

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК, ПОДВЕРГНУТЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

*В.М. Шулаев, В.С. Таран, А.И. Тимошенко, В.В. Гасилин*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,*

*Харьков, Украина*

*E-mail: v.shulayev@kipt.kharkov.ua*

Установлена корреляция между проявлением эффектов модификации и продолжительностью ионно-плазменной очистки поверхности подложек ионами титана. Эксперименты проводились на серийной вакуумно-дуговой установке «Булат-6» в стационарном режиме в нефильтованной плазме титана, которая содержала в осаждаемом потоке значительное количество капель из испаряемого материала катода. Обработывались полированные цилиндрические подложки диаметром 9, 14, 20 мм и высотой 9, 14, 20 мм. Материал подложек – нержавеющая сталь 12X18H10T и бескислородная медь марки М006. Микрорельеф поверхности подложек после ионно-плазменной обработки исследовался на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840 и оптическом интерференционном бесконтактном профилографе–профилометре «Микрон-альфа». Как следует из полученных результатов, поверхность подложек из меди и нержавеющей стали подвергалась интенсивному модифицированию, т. е. свойства поверхности после обработки существенно отличаются от свойств исходной. В процессе финишной ионно-плазменной обработки имеет место проявление ряда эффектов: очистка от поверхностных оксидов сопровождается «загрязнением» поверхности металлической подложки макрочастицами материала катода; микроплавление поверхности с ростом шероховатости, отжиг приповерхностного слоя с заметным снижением его твердости.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Особо ответственной технологической операцией перед нанесением вакуумно-дуговых покрытий является финишная подготовка поверхности металлических подложек. В большинстве случаев она сводится к удалению чужеродных веществ с поверхности конкретной металлической подложки. К категории чужеродных веществ для всех типов металлических подложек относятся: поверхностные оксидные слои, микро- и наночастицы от абразива и полировальной пасты, следы моющих средств, физически и химически адсорбированные атомы и молекулы из остаточной атмосферы вакуумной камеры [1].

Наиболее эффективным способом финишной очистки поверхностей подложек является ионная бомбардировка (очистка распылением) [2]. Она необходима для обеспечения хорошей адгезии между покрытием и поверхностью обрабатываемого изделия. Эту технологическую операцию осуществляют бомбардировкой поверхности ионами инертных газов или металлическими ионами, генерируемыми материалом катода. Очистка поверхности твердых тел ионами инертных газов в микроэлектронике – давно отработанный технологический процесс [3]. Технологическая операция очистки поверхности металлическими ионами материала катода предусмотрена соответствующей типовой инструкцией во всех промышленных вакуумно-дуговых установках серии «Булат», ННВ-6.6 и др. Этой инструкцией по применению метода вакуумно-дугового осаждения упрочняющих покрытий предусмотрен режим очистки металлических поверхностей с приложением к обрабатываемым деталям

постоянного отрицательного потенциала смещения до величины 1,1 кВ при токе дуги 90...130 А [4].

При очистке поверхности распылением металлическими ионами наблюдается одновременное протекание двух процессов [5]. Осаждение металлических ионов на поверхности подложки в виде металлической пленки сопровождается ее непрерывным распылением. При достижении некоторого (критического) постоянного отрицательного потенциала смещения, приложенного к подложке, для каждого конкретного типа металлических ионов предполагается наступление момента, когда скорости процессов осаждения и распыления сравняются. Гравиметрический контроль должен показывать нулевой прирост массы обрабатываемых деталей. При потенциале смещения ниже критического на поверхности подложки будет нарастать металлическая пленка, которая должна «замуровывать» оксидный слой на межфазной границе металлическая пленка–поверхность металлической подложки. Весовой контроль будет показывать прирост массы. При потенциале смещения выше критического превалирует процесс распыления. В этом случае происходит убыль массы обрабатываемого изделия. Эффективность такого распыления и очистки поверхности подложки растет с увеличением энергии и массы металлических ионов, которые бомбардируют поверхность металлической подложки.

Однако очистка распылением может сопровождаться модифицированием поверхностного слоя металлической подложки. Эффекты модификации могут проявляться в результате протекания следующих процессов. Интенсивное термическое воздействие (высокоскоростной

нагрев). Распыление атомов, удаление которых приводит к травлению поверхности металлической подложки. Возможность проведения высокочастотной имплантации и др. Эти явления, происходящие на поверхности подложек в коммерческих установках вакуумно-дугового нанесения покрытий, несмотря на промышленные масштабы их использования, на сегодняшний день находятся вне сферы контроля при осуществлении технологических процессов и являются фактически не изученными.

Наиболее чувствительным фактором к модифицирующему воздействию ионно-плазменной обработки является микрорельеф поверхности подложки [6]. Формирование микрорельефа является сложной функцией параметров ионно-плазменной обработки. Несмотря на эти сложности, исследование эволюции микрорельефа поверхности подложек может стать существенным источником информации о модифицирующем воздействии ионно-плазменной обработки на процесс финишной подготовки подложки перед нанесением покрытий.

Цель данной работы – установление корреляций между проявлением эффектов модификации и продолжительностью ионно-плазменной очистки поверхности подложек.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились на серийной вакуумно-дуговой установке «Булат-6» в стационарном режиме. Особенность этой установки в том, что осаждение вакуумно-дуговых покрытий происходит из нефильтрованной плазмы, которая содержит в осаждаемом потоке значительное количество капель из испаряемого материала катода [7]. По литературным данным доля капельной фазы в зоне взаимодействия металлической плазмы вакуумно-дугового разряда с подложкой достигает 6 % всей массы продуктов эрозии титанового катода [8], получившие в свое время название «макрочастицы» [9].

