Fiziko-himicheskie osnovy formirovaniya i modifikacii mikro- i nanostruktur, FMMN'2010» [6–8 oktyabrya, 2010]. — Har'kov, Ukraina. — P. 500–502.
 14. Ho C. Y., Powel R. W., Liley P. E. // Thermal Conductivity of the Elements // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1972. — Vol. 1, No. 2. — P. 279–421.
 15. Anders A. Cathodic Arcs. — New York; Springer Science + Business Media, 2008. — 540 p.
 16. Aksenov I. I. Vakuumnaya duga v eroziionnyh istochnikah plazmy. — Har'kov: NNC «HFTI», 2005. — 212 p.
 17. Turbin P. V. Evolyuciya morfologii poverhnosti pokrytij (Ti-Hf-Si)N pri termicheskom vozdeystvii // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2015. — Vol. 13, No. 3. — P. 406–412.
 18. Beresnev V. M., Klimenko S. A., Toryanik I. N., Pogrebnyak A. D., Sobol' O. V., Turbin P. V., Grankin S. S. Superhard coatings of the (Zr-Ti-Si)N and (Ti-Hf-Si)N systems produced by vacuum-arc deposition from a separated flow // Journal of Superhard Materials. — 2014. — Vol. 36, No. 1. — P. 29–34.
 19. Grudnitskiy V. V., Beresnev V. M., Drobysheskaya A. A., Turbin P. V., Toryanik I. N., Grankin S. S., Kolesnikov D. A., Nemchenko U. S. Elemental and phase analysis of nanocomposite coatings on basis Ti-Hf-Si-N system received by the vacuum-arc deposition method // Physical surface engineering. — 2012. — Vol. 10, No. 3. — P. 286–294.
 20. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Litovchenko S. V., Klimenko S. A., Stolbovoj V. A., Srebnyuk P. A., Manohin A. S., Kovaleva M. G., Novikov V. Yu., Mejlehev A. A., Nemchenko U. S., Barmin A. E., Turbin P. V. Struktura i mehanicheskie svojstva vakuumno-dugovyh pokrytij sistemy TiAlSiY, osazhdennyh v azotnoj atmosfere // Fizika i himiya obrabotki materialov. — 2017, No. 2. — P. 34–43.
 21. Sobol' O. V., Andreev A. A., Grigoriev S. N., Gorban' V. F., Volosova M. A., Aleshin S. V., Stolbovoi V. A. Effect of high-voltage pulses on the structure and properties of titanium nitride vacuum-arc coatings // Metal Science and Heat Treatment. — 2012. — Vol. 54, No. 3. — P. 195–203.