

**О. Б. Гасій**

Національний лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна

РОЗВИТОК ТЕХНОЛОГІЇ ВАКУУМНОГО ЙОННО-ПЛАЗМОВОГО НАПИЛЕННЯ ТА НАПРЯМИ ЇЇ ВДОСКОНАЛЕННЯ

Проаналізовано існуючі способи нанесення вакуумних покриттів. Обґрунтовано переваги методу вакуумного йонно-плазмового напилення покриттів в умовах йонного бомбардування (метод КІБ), порівняно з іншими. Наведено класифікацію катодних плям (КП) та їхній вплив на величину ерозії катода. Встановлено залежності струму розряду, при якому починається поділ КП, і величин коефіцієнтів ерозії від матеріалу катода. Охарактеризовано структуру та фазовий склад плазмової дуги та їхній вплив на ступінь іонізації. Наведено відомості про типи магнітних фільтрів різноманітних конструкцій для зменшення у плазмовому потоці частки крапельної фази та макрочастинок. Розглянуто типи випаровувачів та їхню класифікацію залежно від способу утримання КП на поверхні випаровування катода та від впливу на КП з метою надання їй певної швидкості руху по визначеній траєкторії. Наведено вимоги до конструкції випаровувачів, розглянуто їхні основні типи. Проаналізовано результати дослідження трибологічних характеристик, залишкових напружень покриттів на підставі Ti, Zr, Mo, Al, Cr, W. Висвітлено принципи формування багат шарових покриттів. Охарактеризовано способи одержання наноструктурних покриттів. Зроблено висновок про необхідність звернути увагу на дослідження властивостей покриттів, які працюють в умовах одночасного впливу механічних навантажень і технологічних середовищ.

Ключові слова: катодна пляма; коефіцієнт ерозії; наноструктурні покриття; випаровувач; трибологічні характеристики; технологічні середовища.

Вступ. З усіх існуючих на сьогодні підходів до вирішення проблеми щодо підвищення надійності та довговічності деталей машин і механізмів, різального інструменту, технологічного оснащення чільне місце відводиться технологічним методам поверхневого зміцнення конструкційних матеріалів.

Викладення основного матеріалу. Початок XXI ст. характерний наявністю величезного арсеналу технологічних засобів поверхневого зміцнення металів і сплавів (Holubets, 2000). Одними з найбільш перспективними з них є електрофізичні методи нанесення покриттів, зокрема осадження конденсатів металів і хімічних сполук у вакуумі. Вони мають певні переваги – екологічна чистота, висока ефективність витрат осаджуваних матеріалів, можливість широкого регулювання режимів осадження і властивостей конденсатів, високі металофізичні властивості (адгезія, суцільність тощо). Залежно від способів випаровування напилюваного матеріалу і транспортування його до підкладки (виробу), ступеня іонізації, а також від енергії осаджуваних частинок, існують такі вакуумні методи напилення (Mogozov, 1973): термічне напилення; катодне напилення; магнетронне напилення; реактивне електронно-променеве плазмове напилення (РЕП); активоване реактивне напилення (ARE); Sputtering; йонно-плазмове напилення в умовах йонного бомбардування (метод КІБ).

Метод термічного напилення є найбільш давнім і поширеним для нанесення декоративних, спеціальних

багат шарових і захисних покриттів на метали і неметалеві матеріали (Ponomarenko, 1974; Maisel & Gleng, 1977). Сутність методу полягає в термічному випаровуванні у вакуумній камері напилюваного матеріалу способом електричного високочастотного або електронно-променевого нагрівання і осадження парів на близько розміщену поверхню підкладки. Технічна простота цього методу дає змогу отримувати суцільні конденсати різної товщини одночасно або послідовно з декількох матеріалів. Висока продуктивність такого процесу повністю визначається потужністю вузла, що випаровує. Однак, недоліком цього методу є низька енергія осадження потоків ($\approx 0,1$ eV), їхня некерваність, що призводить до погіршення адгезії конденсатів і низької ефективності витрат напилюваного матеріалу.

Достатньо високою енергетичною ефективністю володіє катодне (йонне) розпилювання (Roikh & Koltunova, 1971; Maisel, 1968). Сутність цього методу полягає в тому, що у вакуумній камері за залишкового тиску 0,1...1 Па робочого газу (азоту, аргону) прикладанням постійної (або високочастотної змінної) напруги запалюється тліючий розряд. У цьому випадку електрод із матеріалу, що випаровується, є катодом. Розпилені іонами газорозрядної плазми пари матеріалу катода осаджуються на поверхню підкладки. Відомо декілька різних модифікацій установок такого типу розпилювання. За електричною схемою підпалювання розряду і розпилювання, установки поділяють на діодні, тріодні і

Інформація про автора:

Гасій Олександр Богданович, канд. техн. наук, доцент, кафедра технології матеріалів та машинобудування.

Email: o.hasiy@gmail.com

Цитування за ДСТУ: Гасій О. Б. Розвиток технології вакуумного йонно-плазмового напилення та напрямки її вдосконалення.

Науковий вісник НЛТУ України. 2018, т. 28, № 10. С. 85–91.

Citation APA: Hasiy, O. B. (2018). The development of technology of vacuum ion-plasma evaporation and the ways of its improvement. *Scientific Bulletin of UNFU*, 28(10), 85–91. <https://doi.org/10.15421/40281018>

тетроїдні; за типом робочої напруги – на постійні та високочастотні. Застосуванням відповідної модифікації установки можна отримати покриття будь-якого складу, осаджуючи захисні плівки на різноманітні матеріали і вироби, зокрема внутрішні поверхні малих за довжиною труб.

Порівняно з термічним напиленням, катодне (йонне) розпилювання забезпечує значно більшу енергію частинок (до 2...20 eV), що істотно підвищує міцність зчеплення покриття з основою. Однак, адгезія отриманих покриттів є недостатньою для зміцнення металорізного інструменту і поверхонь тертя деталей машин.