Поэтому финишная очистка торцевой поверхности подложек, подвергнутых полировке, происходила по традиционной технологии – в металлической нефильтрованной плазме титанового катода [4]. Испаряемый материал катода – титан марки ВТ1-0. Расстояние от испарителя до подложки составляло 400 мм. Продолжительность цикла ионно-плазменной очистки в экспериментах варьировалась. Она составляла 2, 6 и 10 мин для вращающихся подложек. Скорость вращения подложек составляла один оборот за 7 с. В зоне интенсивного взаимодействия с металлической плазмой подложки находились не более 1,5 с в течение одного оборота. В случае неподвижных подложек их очистка длилась не более 2 мин, что эквивалентно обработке вращающейся подложки в течение 10 мин. Плазменная обработка велась в стационарном режиме с приложением к подложке постоянного отрицательного потенциала смещения в 1000 В при токе дуги 90 А. Давление остаточных газов перед началом очистки было не выше  $5 \cdot 10^{-3}$  Па.

Цилиндрические подложки диаметром 9, 14, 20 мм и высотой 9, 14, 20 мм изготавливались на токарном станке. Материал подложек – нержавеющая сталь 12Х18Н10Т и бескислородная медь марки М00б. Предварительная механическая подготовка состояла в том, что одна торцевая поверхность подложек вначале шлифовалась наждачной бумагой, потом полировалась. Перед помещением в камеру подложки промывалась в бензине и протиралась бязью, смоченной спиртом. Однако независимо от способа предварительной механической подготовки поверхности в условиях ее контакта с воздушной атмосферой на ней образуется слой оксида металла. Средняя толщина оксидного слоя может варьироваться, но обычно не превышает десятых долей микрометра. В этой связи рекомендуют в [10], что для получения высоких адгезионных свойств необходимо с помощью ионного распыления снимать поверхностный слой порядка 500 нм. Эмпирически установлено, что дальнейшее распыление материала подложки не приводит к заметному росту адгезии.

Микрорельеф поверхности подложек после ионно-плазменной обработки исследовался на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840 и оптическом интерференционном бесконтактном профилометре «Микрон-альфа». Методика работы с профилометром изложена в работе [11]. Шероховатость характеризовалась параметром  $R_a$  согласно ГОСТ 2789–73.

Микро- и нанотвердости определялись на универсальном нанотестере «Микрон-гамма». Методология обработки результатов автоматического индентирования описана в монографии [12]. Химический состав поверхности определялся на рентгеновском энергодисперсионном анализаторе ЭДС-1.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Исходный микрорельеф поверхности подложек

На рис. 1 показаны фотографии микрорельефа поверхности подложек из меди и нержавеющей стали в исходном состоянии после предварительной подготовки механической обработкой (шлифовки и полировки). Съемка велась в растровом электронном микроскопе при нормальном падении пучка электронов. В обоих случаях после полировки поверхность характеризуется достаточно высоким классом шероховатости и присутствием дефектов типа царапин. Медь, как более мягкий, материал имеет более глубокие царапины, оставшиеся после шлифовки. Глубокие царапины полировкой не устранялись. Они имели произвольное распределение по направлениям.

На рис. 2 представлены эти же поверхности, снятые при падении пучка электронов под углом  $50^\circ$ . На рис. 2,а – исходная поверхность меди; царапины имеют впадины и выступы с микрорельефом типа борозд. На рис. 2,б – исходная поверхность подложки из нержавеющей стали.

На рис. 3 приведены энергодисперсионные спектры от поверхностей подложек из меди и нержавеющей стали, полученные на рентгеновском энергодисперсионном микроанализаторе. На рис. 3,а

имеются пики только от чистой меди. На рис. 3,б все пики спектра характеризуют химический состав нержавеющей стали. Присутствие легких элементов не выявлялось.

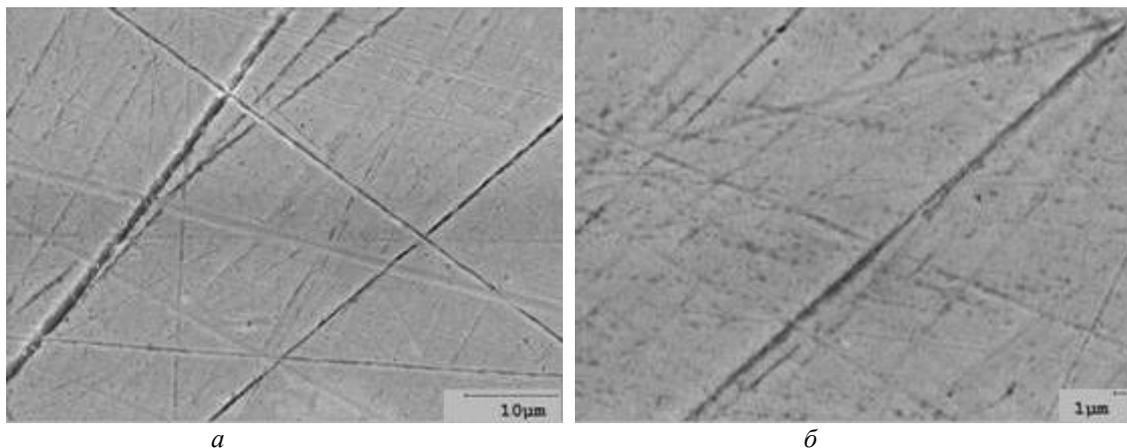


Рис. 1. Микрорельеф поверхности подложек в исходном состоянии после предварительной подготовки механической обработкой (шлифовки и полировки): а – медная подложка, б – подложка из нержавеющей стали. Пучок электронов направлен по нормали к поверхности подложки

