

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ ТОЛЩИНЫ И КАЧЕСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

КАЛМЫКОВ А.В., ЕРМАКОВ С.А., ТОПОЛЯНСКИЙ П.А., БОДРОВ С.Г.
Санкт-Петербургский политехнический университет, НПФ «Плазмацентр»,
Санкт-Петербург, Россия

При нанесении тонкопленочных покрытий с использованием физического и химического осаждения из паровой фазы важной характеристикой процессов является равномерность наносимого покрытия по толщине. В процессе химического осаждения покрытий методом финишного плазменного упрочнения - безвакуумного и бескамерного нанесения нанокompозитных покрытий с применением жидких металлоорганических соединений и активации электродуговой плазмой контроль за толщиной наносимого покрытия может быть осуществлен с использованием получаемой информации об электрических характеристиках самих покрытий в процессе их нанесения. Предложен неразрушающий метод контроля толщины и качества покрытий путем измерения их сопротивления с применением источника постоянного тока, а также с использованием более сложной измерительной схемы с дополнительным источником переменного тока, обеспечивающим определение компонентов комплексного сопротивления участка цепи, включающего покрытие.

Ключевые слова: покрытие, осаждение, упрочнение, толщина покрытия, электрические характеристики.

One of the main characteristics of the thin-film coatings laid by physical and chemical vapor deposition is evenness of its thickness. During the process of chemical deposition by finishing plasma hardening method – nonaerated and beadless nanocomposite covering with PECVD by cold atmospheric plasma – the coating thickness monitoring can be performed by usage of the information on the electrical performance of the given coating acquired during the covering process. Suggested was a nondestructive control method for monitoring of the coating thickness and quality by measurement of its resistance with the usage of a DC power supply, as well as by a more complex measurement design with an additional AC power supply and allows to define the components of the complex resistance in the circuit unit that includes the coating.

Key words: coating, deposition, hardening, coating thickness, electrical performance.

Нанесение тонкопленочных покрытий на детали машин, инструмент, технологическую оснастку является наиболее эффективным средством для многократного повышения их надежности и долговечности. В мировой практике в качестве материалов покрытий используются неметаллические соединения на основе оксидов, карбидов, боридов и нитридов. Применение износостойких диэлектрических покрытий является принципиальным с точки зрения получения максимальных трибологических и антиадгезионных свойств. При этом изучению электрических свойств таких покрытий уделяется повышенное внимание [1-3].

В процессе плазмохимического осаждения покрытий методом финишного плазменного упрочнения (ФПУ) обеспечивается нанесение аморфного диэлектрического материала на основе оксикарбонитридов кремния и бора.

В работе [4] отмечалось, что измерение компонентов комплексного сопротивления между поверхностью покрытия и металлической подложкой, подвергаемой обработке в процессе ФПУ, позволяет получить информацию о толщине покрытия и что комплексное сопротивление покрытия в диапазоне частот до десятков килогерц представляет собой параллельное соединение емкости C_d и сопротивления r_d . При этом отмечено, что их значения зависят от химического состава покрытия и его толщины d . В указанных экспериментах применялась электрическая цепь, состоящая из источника переменного

напряжения, добавочного сопротивления и исследовался участок покрытия с площадью, соответствующей контакту измерительного датчика.

Емкость покрытия C_d определялась емкостью плоского конденсатора с расстоянием между обкладками равным d и диэлектрической проницаемостью ϵ , связанной с характеристиками материала покрытия. Сопротивление покрытия r_d , в первом приближении, прямо пропорционально толщине покрытия d , величина которой может достигать порядка нескольких микрометров. Определенное таким образом значение толщины покрытия ($d \geq 1$ мкм) хорошо соответствовало результатам прямых измерений (с разрушением самого покрытия). Измерение характеристик более тонких, с толщиной менее одного микрометра покрытий, предложенным способом представляется трудоемким. Кроме того, использование контактного датчика при движении плазматрона и осаждении покрытия на неплоские поверхности является сложной задачей.

Обеспечить контроль толщины покрытия в процессе его нанесения до сих пор не удавалось. В работах [5, 6] было предложено использовать обработку токового сигнала, протекающего по цепи плазматрон – поверхность покрытия – металлическая подложка при наличии дополнительного источника ЭДС. Однако в этих работах не проводились детальные исследования эквивалентной электрической цепи, включающей в себя как относящиеся к плазме, так и к покрытию компоненты, что и являлось целью настоящего исследования. Первой задачей ставился анализ выполненных в работах [5, 6] экспериментов для выработки корректного процесса измерений с использованием дополнительного источника постоянного напряжения. Второй задачей являлось оптимизация измерительной схемы с целью получения электрического сигнала, пропорционального толщине покрытия и проведение соответствующих экспериментов.