Сьогодні значно поширено набув магнетронний метод осадження покриттів, який є вдосконаленим методом йонного розпилювання (Danilin & Syrchan, 1978). У цій системі, на відміну від попередньої, під розпилюваною мішенню встановлено потужні електромагніти. Внаслідок цього над поверхнею мішені утворюється кільцеподібна замкнута зона у схрещених електричних і магнітних полях, що локалізує розрядку плазми в прикатодній ділянці. Завдяки складному рухові електронів сильно підвищується ступінь іонізації плазми, і, відповідно, різко зростає густина, в декілька разів перевищуючи таку в традиційних катодних розпилювачах, наближаючись до швидкості термічного випаровування. На порядок знижується робочий тиск, що різко зменшує забрудненість плівок газовими домішками. Окрім цього, в магнетронних системах усувається бомбардування підкладки високоенергетичними електронами, що запобігає її неконтрольованому нагріванню. Це дає змогу здійснювати "холодне" напилення, що вкрай потрібне для покриття пластмас і тонких деталей, зокрема складного профілю. Енергетичні характеристики речовин, що напилюються, у магнетронних системах такі ж, як і в системах з катодним розпиленням. Тому адгезія одержаних покриттів також є недостатньою для зміцнення інструменту і технологічного оснащення.

Метод реактивного електронно-променевого плазмового напилення (РЕП) є вдосконаленим різновидом термічного напилення. Випаровування матеріалу в цьому випадку здійснюється високовольтною електронною гарматою (Movchan, Malashenko & Para, 1978). Під час такого електронного бомбардування у приповерхневому просторі над розплавленим анодом відбувається часткова іонізація парів, що сприяє активному протіканню плазмохімічної реакції з легуючим газом (азотом та ін.), напуск якого здійснюється спеціальним натікачем.

Метод активованого реактивного напилення (ARE) (Bunchah & Raghuram, 1972) відрізняється від РЕП тим, що в робочому просторі між випаровувачем і підкладкою розташована сітка з великим додатним потенціалом (100...250 В). За рахунок цього відбувається додаткова іонізація парів речовини, що напилюється, та легуючого газу вторинними електронами, що призводить до активного утворення хімічних сполук.

Обидва методи забезпечують високий ступінь активації парів металів, порівняно з термічним напиленням або катодним розпиленням, однак володіють невеликою енергією потоку частинок (10...20 eV). Це не дає змоги одержати покриття з доброю адгезією, що стримує часте застосування цих методів для захисту та зміцнення деталей машин та інструментального оснащення.

Метод реактивного іонізаційного напилення в умовах йонного бомбардування (Sputtering) (Dzhelomanova,

1979) полягає у випаровуванні матеріалу, що напилюється, з розплавленого тигля електронним променем із подальшою іонізацією парів та прискоренням іонів у напрямку підкладки під дією електростатичного поля, прикладеного між тиглем та підкладкою. Зміною величини прискорюючого потенціалу можна регулювати енергію потоку, а отже, і тепловий режим підкладки. Окрім парів металу, в процесі напилення іонізуються атоми легуючих газів, іони яких також бомбардують підкладку. Внаслідок цього під час плазмохімічних реакцій відбувається додаткове утворення хімічних сполук. Порівняно з усіма попередніми методами, цей спосіб має найбільші можливості. Він допомагає здійснювати послідовне йонне бомбардування, а також у широких межах регулювати енергію потоку в процесі напилення.

Метод електронно-йонного напилення об'єднує в собі методи ARE і Sputtering. Випаровування матеріалу, що напилюється, починається електронним променем. Потім між сіткою, розташованою над тиглем випаровувача і металом, що випаровується, запалюється дуговий розряд. Пари металу, що випаровуються з гарячого катоду, іонізуються в розрядному проміжку і прискорюються в напрямку підкладки, яка має більш від'ємний потенціал, ніж метал, що випаровується. Внаслідок цього конденсація покриттів відбувається в умовах інтенсивного бомбардування поверхні прискореними іонами. Причому інтенсивність випаровування у цьому випадку є значно вищою порівняно з методами ARE і Sputtering, завдяки одночасному нагріванню електронним променем і дугою. Способом зміни потенціалів на додатковому електроді та на підкладці, а також зміною тиску реакційного газу можна в широких межах регулювати швидкість випаровування, температурно-енергетичні умови осадження конденсатів та стехіометрію хімічних сполук у покритті.

Загальною перевагою термічного напилення та методів, що базуються на електронно-променевому випаровуванні, є можливість порівняно легко керувати продуктивністю процесу: швидкість випаровування способом зміни режимів нагріву можна довести до 1000 Å/с.

Однак усі ці технології, окрім Sputtering та електронно-йонного напилення, є низькоенергетичними і тому не можуть забезпечувати добру адгезію і температурні режими напилення. На відміну від них, методи катодного розпилення (зокрема магнетронні), володіючи більшою енергією іонів (до 30...40 eV), є порівняно низькопродуктивними (швидкість осадження – близько 30 Å/с). Електронно-йонні установки, а також установки Sputtering, не мають перелічених недоліків: володіючи продуктивністю процесу, характерною для електронно-променевого випаровування, вони водночас мають широкі можливості регулювання енергії піроплазмового потоку, а отже, теплового режиму підкладки та адгезії. Але все ж електронно-променеві установки не набули частого застосування у промисловій практиці. Основною причиною цього є складність виконання таких систем, спричинена переважно наявністю складних електронних гармат та застосуванням високих (до 5 кВ) напруг.