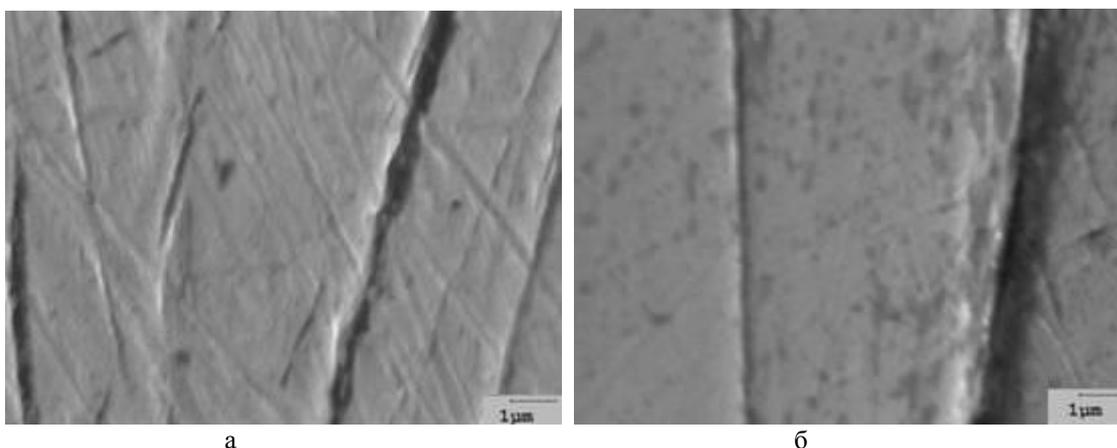


Рис. 2. Вид поверхности подложек: а – медной; б – из нержавеющей стали. Съемка велась при падении пучка электронов под углом 50° к поверхности подложки

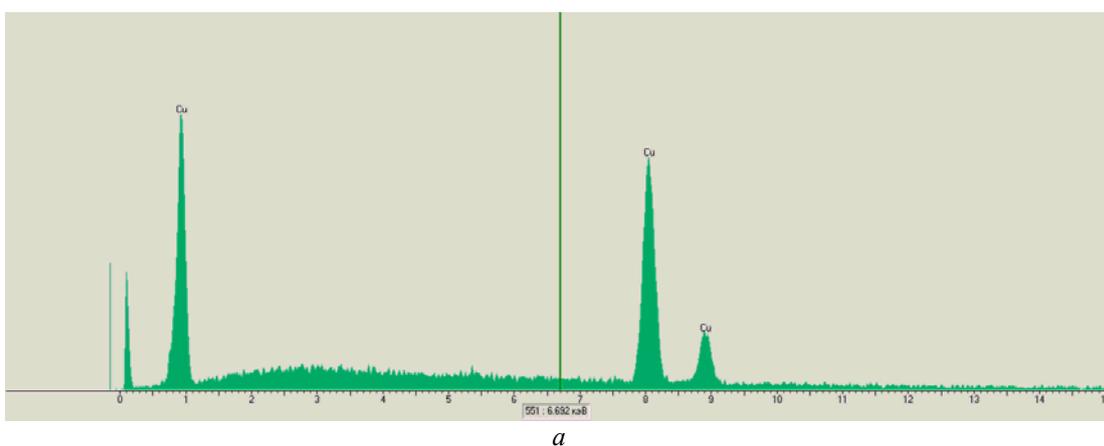
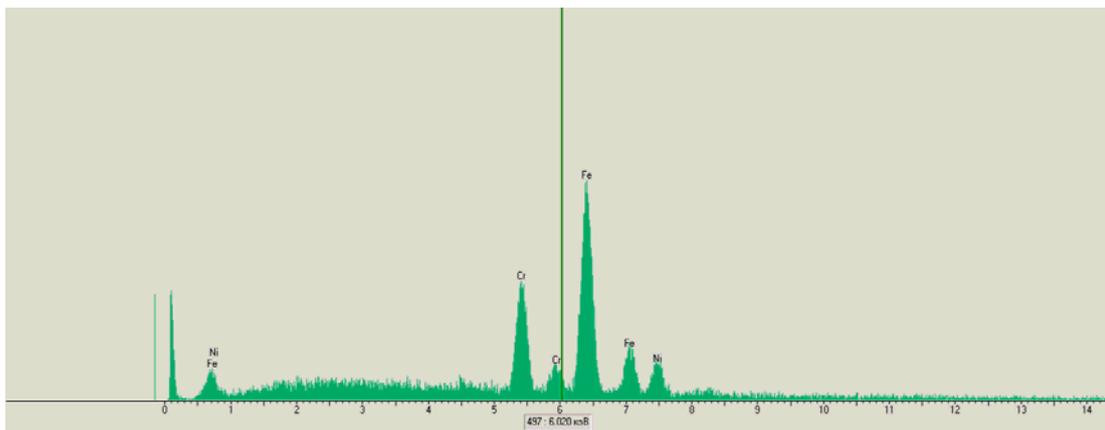


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры от поверхности подложек: а – из медной стали



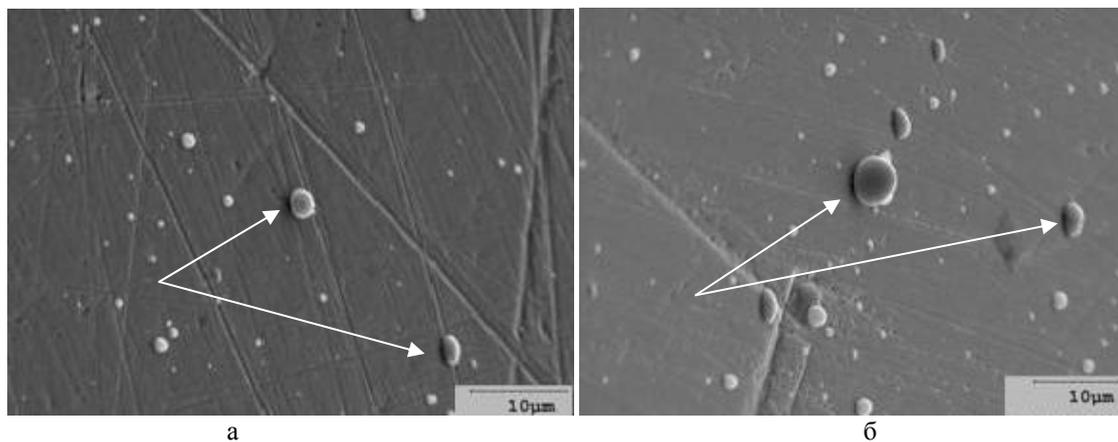
б

Рис. 3. Энергодисперсионные спектры от поверхности подложек: б – из нержавеющей стали

### 3.2. Эволюция микрорельефа поверхности вращающихся подложек в зависимости от длительности обработки в плазме титана

На рис. 4 показаны снимки поверхности подложек из меди и нержавеющей стали после совместной обработки в металлической плазме

титана в течение 2 мин. Микрорельеф поверхности изменился в результате прилипания микрокапель титана. На медной подложке из-за различия в цветах визуально выявляется металлическая пленка титана. Этот вывод подтверждается данными рентгеновского энергодисперсионного анализа.