1. Анализ ранее полученных результатов

На рис. 1 приведена схема измерений с использованием дополнительного источника ЭДС [5]. Технологический режим функционирования оборудования соответствовал оптимальному для осаждения покрытия. При этом подача реагентов для осаждения покрытия не осуществлялась.

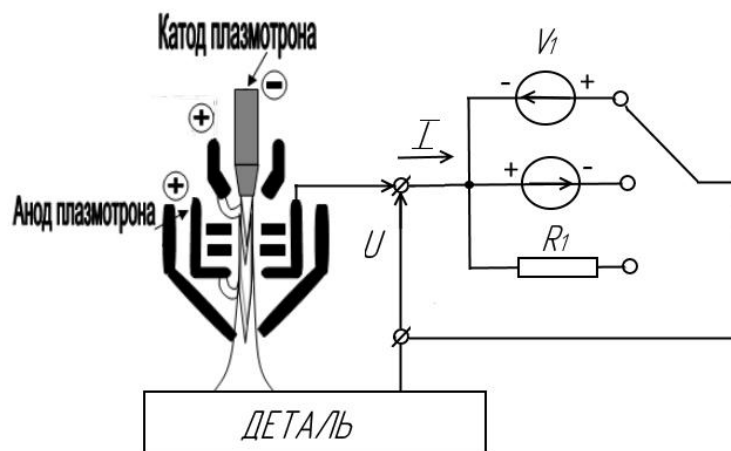


Рис. 1. Схема измерений электрических характеристик на постоянном токе, где V_1 - дополнительный источник ЭДС, R_1 - токоограничивающее сопротивление, U - напряжение на аноде плазматрона относительно детали, I - ток в измерительной цепи

В режиме «замыкания» анода на деталь посредством внешнего сопротивления R_1 , (переключатель на рис. 1 находится в нижнем положении) значения напряжения между анодом плазмотрона и обрабатываемой поверхностью детали U_i соответствовали, согласно закону Кирхгофа, значениям $U_i^* = I_i \cdot R_1$ (табл. 1).

Таблица 1. Ток I_i и напряжение U_i в режиме «замыкания анода на деталь» и расчетные значения U_i^* в зависимости от расстояния l от среза сопла плазмотрона до детали

l , мм	I_i , мА	U_i , В	U_i^* , В
5	13,6	3,9	3,7
10	9,4	2,70	2,5
15	7,4	1,7	2,0
20	3,3	0,7	0,9
25	1,9	0,6	0,5
30	0,8	0,2	0,2

Здесь и далее символ «i» используется для обозначения режима замыкания в отсутствие дополнительного источника ЭДС. Расстояние l от среза сопла плазмотрона до детали в описываемых экспериментах изменялось в диапазоне 5-30 мм.

При подключении дополнительного источника ЭДС V_1 отрицательным зажимом к аноду (переключатель находится в верхнем положении, режим «-») суммарное падение напряжения в цепи $U^* = U + I \cdot R_1$ примерно соответствуют величине V_1 (табл. 2).

Таблица 2. Ток и напряжение в режиме подключения дополнительного источника отрицательным зажимом к аноду (режим «-») и расчетные значения U^* , $(I-I_i)$, R , V (см. в тексте) в зависимости от расстояния l от среза сопла плазмотрона до детали