Більшості цих недоліків позбавлений метод вакуумного йонно-плазмового напилення покриттів в умовах йонного бомбардування (метод КІБ), який зокрема реалізується на установках типу "Булат" (Tolok & Padalka, 1979). Принциповою відмінністю цього методу є осадження на підкладку матеріалу катода під дією електростатичного

поля та високоенергетичного потоку плазми, що генерується у вакуумній дузі. Ця дуга є розрядом, що поширюється в парах електродів, які еродують. Порівняно з іншими вакуумними способами нанесення покриттів, метод КІБ має істотні переваги, а саме:

- простота технологічного процесу; на відміну від складних систем з електронно-променевими гарматами, установки, що працюють за методом КІБ, оснащені простими і компактними випарувачами;
- низькі енергозатрати (електрична потужність одного випарувача становить 2...5 кВт);
- висока ефективність процесу, що викликана високим рівнем іонізації парів металів під час електродугового випарування; частка іонізації парів становить 20...90 %, залежно від типу металу; чим вища температура плавлення металу, тим вища частка іонізації, а отже краща керованість процесом напilenня;
- широкі можливості осадження покриттів різного типу – карбідів, нітридів, оксидів, чистих металів, композиційних структур, багатокомпонентних і багат шарових конденсатів шляхом напilenня одночасно або по чергову з кількох випарувачів;
- осадження покриттів із сильно іонізованого плазмового потоку високої густини з керованою енергією іонів, що дає змогу одержувати тонкі конденсати високої однорідності, з доброю адгезією з основою, низькою пористістю за заданого температурного режиму;
- завдяки можливості регулювання основними технологічними параметрами процесу можна легко керувати структурою і властивостями отриманих покриттів.

До недоліків цього методу варто віднести складність і нерівномірність генерування парів із сплавів і легкоплавких металів, а також утворення у разі горіння дугового розряду, поряд із паровою та йонною складовими мікрокраплин металу, які практично хімічно не реагують із легуючими газами і внаслідок потрапляння на поверхню металу створюють дефекти покриттів.

Фізичні основи процесу напilenня. Випарування матеріалу катода відбувається з катодних плям (КП), що хаотично переміщуються по поверхні холодного катода зі швидкістю декілька метрів на секунду. КП є трьох типів. КП 1-го типу утворюються в низькому вакуумі та за наявності на катоді діелектричних плівок і забруднень. Їм властиві висока швидкість переміщення (100...500 м/с) та низька ерозія. Діаметр цих плям становить 400...500 мкм (Zimin, Ivanov & Iuttner, 2001). Їхня внутрішня структура складається з фрагментів діаметром 5...10 мкм, які поділяються на ще менші комірочки. КП 2-го типу мають швидкість переміщення у 100 разів меншу ерозію у 100 разів більшу, ніж КП 1-го типу. Їхній діаметр становить 10...50 мкм. КП 3-го типу є малорухливими, існують переважно на легкоплавких металах і мають велика частка крапельної фази.

Після руйнування однієї КП, навколо неї утворюються інші, тому пляма переміщується стрибками на відстань до 300 мкм, а її швидкість визначаємо довжиною цих стрибків. Струм розряду, за якого починається поділ КП, змінюється від 5 до 300 залежно від матеріалу катода і зростає в такій послідовності: Pb – Zn – In – Al – Cr – Ag – Fe – Ti – Cu – Mo – W (Andreev et al., 2005).

Плазмові струмені, що витікають із КП, містять електрони, іони, нейтральні атоми і краплі матеріалу катода. Кількість матеріалу, що випарується, пропорційна величині заряду, що пройшов крізь КП, і характеризується коефіцієнтом ерозії. Цей коефіцієнт залежить від властивостей матеріалу катода, його температури,

струму дуги, хімічного складу реактивного газу та його тиску, величини зовнішнього магнітного поля тощо. Величини коефіцієнтів ерозії змінюються від 47 до 320 мкг/Кл залежно від матеріалу катода і зростає в такій послідовності: Mo – Ti – Ni – W – Fe – Al – Cu – Ag – Zn (Pliutto et al., 1964; Kimblin, 1973). Логічно, що цей ряд є оберненим до ряду відповідно до зростання струму розряду.

Напруга горіння розряду становить 10...30 В (Kashev, 1968), а густина струму в плямі розряду досягає $10^3 \dots 10^4$ А/мм². За своєю структурою дуга складається з двох областей – прикатодної та об'ємної. Перша область притиснута до поверхні катода і є локалізованим розрядом у вигляді катодних плям. На прикатодну область припадає основна частина падіння напруги. Інша область займає простір між анодом і катодом. Вона утворюється високошвидкісними струменями металеві плазми і є електричним провідником між катодними плямами та анодом. Падіння напруги в цій області становить ≈ 1 В/м.

Висока локалізація розряду катода зумовлює виділення великої потужності в КП ($10^4 \dots 10^5$ Вт/мм²). У разі такого локального нагріву відбувається інтенсивне випарування металів з мікроплям. Висока густина теплового потоку допомагає випарувати різноманітні метали, зокрема тугоплавкі (хром, титан, ніобій, вольфрам, молібден та ін.). Швидкісні потоки продуктів ерозії катода іонізуються у прикатодній області розряду і під дією електростатичного поля між корпусом камери та деталлю, що напilenня, прискорюються та осаджуються на поверхні підкладки. Ступінь іонізації плазми є достатньо високим і становить від 20 до 100 % залежно від матеріалу, що випарується. Чим вища температура плавлення, тим вища частка іонізації. Спектрометричним аналізом встановлено (Lunev, Ovcharenko & Khoroshikh, 1977), що в плазмі існують різнозаряджені іони. Вміст плазми переважно залежить від типу матеріалів та мало залежить від струму дуги. Неіонізована частина продуктів ерозії є паровою фазою та рідинною фазою у вигляді крапель (Lunev, Padalka & Khoroshikh, 1977). Енергія частинок парової фази становить 0,4...1 еВ, швидкість мікрочастинок – до сотень метрів за секунду. Вміст мікрокраплин у потоці зростає зі збільшенням струму дуги. Вміст у потоці низькоенергетичних частинок (парів та крапель) призводить до зниження адгезії в місцях, де вони осаджуються. Парова та рідинна фази, окрім цього, є некерованими й осаджуються по всій поверхні вакуумної камери, що знижує ККД процесу. Однак найбільш негативно впливає на якість покриття потрапляння на його поверхню мікрокраплин розмірами до декількох десятків мікрон, що призводить до підвищення шорсткості, порушення однорідності та суцільності конденсатів.