а

б

Рис. 4. Поверхность подложек из меди (а) и нержавеющей стали (б), обработанных в титановой плазме в течение 2 мин. Стрелками указано положение микрокапель титана на поверхности подложек

Увеличение длительности обработки (до 6 мин) приводит к еще более заметным изменениям микрорельефа поверхности медной подложки. На рис. 5,а видно, что при обработке поверхности медная подложка подвергается оплавлению с образованием развитого микрорельефа (стрелка 1), содержащего высокую плотность нанопор (стрелка 2). Оплавление приводит к исчезновению мелких царапин, но к сохранению борозд глубиной около 1 мкм (стрелка 3). Это указывает на то, что толщина оплавленного слоя меди составляет десятые доли микрометра (модификация «нанооплавлением»). На поверхности подложки также выявляются макрочастицы титана (стрелка 4), состав которых определялся методом рентгеновского энергодисперсионного анализа. Как и в предыдущем случае на поверхности меди визуально выявляется пленка с характерным

блеском титана. В то же время подложка из нержавеющей стали при этих же условиях очистки не подвергается оплавлению (см. рис. 5,б). Поверхность не претерпевает фазовых превращений (стрелка 1), но зарастает макрочастицами титана (стрелки 2 и 3). На поверхности выявляются два типа макрочастиц: смачивающих (стрелка 2) и несмачивающих (стрелка 3) поверхность подложки нержавеющей стали. На энергодисперсионных спектрах выявляется присутствие титана как на участках, свободных от макрочастиц, так и от самих макрочастиц на подложках из меди и нержавеющей стали.

На рис. 6 представлены поверхности подложек из меди и нержавеющей стали после одновременной обработки в металлической плазме титана в течение 10 мин.

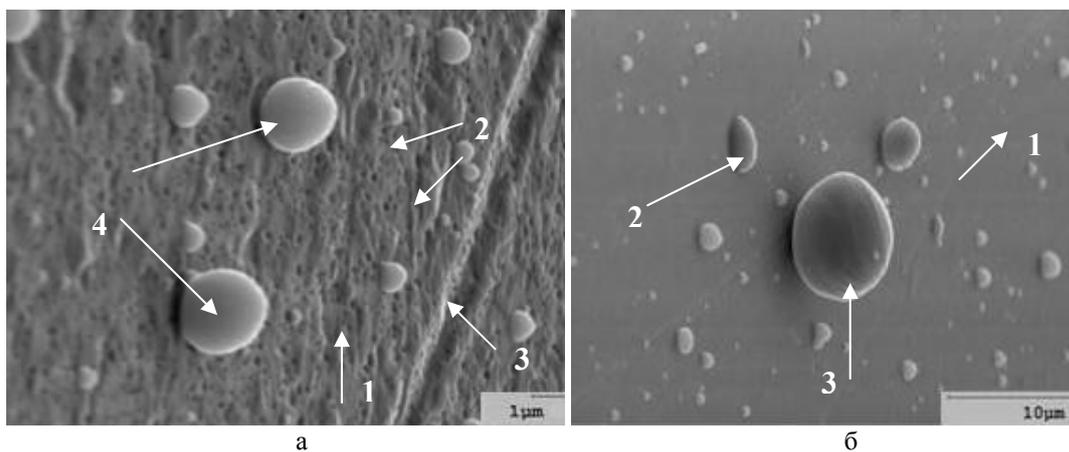


Рис. 5. Поверхность подложек из меди (а) и нержавеющей стали (б), обработанных в титановой плазме в течение 6 мин. Позиции, указанные стрелками, описаны в тексте. Съемка велась при падении пучка электронов под углом  $60^\circ$  к поверхности подложки

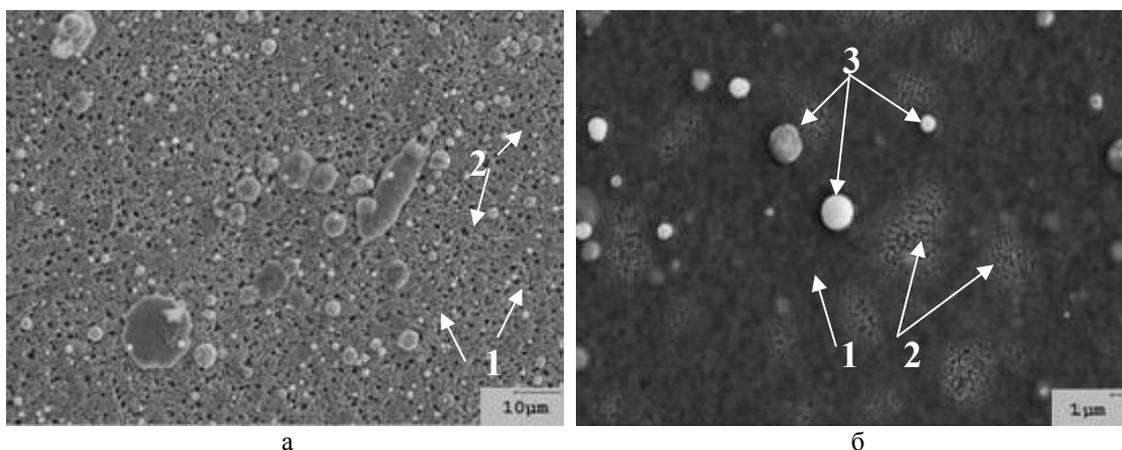


Рис. 6. Обработка поверхности подложек: а – из меди (стрелками показаны нанопоры); б – из нержавеющей стали в течение 10 мин (стрелкой 1 указаны участки поверхности, которые не подверглись оплавлению, стрелка 2 – зоны оплавления, стрелка 3 – микрокапли титана). Пучок электронов перпендикулярен к поверхности подложки