l мм	$V_1 = 10В$						$V_1 = 20В$						$V_1 = 30В$					
	I мА	$-U$ В	U^* В	$I-I_i$ мА	R кОм	V В	I мА	$-U$ В	U^* В	$I-I_i$ мА	R кОм	V В	I мА	$-U$ В	U^* В	$I-I_i$ мА	R кОм	V В
5	35,5	-0,8	8,8	21,9	0,19	6,3	56,1	3,6	20,8	42,5	0,2	6,4	83,3	6,9	29,4	69,7	0,16	5,9
10	23,3	3,3	9,5	13,9	0,45	6,8	27,2	12,1	19,4	17,8	0,85	10,5	53	16	30,3	43,6	0,42	6,5
15	13,6	5,8	9,5	6,2	1,33	11,8	16,7	15	20,2	9,3	1,88	15,9	19,7	24,3	29,6	12,3	2,16	18
20	10,2	7,3	10,1	6,9	1,17	4,6	11,2	16,5	19,1	7,9	2,26	8,4	12,7	26,5	29,9	9,4	2,92	10,5
25	5,8	8,3	9,9	3,9	2,27	4,8	7,9	17,6	19,7	6	3,06	6,3	9,2	27,6	30,1	7,3	3,84	7,8
30	2,7	9,3	10	1,9	5,03	4,2	3,6	18,9	19,9	2,8	6,87	5,7	4,5	28,8	30	3,7	7,84	6,5

При переполюсовке дополнительного источника (к аноду подключался положительный зажим, переключатель переводился в среднее положение), режим «+» напряжение на аноде U становилось равным V_1 , а ток в цепи $I = I_+$ резко уменьшался. В табл. 3 приведены полученные результаты его измерений.

Объяснение полученных экспериментальных результатов авторами работы [5] не было приведено. Ниже будет показано, что отмеченный ход зависимостей измерительного тока от условий экспериментов объясняется в предположении, что электрические свойства плазмы описываются присутствием самой плазме источником ЭДС постоянного тока V и ее сопротивлением R .

Соответствующие этой модели эквивалентные электрические схемы приведены на рис. 2.

Таблица 3. Ток I_+ в режиме подключения дополнительного источника положительным зажимом к аноду в зависимости от расстояния l от среза сопла плазмотрона до детали

l мм	$V_1=10B$	$V_1=20B$	$V_1=30B$
	I_+ , мА	I_+ , мА	I_+ , мА
5	0,04	0,06	0,08
10	0,02	0,03	0,03
15	0,02	0,03	0,03
20	0,01	0,02	0,02
25	0,01	0,01	0,02
30	0,01	0,01	0,01

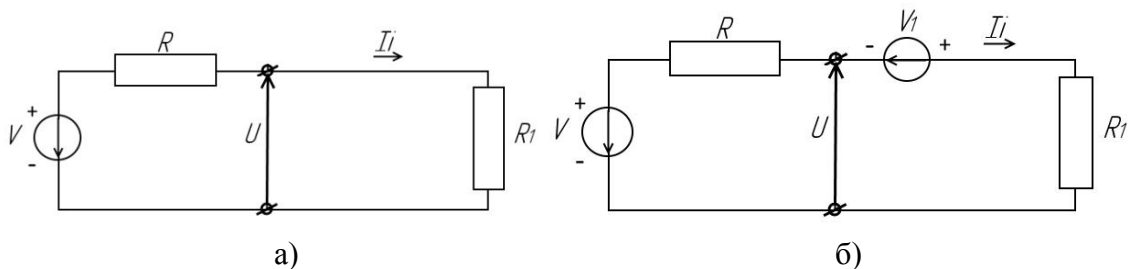


Рис. 2. Эквивалентные электрические схемы измерительной цепи при использовании дополнительного источника постоянного тока: а) режим «i», б) режим «-»