Зменшення струму дуги обмежується переходом у зону її нестабільного горіння. Для зменшення у плазмовому потоці частки крапельної фази та макрочастинок використовують магнітні фільтри різноманітних конструкцій: тороїдальний фільтр, фільтр колінного типу, фільтр сегментного типу, двохкатодне джерело плазми з двома L-подібними фільтрами, прямокутний фільтр, S-подібний фільтр, його різновид – спіральний фільтр, криволінійний фільтр відкритої архітектури, джерело з фільтром куполоподібного типу, фільтр у вигляді жалюзі, фільтр типу "магнітний острів", фільтр із

пасивною засувкою (Aksenov, 2005). Вибір типу фільтра здійснюють відповідно до форми деталі, матеріалу катода та інших режимних параметрів процесу. Способом накладання поздовжнього магнітного поля (Dorodnov & Petrosov, 1978), яке інтенсифікує іонізацію плазми, досягають зменшення крапельної фази до 1 % (для титану за струму дуги $I_d = 100$ А вміст крапельної фази становить до 15 %). Сепарація крапельної фази здійснюється змінною напрямку руху потоку плазми від випаровувача (Aksenov et al., 1978). Цей спосіб можна застосовувати для установок будь-яких систем і є найбільш надійним, хоча й значно знижує ККД випаровувача.

Застосування у способі КІБ електродугового випаровування є запорукою частого використання різноманітних матеріалів: катодами системи можуть бути практично будь-які електропровідні матеріали. Однак, на відміну від катодного розпилення, де випаровування відбувається локалізованими потоками, випаровування розрядних металів із дугового розряду відбувається нерівномірно – швидше випаровуються ті матеріали, що мають меншу електричну міцність, яка пропорційна модулю пружності (Kasaev, 1968). Візуально це проявляється в яскраво вираженій лункоподібній структурі поверхні випаровування катода. Тому для кожного конкретного випадку нанесення покриттів із сплавів та композиційних матеріалів необхідно вибирати індивідуальні режими горіння дуги та досліджувати особливості процесу випаровування.

Конструкція випаровувача повинна задовольняти таким вимогам (Andreev et al., 2005):

- надійний запуск і підтримування дугового розряду у широкому діапазоні струмів;
- локалізація КП на поверхні, що випаровується;
- оптимальна скерованість плазмових потоків;
- мінімальні кількості і розміри краплин в плазмовому потоці;
- максимальний коефіцієнт використання матеріалу катода;
- достатній запас матеріалу, що випаровується;
- можливість зручної та швидкої заміни катодів.

Існуючі випаровувачі поділяються за способом утримання КП на поверхні випаровування катода та за впливом на КП з метою надання їй певної швидкості руху по визначеній траєкторії. З огляду на це, існують різноманітні конструкції випаровувачів першого типу: з ізованими екранами, з магнітним утриманням КП, з фокусуванням плазмового потоку, з автостабілізацією КП, комбіновані, з утриманням КП на поверхні довгих катодів на ділянках із мінімальною міжелектродною напругою, для багатоконпонентних покриттів.

Випаровувачі другого типу є таких видів: з незамкненою траєкторією руху КП, дугові, зі щільними катодами, з радіальним потоком парів металу, з регульованою областю переміщення КП, зі замкненою траєкторією руху КП. У серійних установках живлення випаровувача здійснюється від зварювальних випрямлячів ВД-305 (напруга – 60 В, струм дуги – до 300 А).

Використання високоенергетичних іонних потоків великої густини, одержаних способом прискорення плазми випаровувача, дає змогу ефективно обробляти поверхні підкладки. Під час бомбардування іонами з енергією 1...2 кеВ відбувається її інтенсивне розпилювання, за якого руйнуються та видаляються поверхневі плівки оксидів та інших забруднень. При цьому відбувається швидкий нагрів підкладки.

За наявності на оброблюваній поверхні великих забруднень (сліди жирів, інеродні включення та ін.) під

час нагрівання не може виникнути анодний дуговий розряд, продуктами горіння якого можуть стати складні сполуки, що погано розпилюються в іонному потоці та погіршують адгезію. Тому в установках передбачено можливість попереднього іонного травлення поверхні локалізованими високоенергетичними потоками, які виникають у тліючому розряді. Для цього у вакуумній камері за відключеного випаровувача способом прикладання до підкладки високої напруги (близько 2кВ) і напуску до камери невеликої кількості (0,3...0,6 Па) робочого газу запалюється тліючий розряд, у якому і відбувається "холодне" бомбардування поверхні деталі іонами газу. При цьому з поверхні розпилюються найбільші та летючі забруднення. Також проводять дослідження з очищення поверхні іншими способами, зокрема ультразвуком (Patent, 2017a).

У процесі наступного йонного бомбардування відбувається не тільки розпилення та нагрівання підкладки, але й часткова імплантація іонів напилюваної речовини, що сприяє покращенню адгезії. Режим осадження покриттів задається встановленням опорної напруги на підкладці в інтервалі 0...300 В і обирається, виходячи з енергетичних умов синтезу сполук та з метою підтримання необхідних температурних режимів технологічного процесу.

Заслуговує на увагу спосіб комбінованої вакуумної йонно-плазмової обробки інструмента з твердого сплаву, що полягає в обробці деталей у газорозрядній плазмі, що містить іони аргону, з одночасним очищенням іонами аргону та дифузійним насиченням поверхні деталі з використанням генератора плазми (Patent, 2017b), а також катод із механізмом його регулювання у вакуумній камері (Patent, 2017c). Для економії катодів із дефіцитних металів запропоновано використовувати зварні або спаяні катоди з корпусом із менш дорогого матеріалу, наприклад міді, яка має високу теплопровідність і забезпечує підтримку катода в інтегрально холодному стані, та матеріалу, що напилюється (Kvasnytskyi, Yermolaiev & Kolesar, 2011).

Для економії електроенергії і води під час роботи установки запропоновано використати акумульоване тепло теплоносія, нагрітого джерелом плазми, для нагріву вакуумної камери (Patent, 2015).