Дальнейшее увеличение длительности обработки (10 мин) приводит к существенным изменениям в микрорельефе поверхности медной подложки. На рис. 6,а видно, что поверхность медной подложки подверглась полному оплавлению с образованием развитого микрорельефа (см. рис. 6,а, стрелка 1), содержащего высокую плотность нанопор в приповерхностном слое. Полное исчезновение следов царапин, оставшихся после механической обработки, указывает на то, что зона оплавления простирается на глубину более 1 мкм, т. е. имеет место микрооплавление. На поверхности подложки также выявляются макрочастицы титана микро- и нанометрового размера (см. рис. 6,а, стрелка 2), состав которых определялся методом рентгеновского энергодисперсионного анализа. Кроме того, поверхность обработанной подложки имела не свойственный меди серебристый цвет.

С поверхностью подложки из нержавеющей стали также происходят значительные изменения. На рис. 6,б стрелкой 1 указаны участки поверхности, не подвергшиеся оплавлению. Они имеют темный цвет. Стрелкой 2 отмечены зоны локального оплавления. Они выявляются как

светлые пятна. Стрелкой 3 указаны макрочастицы. Часть из них имеет форму сфер, другая часть – плоскую форму. Макрочастицы, поступившие на поверхность подложки в начале процесса очистки, успевают смочить ее поверхность. Макрочастицы, попавшие в конце процесса очистки, лишь «прилипают» с образованием точечного контакта.

### 3.3. Изменение микрорельефа неподвижных подложек при обработке в плазме титана

На рис. 7 показаны снимки микрорельефа поверхности подложек из меди и нержавеющей стали, которые обрабатывались в титановой плазме в течение 2 мин.

На рис. 7,а представлена поверхность меди после обработки. Судя по радикальному изменению микрорельефа, по сравнению с исходным (см. рис. 1,а), поверхность подложки подверглась полному оплавлению. На это указывает эффективное смачивание поверхности подложки из нержавеющей стали микрокаплями титана (см. рис. 7,б). В этом случае микрокапли приобретают куполообразную форму. Все дефекты типа царапин исчезли.

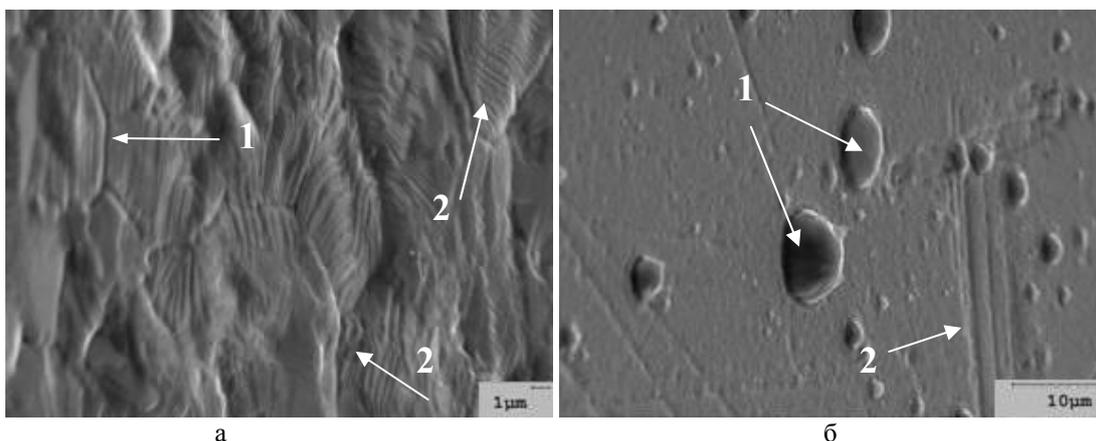


Рис. 7. Микрорельеф поверхности подложек из меди (а) и нержавеющей стали (б) после обработки в течение 2 мин. Подложки стационарно закреплялись перед источником титановой плазмы.

При съемке пучок электронов наклонен к поверхности подложки под углом 50°

Зона структурных превращений, по-видимому, простирается на глубину более 1 мкм. Обработка неподвижной медной подложки в плазме кроме оплавления и распыления сопровождается заметным испарением оплавленного поверхностного слоя. Часть потока ионов титана после столкновения с поверхностью имплантируется в жидкую медь с образованием сплавов медь–титан. На поверхности меди визуально выявляется пленка с блеском, характерным для титана. Энергодисперсионный микроанализ указывает на присутствие титана на обработанной поверхности меди.

На растровых электронно-микроскопических изображениях наиболее четко регистрируется эффект модификации, связанный с мощным развитием шероховатости поверхности. Из дефектов кристаллического строения хорошо выявляются межзеренные границы (см. рис. 7,а, стрелка 1), а также микрорельеф, обусловленный травлением поверхности за счет интенсивного испарения меди.

Макрочастицы титана удаляются также испаряющейся медью.

Зато макрочастицы титана хорошо прилипают к поверхности подложки из нержавеющей стали (см. рис. 7,б, стрелка 1). Судя по характерному распределению царапин (см. рис. 7,б, стрелка 2), поверхность, которая подвергается одновременному нагреву и распылению, находилась в твердом состоянии.