Зависимость I_i от V , согласно закону Ома, определяется соотношением

$$I_i = V / R^*,$$

где $R^* = R + R_1$, (рис. 2 а)), а

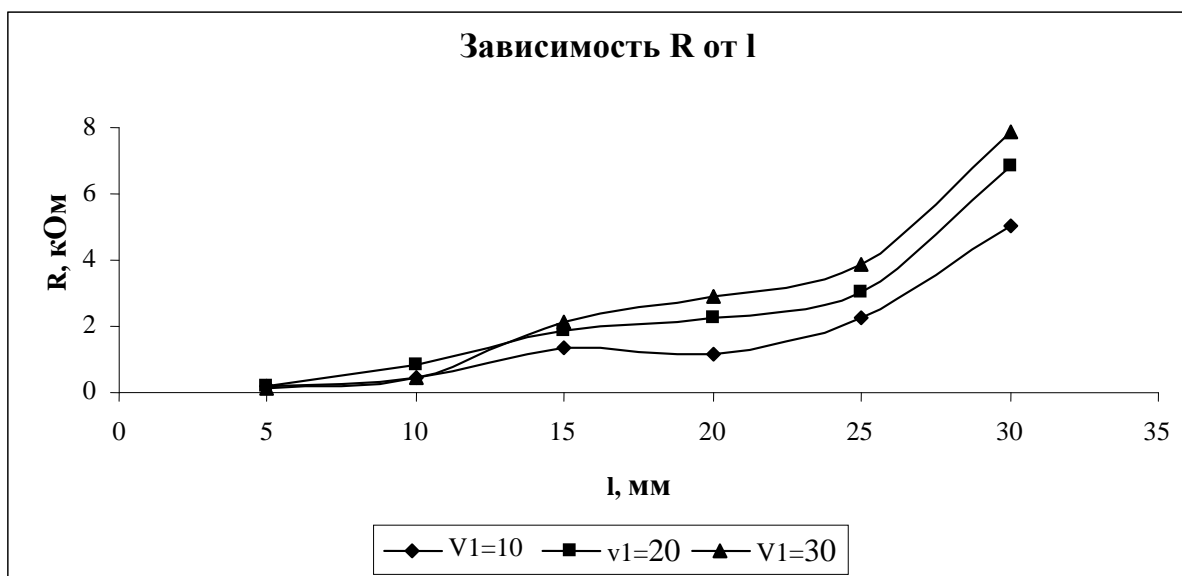
$$I = V / R^* + V_1 / R^* = I_i + V_1 / R^*, \text{ (рис 2. б)}$$

Откуда $R^* = V_1 / (I - I_i)$, $R = R^* - R_1$, $V = I_i \cdot R^*$.

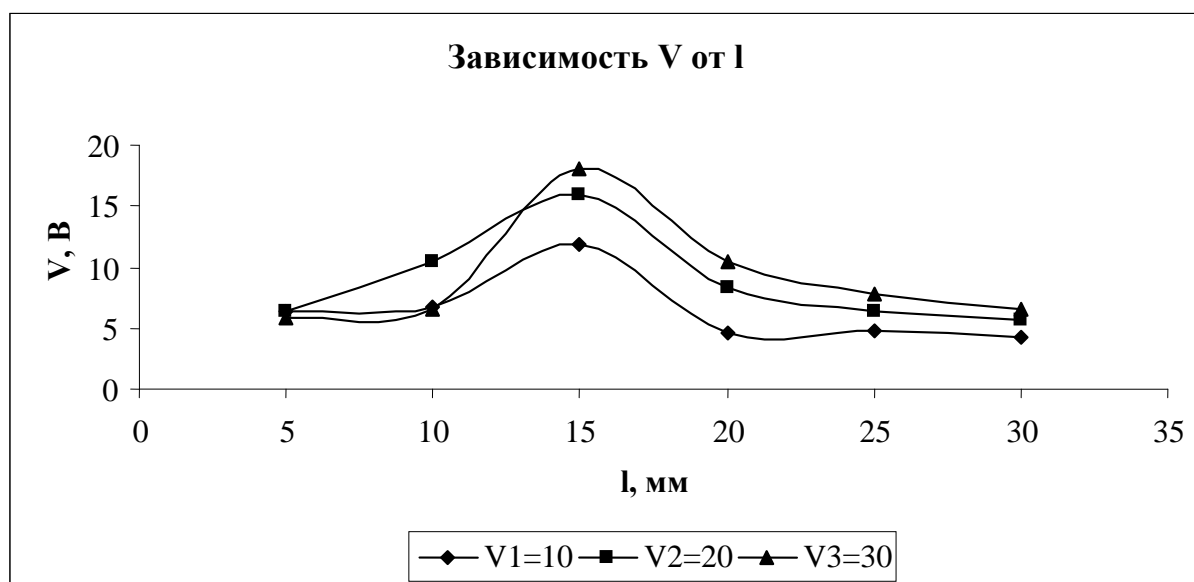
Соотношения написаны в предположении, что величины V и R сохраняются при переходе от режима «i» к режиму «-». Полученные значения ($I - I_i$), R и V приведены в табл. 2. На рис. 3 приведены зависимости расчетных значений R и V от V_1 для различных расстояний l .

Отметим, что сам процесс ФПУ производится при вполне определенном и оптимальном с точки зрения технологии, значении расстояния l от среза сопла плазмотрона до детали, которое находится в пределах 10-15 мм.