Властивості вакуумних йонно-плазмових покриттів. Розвиток досліджень в області нанесення покриттів на металорізальний інструмент має відлік із створення наприкінці 60-х років минулого століття на інструментальних підприємствах ФРН і Швеції захисних шарів на твердосплавному інструменті. На початковому етапі такого розвитку було представлено звичайний твердий сплав із покриттям TiC товщиною 5...6 мкм, нанесеним методом газозфазного осадження, а надалі катодним розпиленням або електронним напиленням. За таких напилень безпосередньо під покриттям утворювалась крихка η-фаза, що обмежувала застосування зміцненого інструмента. Надалі основним напрямом розвитку досліджень у цій галузі знань було отримання покриттів без бідної на вуглець фази за товщини покриття TiC 7...8 мкм. До цієї ж групи належать покриття Ti(CN), а також покриття на підставі HfN та Al₂O₃ (Schwider, 1982; Nones, 1976). На третьому етапі розвитку розпочато розробку багатшарових композицій. У таких покриттях кожен шар вже виконував окремі функції. Безпосередньо на підкладку осаджувався

шар із температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР), близьким до коефіцієнта основи (TiC), поверхневі шари мали найбільшу зносостійкість (TiN, Al₂O₃) (Lens, Pnuell & Rozeanu, 1979). Найбільш універсальними з багатошарових композицій стали покриття TiC-TiCN-TiN з поступовим переходом у TiCN від TiC до TiN (Patent, 1979a), покриття TiC-Al₂O₃-TiN (Rolex, 1981), TiN-Al₂O₃ (Patent, 1980), TiC-Ti(CNO)-Al₂O₃-Cr₂O₃ (Patent, 1979b) та ін. Саме такі композиційні шари дають можливість найкраще поєднувати оптимальні властивості різних сполук – міцність зчеплення з основою TiC, стійкість до лункоутворення TiN та малий коефіцієнт тертя Al₂O₃.

Принцип використання окремих шарів у покритті для забезпечення конкретних властивостей реалізовано застосуванням п'ятох шарів, кожний з яких має своє призначення: I – дифузійний, II – адгезійний, III – проміжний, IV – зносостійкий, V – фінішний. В такий спосіб одержали покриття, що складається з CrTiN, проміжного шару з неперіодичною структурою по черговим розпиленням двох різнорідних металів IV, V або VI груп Періодичної таблиці елементів, а також Al, Si та Y, зносостійкого шару на підставі Al і одного або кількох металів IV, V або VI груп, а також Si та Y та фінішного шару із TiN, CrN, CrTiN або TiCN (Patent, 2017d).

Ефект захисної дії покриттів на твердосплавних пластинках досягли завдяки як створенню бар'єрного шару між стружкою та основою інструмента, що запобігав зневулцюванню поверхні, так і зменшенню зусиль різання за умови зменшення коефіцієнта тертя зі стружкою (Anikeev, 1977).

Із виникненням вакуумних технологій напилення зносостійкі покриття почали широко застосовувати для зміцнення інструментів зі швидкорізальних сталей. На відміну від твердосплавних пластинок, основним принципом підвищення працездатності покриттів на інструментальній сталі є максимальне зниження температури ріжучого клину, яке досягається як завдяки зменшенню тепловиділення в зоні різання (зменшенню сили тертя), так і перерозподілу теплових потоків між стружкою та інструментом. Утворене покриття під час різання створює екрануючий ефект, викликаний як низькою теплопровідністю захисного шару (Matcevitij et al., 1987), так і зміною локалізації температурного поля в зоні фрикційного контакту (Sinopalnikov & Gurin, 1983). Значне поширення для зміцнення швидкорізального інструменту разом з TiN і ZrN отримали багатошарові TiC-TiCN-TiN, ZrN-ZrN-TiN-TiN, TiN-Mo²N та інші покриття.

Якщо всі названі вище покриття істотно підвищують стійкість твердосплавних пластин, то такі самі композиції, осаджені на швидкорізальну сталь, характеризуються більшим розкидом показників стійкості під час оброблення різних матеріалів. Інструменти зі швидкорізальних сталей, на відміну від твердих сплавів, зазнають переважно адгезійно-втомне зношування. Тому застосування покриттів, що забезпечують високу стійкість на твердих сплавах, не обов'язково дасть аналогічний ефект на швидкорізальних сталях. На них необхідно осаджувати покриття, що мають не тільки добрі фрикційні та теплові властивості, а й узгоджуються з матеріалом підкладки за ТКЛР та величиною залишкових напружень.

Рентгеноструктурні дослідження покриттів із TiN вказують на наявність у напилених шарах великих напружень стиску, величину яких знаходимо в інтервалі

2,0...3,25 ГПа (Boiko, Belova & Alekseeva, 1986). Під час нагрівання системи "сталь Р6М5 – покриття TiN" до температури 500 °С за рахунок різниці ТКЛР напруження зменшується на 0,13 ГПа.

Перспективними є покриття на підставі молібдену. Висока твердість і низький коефіцієнт тертя нітридів молібдену визначає їхні високі трибологічні властивості. Під час тертя на поверхнях контакту виникають температури вище 1000 °С. За цих умов Mo₂N перетворюється в ОЦК-молібден, він окислюється киснем повітря. Оксиди молібдена відіграють роль мастильної речовини, також утворюються вторинні структури, стійкі до абразивного та адгезійного зношування, що в комплексі впливає на зменшення коефіцієнта тертя. Дослідження засвідчили, що знос покриттів із Mo₂N в 10 разів менше, ніж у аналогічних сталей після нітроцементзації (Iskhakov et al., 1978).

Дисульфід молібдену має дуже низький коефіцієнт тертя – 0,002 (Donnet, Le Mogne & Martin, 1993), зумовлений його структурою. Атом молібдену з усіх боків оточений атомами сірки, зв'язок між якими здійснюється тільки за рахунок слабких сил Ван-дер-Ваальса, але при цьому має низьку твердість і зносостійкість. Тому введення у кристалічну ґратку Mo₂S таких металів, як: Ti, Cr, Zr і W, призводить до її викривлення, що покращує значні властивості. Величина коефіцієнта тертя хоч і збільшується до 0,02...0,12, але є прийнятною для використання таких покриттів у парах тертя (Renevier et al., 2000).