#### 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСТИ И ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК

Подложки из меди и нержавеющей стали изготавливались из круга в состоянии поставки. Медный круг поставлялся в твердом состоянии (обжатию более 35 %) [10]. Твердость исходной поверхности подложек из меди и нержавеющей стали в состоянии поставки по данным автоматического индентирования составляла 2,08 и 6,14 ГПа соответственно (см. таблицу, образцы №1 и 6).

Таблица

Твердость и шероховатость поверхности подложек в зависимости от длительности ионно-плазменной обработки

Номер образца	Sm	C	t, мин	H, ГПа	E, ГПа	R <sub>a</sub> , мкм	R <sub>z</sub> , мкм
1	Cu	б.о.	-	2,08	127	0,022	0,080
2	Cu	в	2	0,68	84	0,062	-
3	Cu	в	6	0,55	61	0,120	-
4	Cu	в	10	0,45	62	0,430	-
5	Cu	с	2	1,25	89	0,340	-
6	SS	б.о.	-	6,14	182	0,015	0,063
7	SS	в	2	4,84	192	0,100	-
8	SS	в	6	4,44	166	0,160	-
9	SS	в	10	3,15	153	0,170	-
10	SS	с	2	1,68	105	0,190	-

Примечания: Sm – материал подложки; C – цикл очистки; t – длительность обработки; H – твердость; E – модуль нормальной упругости; R<sub>a</sub> – среднее арифметическое отклонение профиля; R<sub>z</sub> – высота неровностей профиля по десяти точкам; Cu – материал подложки – медь; SS – материал подложки – нержавеющая сталь; б.о. – подложки в исходном состоянии без обработки; в – подложки в процессе обработки вращались; с – подложки в процессе обработки располагались неподвижно напротив источника титановой плазмы.

Твердость поверхности медных подложек после обработки в титановой плазме независимо от длительности становилась ниже, чем твердость исходной деформированной меди (см. таблицу, образцы №2-4). Нагрев медной поверхности приводил к ее смягчающему отжигу по отношению к твердости полированного торца исходной подложки, необработанного плазмой. Неподвижная подложка меди, которая располагалась перед источником титановой плазмы, покрывалась пленкой титана, что обнаружилось визуально и подтверждалось повышением твердости поверхности (см. таблицу, образец №5). Твердость поверхности подложки из нержавеющей стали также снижается по отношению к твердости полированного торца исходной подложки необработанного плазмой (см. таблицу, образцы №7-9). В этом случае наблюдается отпуск поверхностного слоя. Самое низкое значение твердости у образца №10 (см. таблицу), который не вращался в процессе обработки и подвергался воздействию титановой плазмы в течение 2 мин.

Количественной характеристикой микрорельефа поверхности подложек является шероховатость. Исследование шероховатости участков поверхности подложек, свободных от макрочастиц, в зависимости от длительности ионно-плазменной обработки показало тенденцию к понижению класса шероховатости. Полированная поверхность медных подложек от 13 класса шероховатости понижается до 8 класса. Шероховатость подложек из нержавеющей стали понижалась от 13 до 9 класса. Таким образом, происходит радикальное изменение микрорельефа поверхности подложек при их ионно-плазменной очистке ионами титана в зависимости от длительности воздействия плазмы. Кроме того, исходная плоская поверхность приобретает волнистость.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из полученных результатов, поверхность подложек из меди и нержавеющей стали подвергается интенсивному модифицированию в результате обработки в металлической плазме титана. Эффекты модифицирования действуют совместно. Эти процессы очень трудно разделить, поскольку одновременно действует много факторов. Поэтому состояние и свойства поверхности подложек после обработки (см. таблицу) существенно отличаются от исходных свойств (см. рис. 1). В процессе финишной ионно-плазменной очистки наблюдается проявление ряда эффектов, некоторые из которых мы обсудим.

### 5.1. Эффект модифицирования поверхности подложки материалом катода

Основная цель рекомендованной ионной очистки ионами титана [10], при обработке поверхностей подложек из меди и нержавеющей стали, не достигается. Очистив поверхности подложек от металлических оксидов, они тут же покрываются продуктами взаимодействия титана с медью и нержавеющей сталью.

Первый эффект модифицирования связан с образованием сплава меди с титаном по всей поверхности подложки из-за ее интенсивного нагрева плазмой вакуумно-дугового разряда. Чем больше длительность воздействия плазмы, тем больше насыщение поверхности меди титаном. Согласно диаграмме состояния сплавы меди с титаном, содержащие менее 30 ат.% титана, являются относительно легкоплавкими (температура плавления менее 900 °С) [14]. Сплавы меди с титаном, содержащие более 30 ат.%, но меньше 70 ат.% титана, имеют температуру плавления ниже температуры плавления чистой меди. Насыщение поверхности меди титаном снижает термическую устойчивость медной подложки. Только дальнейший рост концентрации, вплоть до образования тонкой пленки титана на поверхности медной подложки, увеличивает ее термическую стойкость до температуры плавления чистой меди и приводит к приросту твердости до значения 1,25 ГПа (см. таблицу, образец №5).

В случае подложки из нержавеющей стали, по данным рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, также происходит насыщение поверхности титаном. Но судя по снижению твердости (см. таблицу, образцы №6-10), легирование титаном не улучшает механических свойств поверхности подложек, а судя по изменению шероховатости – не повышает и их термическую устойчивость. Можно только констатировать, что межфазная поверхность между покрытием из нитрида титана и поверхностью подложки из нержавеющей стали будет неконтролируемым образом обогащена титаном. Таким образом, легирование титаном может влиять на такой параметр межфазного взаимодействия, как адгезия, при последующем нанесении покрытия нитрида титана. Кроме того, постоянный отрицательный потенциал смещения в 1000 Вт для исследуемых систем поверхность подложки–титановая плазма не является критическим, когда скорость распыления превышает скорость осаждения титана. При таком способе очистки, например, не учитывается убыль массы нагреваемой поверхности меди за счет ее испарения и активного химического взаимодействия титановой плазмы с оплавленной поверхностью меди.