При переполюсовке источника ЭДС, в режиме «+» оценка сопротивления плазмы R_+ , проведенная с использованием эквивалентной электрической схемы дает величину R_+ в пределах $R_+ = 100-600$ кОм. Вследствие малой точности этот режим, как неинформативный, следует исключить из рассмотрения, однако наблюдаемый эффект «вентильной» проводимости подтверждает предположение о наличии в плазме внутреннего источника ЭДС. Отметим, что приведенные в табл. 2 расчетные значения V не противоречат природе электрической дуги. Они не превышают межэлектродное напряжение плазмотрона (36 В) за вычетом суммы приэлектродных падений напряжения (около 10 В).



а) Зависимость расчетных значений R от величины l



б) Зависимость расчетных значений V от величины l

Рис. 3. Зависимости параметров плазмы при различных значениях V_1 ЭДС дополнительного источника постоянного тока

В работе [5] также описаны результаты экспериментов по измерению аналогичных электрических характеристик в процессе нанесения покрытия (режим плазматрона с подачей реагентов). В указанных экспериментах деталью служил цилиндрический пруток диаметром 40 мм, изготовленный из стали У8, предварительно прогретый до температуры порядка 70°C . Покрытие наносилось в виде кольца на цилиндрическую поверхность, осевого перемещения плазматрона не было. Расстояние l от среза сопла плазматрона до детали составляло $l = 10$ мм. Напряжение дополнительного источника $V_1 = 20$ В. В начале процесса ФПУ ток в измерительной цепи составлял $I = 34$ мА, через минуту он уменьшался до $I = 20$ мА, а еще через минуту до $I = 10$ мА.

Для оценки можно считать, что значение суммарной ЭДС составляет $V_\Sigma = V_1 + \langle V \rangle = 28$ В, а усредненное сопротивление плазмы $\langle R \rangle = 0,6$ кОм. Значение R_1 , как и во всех описанных в работе [5] экспериментах, составляет $R_1 = 0,27$

кОм. Суммарное сопротивление измерительной цепи $R_{\Sigma} = V_{\Sigma} / I$. Указанное сопротивление состоит из суммы известных сопротивлений $\langle R \rangle$, R_1 и сопротивления покрытия r_d , подлежащего расчету, $R_{\Sigma} = \langle R \rangle + R_1 + r_d$. В силу относительно малой величины R_1 результаты подобных измерений не позволяют произвести надежную оценку сопротивления, а, следовательно, и толщины наносимого покрытия.

В работе [6] описаны результаты экспериментов по контролю процесса ФПУ в различных режимах. Проведенный анализ результатов позволяет отметить, что электрические свойства плазмы описываются присущим самой плазме источником ЭДС постоянного тока V и ее сопротивлением R , причем наличие этого источника приводит к необходимости, с точки зрения точности расчета сопротивления покрытия, повышать напряжение внешнего источника. Этому препятствовали пробои покрытия, отмеченные при напряжении V_1 более 30 В и ограничивающем сопротивлении 270 Ом.

Определяемые расчетные значения $\langle R \rangle$ и $\langle V \rangle$ могут, в свою очередь, зависеть от величины измерительного тока. Поэтому, более корректно использовать режим стабилизации измерительного тока. Значения $\langle R \rangle$ и $\langle V \rangle$ зависят от расстояния l и могут отличаться при наличии и отсутствии подаваемых реагентов в плазму, что следует учитывать при расчетах.

2. Анализ результатов измерений напряжения между анодом плазмотрона и деталью

Основными недостатками используемой ранее технологии контроля качества покрытия являются резкое уменьшение точности измерения тока с увеличением толщины покрытия. Кроме того, затруднен контроль готовности измерительной системы к работе, так как токовый сигнал в отсутствие контакта плазмы с деталью отсутствует.

Оценки величины сопротивления покрытия [4] дают значения r_d порядка десятков кОм для типичных значений d порядка 1 мкм. Отсюда следует, что значение R_1 должно составлять 100 кОм и более, при этом напряжение V_1 должно быть достаточно большим, чтобы не учитывать вклад $\langle V \rangle$ при расчетах. В экспериментах указанные параметры повышались до значений, обеспечивающих корректность измерений с точки зрения метрологии.

Ниже описываются результаты экспериментов, проведенных на установке, обеспечивающей вращение цилиндрических деталей и линейное перемещение плазмотрона. Расстояние l от среза сопла плазмотрона до детали составляло $l = 10$ мм и соответствовало оптимальному для процесса осаждения покрытия. На рис.4а приведена типичная временная зависимость напряжения между анодом плазмотрона и деталью (в этих опытах анод был заземлен).