Останнім часом інтенсивно проводять дослідження щодо створення наноструктурних покриттів, які забезпечують істотне підвищення твердості та зносостійкості за рахунок максимального подрібнення зерен. Основними способами керування розмірами та орієнтуванням зерен є йонне бомбардування та модифікування (Andreiev et al., 2005).

Йонним бомбардуванням можна керувати механізмом утворення покриттів під час їхнього росту за рахунок енергії, що надходить до конденсату разом з іонами. Кінетична енергія іонів перетворюється у теплову у нанолокальних об'ємах, які згодом охолоджуються з дуже високою швидкістю близько 10¹⁴ К/с (Musil, 2000). В оброблених у такий спосіб покриттях TiCrN розміри кристалітів зменшилися від 200 нм до 10 нм, а в покриттях CrN – від 45 нм до 8 нм (Gautier & Magnet, 1997).

Висновки. Технологія модифікування ґрунтується на додаванні одного або декількох елементів до основного матеріалу покриття, причому ці елементи не повинні розчинятись в основі. Елементи, що додаються, утворюють сегрегацію на границях зерен основного елемента у вигляді субмікрозернистого або аморфного шару. В утворених у такий спосіб покриттях TiN нестехіометричного складу з вмістом азоту 38...40 % розміри кристалітів зменшуються до 9 нм (Sue, 1993).

Напрями подальших досліджень з розроблення йонно-плазмових вакуумних покриттів. Технологію вакуумного йонно-плазмового напилення часто використовують для підвищення стійкості різального інструменту, деталей машин і технологічного оснащення, чому істотно сприяє наявність вітчизняних установок типу "Булат". На сьогодні докладно вивчено вплив параметрів процесу КІБ на властивості покриттів і основи, а також працездатність інструментів із покриттями на підставі Ti, Zr, Mo, Al, Cr, W тощо.

Водночас варто відзначити, що розроблений арсенал вакуумних йонно-плазмових покриттів, що одержуються методом КІБ, застосовано переважно для інструментальних сталей і твердих сплавів.

Є потреба в дослідженні будови, фазового складу і властивостей йонно-плазмових вакуумних покриттів із чистих металів, залізовуглецевих та інших сплавів, а також у вивченні фізико-хімічних процесів, які відбуваються у системі покриття-основа, де як основу було б використано конструкційні сталі звичайної якості та якісні, а також леговані сталі. Актуальним залишається проведення досліджень впливу технологічних параметрів процесу КІБ і конструктивних особливостей деталей на геометричні характеристики покриттів, такі як: товщина, шорсткість, суцільність. Важливим чинником перед початком технологічного процесу нанесення покриттів є розроблення технології попереднього очищення і знежирення виробу. Недостатньо досліджено властивості йонно-плазмових покриттів із позиції фізико-хімічної механіки матеріалів – наукового напрямку, що враховує під час оцінювання довговічності матеріалів вплив зовнішнього середовища, або одночасної дії механічних навантажень і робочих середовищ. Це стосується, зокрема, вивчення корозійної стійкості покриттів, стійкості проти корозійно-механічного, кавітаційно-ерозійного та інших видів зношування, корозійно-втомної міцності тощо.

Очевидно, що одним із напрямів підбору покриттів для різального інструменту зі швидкорізальних сталей повинна стати пластифікація конденсатів і зменшення величини залишкових напружень у системі основа – покриття.

Перелік використаних джерел

Aksenov, I. I. (2005). *Vakuumnaia duga v erozionnykh istochnikakh plazmy*. Kharkiv: NNTc KhFTI, 212 p. [In Russian].

Aksenov, I. I., Bren, V. G., Padalka, V. G., Khoroshikh, V. M. (1978). Ob usloviakh protekaniia khimicheskikh reaktsii pri kondensatsii potoka metallicheskoi plazmy. *Zhurnal teoreticheskoi fiziki*, 48(6), 1165–1169. [In Russian].

Andreev, A. A., Sablev, L. P., Shulaev, V. M., & Grigorev, S. N. (2005). *Vakuumno-dugovye ustroistva i pokrytiia*. Kharkiv: NNTc KhFTI, 236 p. [In Russian].

Anikeev, A. I. (1977). Povyshenie effektivnosti rezhushhego tverdosplavnogo instrumenta naneseniem iznosostoikikh pokritii. *Problemy proizvodstva i primeneniia tverdyykh splavov*. Moscow. pp. 15–16. [In Russian].

Boiko, Iu. F., Belova, E. K., & Alekseeva, O. A. (1986). Osobennosti substrukturny vakuumno-plazmennykh kondensatov TiN. *Fizika i khimiia obrabotki materialov*, 5, 71–73. [In Russian].

Bunchah, R. P., & Raghuram, A. C. (1972). *Journal of Vacuum Science and Technology*, 9(6), 1385–1388.

Danilin, V. S., & Syrchan, V. K. (1978). Magnetronnye sistemy ionnogo raspyleniia materialov. *Pribory i tekhnika eksperimenta*, 4, 7–18. [In Russian].

Donnet, C., Le Mogne, Th., & Martin, J. M. (1993). Superlow friction of oxygen-free MoS₂ coatings in ultrahigh vacuum. *Surface and Coating Technology*, 62(1–3), 406–411. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90275-S](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90275-S)

Dorodnov, A. M., & Petrosov, V. A. (1978). O fizicheskikh printcipakh i tipakh vakuumnykh tekhnologicheskikh plazmovykh ustroistv. *Zhurnal teoreticheskoi fiziki*, 51(3), 504–524. [In Russian].

Dzhelomanova, L. I. (1979). *Progressivnye metody naneseniia iznosostoikikh pokrytii na rezhushchii instrument*. Moscow: NIImash, 46 p. [In Russian].

Gautier, C., & Magnet, J. (1997). Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum arc evaporation. *Thin Solid Films*, 295, 43–52.

Holubets, V. M. (2000). *Tekhnologichni metody poverkhnevoho zmitsnennia metalichnykh konstruktivnykh materialiv*. Lviv: VTF "Drukservis", 178 p. [In Ukrainian].