Второй эффект модифицирования связан с накоплением макрочастиц титана на поверхности подложки перед нанесением покрытия. При вакуумно-дуговом испарении наряду с электронами, ионами, нейтральными атомами из катодного пятна эмитируются капли расплавленного титана [13]. Процесс эмиссии капель полностью неконтролируемый. В случае последующего синтеза покрытий нитрида титана эти капли «замуровываются» в объем покрытий и нарушают их фазовую однородность. Исследование эффекта неконтролируемого «загрязнения» покрытий нитрида титана макрочастицами материала катода имеют долгую историю [4, 15]. Однако «загрязнения» поверхности подложки в процессе ее финишной очистки нефильтованной метал-

лической плазмой титана явление практически неизученное, а имеющиеся в литературе единичные данные не подтверждают «загрязнение» поверхности подложек макрочастицами. Например, при исследовании макрочастиц на поперечных срезах систем покрытие нитрида титана–металлическая подложка методами просвечивающей электронной микроскопии не обнаружено их присутствие на межфазной границе между покрытием и подложкой [16]. На основании этого авторами делается вывод о том, что обработку поверхности металлических подложек в стационарном режиме нефильтованной титановой плазмой можно рекомендовать как способ финишной распылительной очистки. Наши же результаты (см. рис. 5-7) свидетельствуют о том, что очистка поверхности подложек из меди и нержавеющей стали при обработке в нефильтованной металлической плазме сопровождается «загрязнением» макрочастицами (микрокаплями) титана. После столкновения с поверхностью подложки они «прилипают» к ней. Макрочастицы, попавшие на поверхность нержавеющей стали в начале процесса очистки, успевают из-за сильного нагрева смачивать ее и приобретают плоскую форму (см. рис. 5,б, стрелка 2). Макрочастицы, попавшие в конце процесса, – имеют точечный контакт с поверхностью и сфероподобную форму (см. рис. 5,б, стрелка 3). Чтобы исключить эффекты модификации макрочастицами поверхности подложки, необходимо использовать фильтрованную металлическую плазму.

### **5.2. Нано- и микрослойные эффекты термического модифицирования**

Мощность плазмы вакуумно-дугового разряда, подводимая к поверхности, не является лимитирующей стадией. Тепло, отводимое от поверхности в глубь цилиндрической подложки, ограничено теплопроводностью меди и нержавеющей стали. Поэтому поверхность вращающихся подложек перегревается по отношению к внутреннему объему цилиндрической подложки. В зависимости от длительности ионно-плазменной обработки наблюдается непрерывный спектр структурных и фазовых превращений на нано- и микрослойном уровне. Движущей силой структурных превращений в твердой фазе являются сжимающие макронапряжения термической природы. В связи с тем, что имеет место сверхбыстрый нагрев, в приповерхностном слое могут возникать сильные сжимающие термические напряжения. Протекание этих превращений происходит непрерывно в течение всего цикла нагрева. В случае подложек из меди в результате комбинированного (термического и распылительного) воздействия на поверхности формируется целый ансамбль поверхностных дефектов микро- и нанометровых размеров. Зона структурных превращений в твердой фазе, судя по эволюции микрорельефа, может проникать на глубину больше одного микрометра (см. рис. 6, 7,а).

С увеличением длительности обработки поверхность медной подложки в результате интенсивного нагрева претерпевает фазовый переход первого рода, связанный с ее оплавлением. По характеру кинетики исчезновения царапин определяют нано- и микрослойное оплавление (см. рис. 5,а-7,а). Процесс оплавления сопровождается одновременно распылением и испарением меди, а также легированием титаном оплавленного слоя поверхности подложки в результате имплантации в него ионов.

### **5.3. Эффекты модифицирования геометрии поверхности**

Одной из целей нанотехнологий является получение поверхностей подложек с шероховатостью в несколько нанометров и менее. Ионная обработка является одним из рекомендованных способов. Однако в нашем случае с увеличением длительности бомбардировки ионами титана очистка поверхности сопровождается снижением класса шероховатости. Первый эффект связан с растравливанием поверхности подложки под действием таких факторов, как ионное распыление и термическое испарение. Второй эффект, приводящий к изменению геометрии поверхности, связан с осаждением макрочастиц титана на поверхности подложек. Третий эффект связан с появлением волнистости. Исходная плоская поверхность приобретает неровности с базовой длиной, на много большей, чем при определении шероховатости. Появление волнистости, по-видимому, обусловлено релаксацией сжимающих термических напряжений в поверхностном слое, перегретом по отношению к объему подложки.

## **6. ВЫВОДЫ**

1. Очистка поверхности подложек из меди и нержавеющей стали от загрязнений бомбардировкой ионами титана в зависимости от длительности обработки завершается стадией интенсивного химического взаимодействия меди с титаном и насыщения титаном поверхности подложки из нержавеющей стали. Другим источником изменения состава поверхности являются микрокапли титана, генерируемые в большом количестве материалом катода.

2. Металлическая плазма вакуумно-дугового разряда промышленных установок серии «Булат», ННВ и др. является высококонцентрированным источником нагрева. В результате термического воздействия на подложку происходит сверхскоростной нагрев поверхностного слоя. Интенсивный нагрев в плазме в зависимости от его продолжительности приводит к различным формам оплавления поверхностного слоя материала подложки (эффект поверхностной модификации микро- и наноплавлением). Оплавляются не только вершины микронеровностей рельефа, но и впадины. Это приводит к формированию нового микрорельефа поверхности, который не соответствует исходному по параметрам шероховатости.