Покрытие наносилось, начиная с первой секунды, на цилиндрическую поверхность вращающейся с частотой 2 с^{-1} заготовки диаметром 50 мм, изготовленной из стали У10. При этом перемещение плазмотрона относительно детали не производилось. Значения U регистрировались АЦП с дискретностью 1 с. Полученная зависимость, начиная с 15 секунды, имела практически линейный характер. Можно считать, что в начальный момент времени абсолютная величина сигнала составляет около 3 В. Сигнал отрицательный и примерно соответствует $\langle V \rangle$. Отклонения от линейной зависимости в первые секунды могут быть связаны с особенностями формирования покрытия на

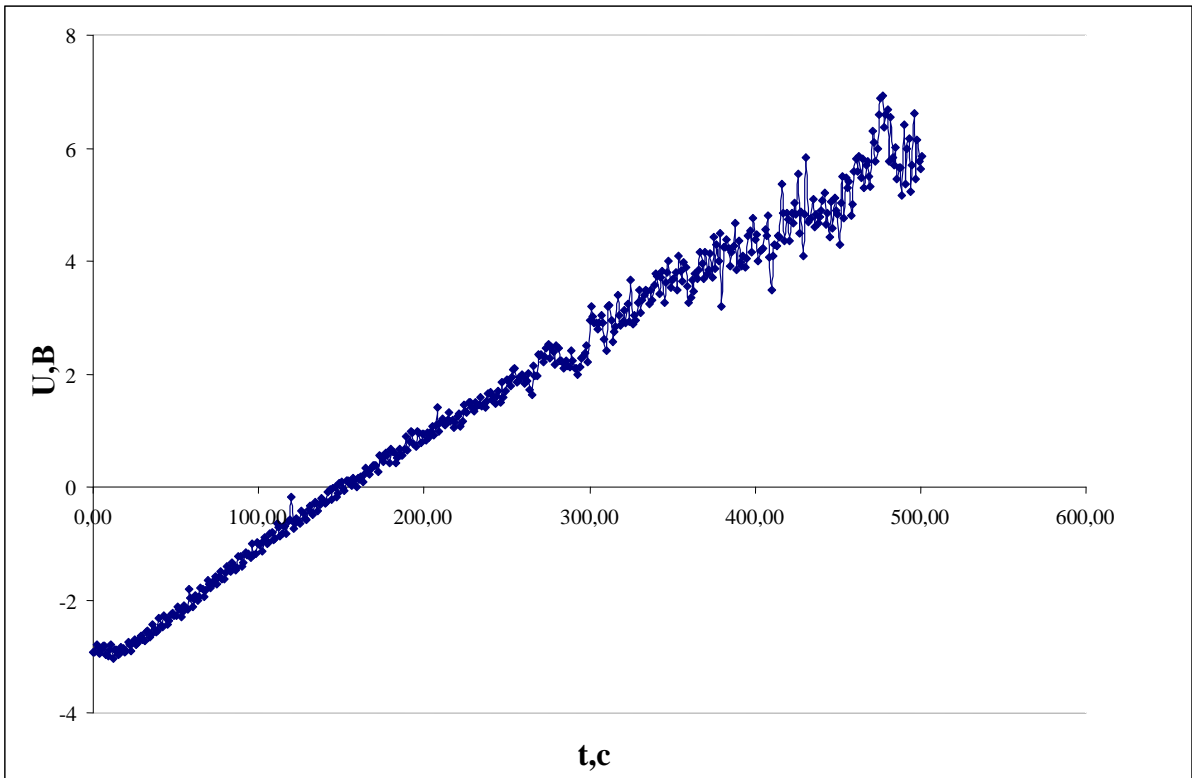
начальном этапе (островная структура). Приблизительно на 150 секунде сигнал U увеличивается до нуля.