Iskhakov, S. S., et al. (1978). Novyi metod uprochneniia trushhikhhsia detalei. *Traktory i selkhoz mashiny*, 6, 37–39. [In Russian].

Kasaev, P. G. (1968). *Katodnye protsessy elektricheskoi dugi*. Moscow: Science, 310 p. [In Russian].

Kimblin, G. W. (1973). Erosion and ionization in the cathode spot regions of vacuum arcs. *Journal of Applied Physics*, 44(7), 3074–3081.

Kvasnytskyi, V. V., Yermolaiev, H. V., & Kolesar, I. A. (2011). Rozroblennia konstruktivii ionno-plazmovykh katodiv na osnovi analizu napruzheno-deformovanoho stanu zvarnykh (spaianykh) ziednan. *Zbirnyk naukovykh prats Natsionalnoho universytetu korablebuduvannia*, 4, 37–43. [In Ukrainian].

Lens, E., Pnuell, D., & Rozeanu, L. (1979). The effect of a thin coating of insulation material of cutting tools. *Wear*, 53(2), 337–344. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(79\)90086-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(79)90086-3)

Lunev, V. M., Ovcharenko, V. D., & Khoroshikh, V. M. (1977). Issledovanie nekotorykh kharakteristik plazmy vakuumnoi metallicheskoi dugi. I. *Zhurnal teoreticheskoi fiziki*, 47(7), 1486–1490. [In Russian].

Lunev, V. M., Padalka, V. G., & Khoroshikh, V. M. (1977). Issledovanie nekotorykh kharakteristik plazmy vakuumnoi metallicheskoi dugi. II. *Zhurnal teoreticheskoi fiziki*, 47(7), 1491–1495. [In Russian].

Maisel, L. I. (1968). Nanesenie tonkikh plenok katodnym raspyleniem. *Fizika tonkikh plenok*. Moscow: Mir, pp. 58–127. [In Russian].

Maisel, L. I., & Gleng, R. (1977). Tekhnologiiia tonkikh plenok. In Maisel, L. I., Glenga, R. *Sovetskoe radio*, vol. 1. Moscow. 664 p. [In Russian].

Matcevytyi, V. M., et al. (1987). *Pokrytiia dlia rezhushchikh instrumentov*. Kharkiv: Publishing house Kharkovskogo universiteta. 128 p. [In Russian].

Morozov, A. I. (1973). *Plazmennye uskoriteli*. Moscow: Mashinostroenie, pp. 5–15. [In Russian].

Movchan, B. A., Malashenko, I. S., & Papa, P. A. (1978). Primenenie elektronno-luchevoi tekhnologii ispareniiia materialov v vakuume dlia polucheniia zashhitnykh pokritii. *Problemy spetsialnoi elektrometallurgii*, 8, 78–87. [In Russian].

Musil, J. (2000). Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coating Technology*, 125, 322–330. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00586-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00586-1)

Nones, M. S. (1976). Hartmetall mit Doppel beschitung. *VDJ Zeitschrift*, 9, 437.

Patent. (1979a). *Dvukhsloinoe tverdoe pokrytie na rezhushhem instrumente*. Zaiavka Iaponii, kl. S23S 11/08, V23R 15/28, № 56–25959, zaiavl. 07.08.79. [In Russian].

Patent. (1979b). *Pokrytie na metallorezhushhem instrumente*. Zaiavka Iaponii, kl. S23S 13/02, NKI 13(7) D 61, № 56–15907, zaiavl. 06.07.79. [In Russian].

Patent. (1980). *Pokrytie rabochei chasti metallorezhushhego instrumenta*. Zaiavka Iaponii, kl. S23S 11/08, V23R 15/28, № 56–16161, zaiavl. 02.07.80. [In Russian].

Patent. (2015). *Zastosuvannia dzherela plazmy yak prystroiu dlia nahrivu vakuumnoi kamery ionno-plazmovoї ustanovky*: pat. 110362 Ukraina: MPK F28D20/00, H05B7/18, S23S14/32. № 201310008; zaiavl. 12.08.13; opubl. 25.12.15, Biul. № 24. 5 p. [In Ukrainian].

Patent. (2017a). *Sposib ionno-vakuumnogo naneseniia bahatosharovoho antykorozijnogo pokryttia na metalevu poverkhniu*: pat. 119755 Ukraina: MPK7 S23S14/00, V05D1/00. № 201702916; zaiavl. 28.03.17; opubl. 10.10.17, Biul. № 19. 5 p. [In Ukrainian].

Patent. (2017b). *Sposib kombinovanoi vakuumnoi ionno-plazmovoї obroblieniia instrumenta z tverdoho splavu*: pat. 121079 Ukraina: MPK6 S23S14/48. № 201705786; zaiavl. 12.06.17; opubl. 27.11.17, Biul. № 22. 11 p. [In Ukrainian].

Patent. (2017c). *Vytrachuvanyi katod z mekhanizmom yoho rehuliuвання u vakuumnii kameri*: pat. 120075 Ukraina: MPK6 S23S14/00, S23S14/24, S23S14/54. № 201703233; zaiavl. 04.04.17; opubl. 25.10.17, Biul. № 20. 9 p. [In Ukrainian].