3. Класс шероховатости поверхностей подложек заметно снижается. Это обусловлено следующими факторами: растравливанием поверхности подложки под действием таких факторов, как ионное распыление и термическое испарение; осаждением макрочастиц титана; появлением волнистости из-за релаксации термических сжимающих напряжений в поверхностном слое подложки.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе А.П. Крыштало и И.М. Закиеву.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Повышение качества поверхности и плакирование металлов*: Справочник / Под ред. А. Кнаушнера. М.: «Металлургия» 1984, 368 с.
2. В.А. Белоус, В.И. Лапшин, И.Г. Марченко, И.М. Неклюдов. Радиационные технологии модификации поверхности. 1. Ионная очистка и высокодозовая имплантация // *Физическая инженерия поверхности*. 2003, т.1 №1, с.40-48.
3. Г.Ф. Ивановский, В.И. Петров. *Ионно-плазменная обработка материалов*. М.: «Радио и связь», 1986, 232с.
4. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. *Вакуумно-дуговые устройства и покрытия*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 236 с.
5. И.И. Аксёнов и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // *УФЖ*. 1979, т. 24, №4, с. 515-525.
6. С.С. Самотугин, В.А. Мазур, В.И. Лавриненко, В.В. Смоквина. Влияние технологии плазменной обработки на микрорельеф поверхности стальных изделий // *Защита металлургических машин от поломок*. 2009, в. 11, с.241-246.
7. В.Г. Падалка, Г.Н. Гутник, А.А. Андреев и др. *Опыт эксплуатации и повышение эффективности использования установок*

- «Буллат»: Препринт ХФТИ 1986-1. М.: ЦНИИ-атоминформ, 1986, 56 с.
8. В.Д. Егоров, В.В. Клубович, А.А. Литвинов. Фазовый состав плазмы, генерируемой стационарной вакуумной дугой // *Физика и химия обработки материалов*. 1992, №6, с.69-75.
  9. И.И. Аксенов. *Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 212 с.
  10. И.В. Буров, А.А. Лисенков. Современное состояние и перспективы развития технологии вакуумного дугового нанесения износостойких покрытий // *Вакуумная техника и технология*. 2002, т. 12, №1, с.55-60.
  11. С.Р. Игнатович, В.Н. Шмаров, И.М. Закиев. Аппаратурный комплекс для микро- и нанотестирования поверхности материалов и покрытий // *Технологические системы*. 2009, №5 (49), с. 72-78.
  12. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский. *Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов*. Киев: «Логос», 2009, 83 с.
  13. О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. *Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки*: Справочник. М.: «Машиностроение», 2004 336с.
  14. В.М. Хороших. Капельная фаза эрозии катода стационарной вакуумной дуги // *Физическая инженерия поверхности*. 2004, т. 2, №4, с. 200-213.
  15. Н. Randhawa. Cathodic arc plasma deposition technology // *Surface and Coatings Technology*. 1988, №167, p. 175-185.
  16. Н. Ljungcrantz, L. Hultman, J.-E. Sundgren, G. Hakansson, L. Karlsson. Microstructural investigation of droplets in arc-evaporated TiN films // *Surface and Coatings Technology*. 1994, №63, p. 123-128.

Статья поступила в редакцию 01.12.2011 г.

#### ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТІВ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ МЕТАЛЕВИХ ПІДКЛАДОК, ЯКІ ПІДДАВАЛИСЬ ІОННО-ПЛАЗМОВІЙ ОБРОБЦІ

*В.М. Шулаєв, В.С. Таран, О.І. Тимошенко, В.В. Гасилін*

Встановлена кореляція між проявом ефектів модифікації і тривалістю іонно-плазмового очищення поверхні підкладок іонами титану. Експерименти проводилися на серійній вакуумно-дуговій установці "Буллат-6" у стаціонарному режимі в нефільтрованій плазмі титану, яка містила в осажденому потоці значну кількість крапель з випареного матеріалу катода. Оброблялися поліровані циліндричні підкладки діаметром 9, 14, 20 мм і висотою 9, 14, 20 мм. Матеріал підкладок – нержавіюча сталь 12Х18Н10Т і безкиснева мідь марки М00б. Микрорельєф поверхні підкладок після іонно-плазмової обробки досліджувався на растровому електронному мікроскопі JEOL JSM-840 і оптичному інтерференційному безконтактному профілографу-профілометру «Мікрон-альфа». Як видно з отриманих результатів, поверхня підкладок з міді і нержавіючої сталі піддавалася інтенсивному модифікуванню, тобто, властивості поверхні після обробки істотно відрізняються від властивостей вихідної. У процесі фінішної іонно-плазмової обробки має місце прояв ряду ефектів: очищення від поверхневих оксидів супроводжується "забрудненням" металевої поверхні підкладки макрочастинками матеріалу катода; мікрооплавлення поверхні зі зростанням шорсткості, відпал приповерхневого шару з помітним зниженням його твердості.

#### INVESTIGATION THE EFFECTS OF METALLIC SUBSTRATE SURFACES DUE TO ION-PLASMA TREATMENT

*V.M. Shulayev, V.S. Taran, A.I. Timoshenko, V.V. Gasilin*

It has been found correlation between modification effects and duration of ion-plasma cleaning the substrate surface with titanium ions. Experiments were carried out using serial vacuum-arc equipment "Bulat-6" at the stationary mode in non-filtered titanium plasma, which contained considerable quantity of evaporated material droplets. The polished cylinder substrates (diameter and height 9,14,20 mm) have been treated. The substrates were manufactured of stainless steel 12X18H10T and non-oxygen copper M006. The substrates surface roughness after ion-plasma treatment has been investigated with electron microscope JEOL JSM-840 and optic interference non-contact profilograph- profilometer «Микрон-альфа». According obtained results the surface of copper and stainless steel substrates has been treated to intensive modification, i.e. substrate surface after treatment significantly differs from initial one. During final ion-plasma treatment a number of effects occur: purification from surface oxides is accompanied with metallic surface "contamination" by the cathode material macrodroplets, surface micromelting accompanied by roughness increase, the surface layer annealing with noticeable decrease of hardness.