- Patent. (2017d). Sposib kombinovanoi vakuumnoi ionno-plazmovoio obrobliennia instrumenta zi shvydkorizalnoi stali: pat. 119384 Ukraina: MPK6 S23S14/48. № 201703024; zaiavl. 30.03.17; opubl. 25.09.17, Biul. № 18.9 p. [In Ukrainian].
- Pliutto, A. A., Ryzhkov, V. N., Kapin, A. T. (1964). Vysokoskorostnye potoki vakuumnykh dug. *Zhurnal eksperimentalnoi i teoreticheskoi fiziki*, 47(8), 494–507. [In Russian].
- Ponomarenko, E. P. (1974). *Metallizatsiia stalei i splavov v vakuume*. Kyiv: Tekhnika, 296 p. [In Russian].
- Renevier, N. M., Fox, V. C., Teer, D. G., & Hampshire, J. (2000). Coating characteristics and tribological properties of sputter-deposited MoS₂/metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. *Surface and Coating Technology*, 127(1), 24–37. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00538-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00538-7)
- Roikh, I. L., & Koltunova, L. N. (1971). *Zashhitnye vakuumnye pokrytiti na stali*. Moscow: Mashinostroenie, 280 p. [In Russian].
- Rolox, V. (1981). Neue Hartmetallsorten for Drehen und Frassen. *Maschinenwelt – Elektrotechn*, 36, 291.
- Schwider, W. (1982). Beschuetete Hartmetallwerkzeuge fuer Dreh- und Frasoperation. *Maschinenmarkt*, 102, 1967–1970.
- Sinopalnikov, V. A., & Gurin, V. D. (1983). Teplovyie usloviia raboty bystrorezhushhego instrumenta s pokrytiem iz nitrida titana. *Stanki i instrumenty*, 1, 14–15. [In Russian].
- Sue, J. A. (1993). Development of arc evaporation of non-stoichiometric titanium nitride coatings. *Surface and Coating Technology*, 61, 115–120.
- Tolok, V. T., & Padalka, V. H. (1979). Rozrobka i vprovadzheniia novykh metodiv vakuumno-plazmovoio tekhnolohii vysokokykh enerhii. *Visnyk AN URSSR*, 4, 40–50. [In Ukrainian].
- Zimin, A. M., Ivanov, V. A., & Iuttner, B. (2001). Dinamika katodnykh piatei na poverkhnosti berillia v dugovom vakuumnom razriade. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya "Termoiadernyi sintez"*, 2, 44–50. [In Russian].

А. Б. Гасуї

Національний лесотехнічний університет України, г. Львів, Україна

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВАКУУМНОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ И НАПРАВЛЕНИЯ ЕЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ

Проанализированы существующие способы нанесения вакуумных покрытий. Обоснованы преимущества метода вакуумного ионно-плазменного напыления покрытий в условиях ионного бомбардирования (метод КИБ) по сравнению с другими. Приведена классификация катодных пятен (КП) и их влияние на величину эрозии катода. Установлены зависимости тока разряда, при котором начинается деление КП, и величин коэффициентов эрозии от материала катода. Охарактеризованы структура и фазовый состав плазменной дуги и их влияние на степень ионизации. Приведены сведения о типах магнитных фильтров различных конструкций для уменьшения в плазменном потоке доли капельной фазы и макрочастиц. Рассмотрены типы испарителей и их классификация в зависимости от способа удержания КП на испаряемой поверхности катода и от влияния на КП с целью придания ему определенной скорости движения по требуемой траектории. Приведены требования к конструкции испарителей, рассмотрены их основные типы. Проанализированы результаты исследований трибологических характеристик, остаточных напряжений покрытий на основе Те, Zr, Мо, Al, Cr, W. Освещены принципы формирования многослойных покрытий. Охарактеризованы способы получения наноструктурных покрытий. Сделан вывод о необходимости обратить внимание на исследование свойств покрытий, работающих в условиях одновременного воздействия механических нагрузок и технологических сред.

Ключевые слова: катодное пятно; коэффициент эрозии; наноструктурные покрытия; испаритель; трибологические характеристики; технологические среды.

O. B. Hasiy

Ukrainian National Forestry University, Lviv, Ukraine

THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF VACUUM ION-PLASMA EVAPORATION AND THE WAYS OF ITS IMPROVEMENT

The methods of surface hardening are considered to be an effective means of improving the reliability and durability of details of machines and mechanisms, cutting tools, and technological equipment. Among the most promising of them are electrophysical coating methods, especially the method of vacuum ion-plasma deposition of coatings under ion bombardment method (CIB). The advantages of this method consist in simplicity of technological process, low energy consumption, high degree of ionization of the metal vapour, the wide capabilities of the coating deposition of various types of carbides, nitrides, oxides, pure metals, composite structures, multicomponent and multi-layered condensates by sputtering simultaneously or alternately from multiple evaporators. The evaporation of the cathode material comes from cathode spots, which are divided into three types depending on the speed of movement and erosion. To decrease fraction of droplet phase and macro-casting, use magnetic filters of different designs in the plasma flow. The filter type selection is performed depending on the part shape, the cathode material and other operating parameters of the process. Evaporators are divided according to the way of keeping cathode spot in the surface evaporation of the cathode and the effect on cathode spot with the aim of giving it a certain speed on a certain trajectory. Therefore, there are different designs of evaporators of the first type such as with insulated screens, magnetic confinement of cathode spot, focus the plasma flow, with autostability of cathode spot, combined with the contents of cathode spot on the surface of long cathodes in areas with minimal voltage, and for multi-component coatings. The most versatile coatings are the TiC-TiCN-TiN with a gradual transition in TiCN from TiC to TiN, coating TiC-Al₂O₃-TiN, TiN-Al₂O₃, and TiC-Ti (CNO)-Al₂O₃-Cr₂O₃ etc. Molybdenum coatings are considered to be promising. High hardness and low coefficient of Mo₂N friction determines its high tribological properties. Studies have shown that the wear of the Mo₂N coatings 10 times less than that of similar steels after nitrocarburizing. Mo₂S has a very low coefficient of friction of 0.002, because the molybdenum atom is surrounded by sulfur atoms, the relationship between them is carried out only by weak van-der-Waals forces, but it has low hardness and wear resistance. Introduction to crystal lattice Mo₂S Ti, Cr, Zr, W improves these properties. The value of the coefficient of friction is increased from 0.02 to 0.12, but is acceptable to use such coatings in friction pairs. Recently intense research is being conducted to create nanostructured coatings that provide a significant increase in hardness and wear resistance for maximum crystallite grinding. The main methods that control the size and orientation of crystallites are the ion bombardment and modification. Thus, we may conclude that it is necessary to pay attention to the study of the properties of coatings, working in conditions of simultaneous exposure to mechanical loads and technological fluids in the future.

Keywords: cathode spot; coefficient of erosion; nanostructured coatings; evaporator; tribological characteristics; technological fluids.