Из закона Ома нетрудно оценить суммарное сопротивление

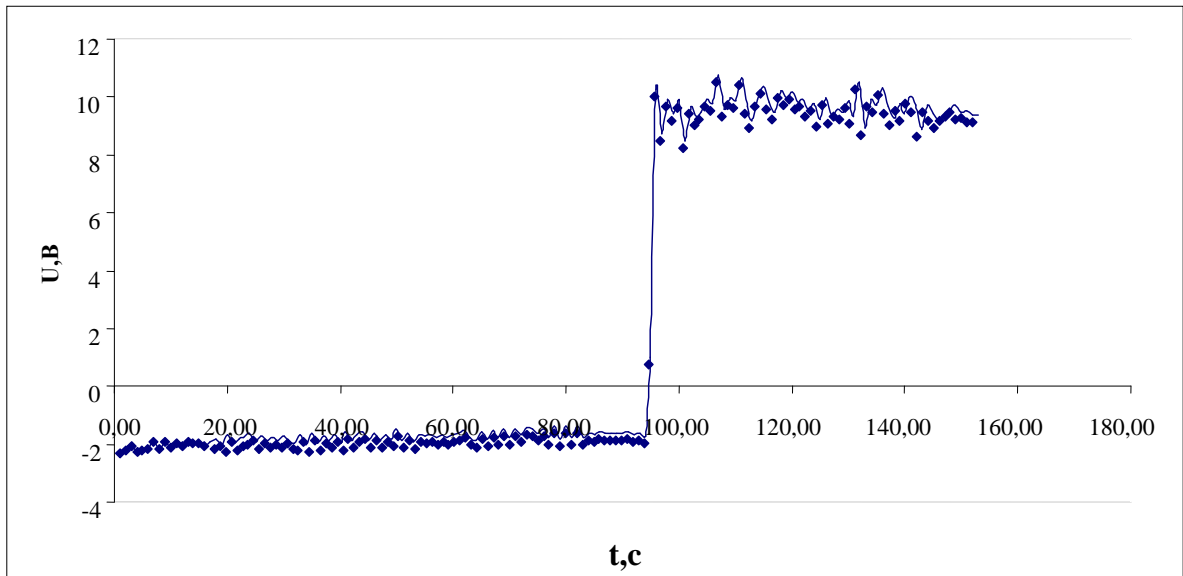
$$\langle R \rangle + r_d = (R_1 \times \langle V \rangle) / V_1 = 6 \text{ кОм}$$

Таким образом, величина $\langle R \rangle$ не влияет на линейность, а изменения сигнала пропорциональны сопротивлению покрытия. Сказанное справедливо, если толщина пленки нарастает линейно со временем и ее структура и состав остаются постоянными. После 500 секунд процесс нанесения был остановлен, при этом сигнал U составлял около 8 В, что соответствовало значению r_d примерно равному 20 кОм. Отсюда следует, что дополнительный источник совместно с добавочным резистором работали как источник постоянного тока. Оценить толщину покрытия можно, используя расчетное значение средней проводимости [4] и величину так называемой площади переноса тока, которая принимается равной площади пленки, полученной при нанесении покрытия без перемещения плазматрона относительно детали (примерно 20 мм²). Расчет показывает, что толщина нанесенного покрытия d в конце процесса составляла порядка 0,7 мкм.

Таким же методом, используя плазму в качестве контактного датчика в условиях подачи реагентов, можно оценивать толщину уже нанесенных покрытий и качество подготовленной к обработке поверхности. На рис.4б приведена типичная зависимость сигнала, полученная при поступательном перемещении плазматрона относительно вращающейся цилиндрической детали длиной 200 мм и диаметром 60 мм изготовленной из стали У10 с заранее нанесенным в виде широкого (около 20 мм) кольца покрытием. Необходимость вращения вызывалась сильным нагревом, отмеченным при относительно медленном линейном перемещении, около 1 см/мин. Движение начиналось на чистом металле и заканчивалось на середине кольцевого покрытия. Значения U регистрировались АЦП с той же дискретностью. Величина сигнала при движении по чистому металлу составляла -2 В, а, начиная, с 95 секунды резко увеличивалась до +10 В. С учетом того, что свечение плазменной струи в режиме без подачи реагентов, формирующее покрытие, имело явные отличия от свечения в рабочем режиме значения $\langle V \rangle$ не соответствовало ранее полученному значению -3 В. Резкий скачок значений U при переходе границы покрытия может быть объяснен достаточно высокой проводимостью плазменной струи. Вопросы контроля качества покрытия, а именно характеристики сплошности и однородности, в принципе, удобно решать обработкой электрического сигнала, формируемого датчиком, не имеющим механического контакта с поверхностью. При этом возникает задача оптимизации целого ряда параметров при контроле в процессе нанесения покрытия или контроля уже нанесенного покрытия.



a)



б)

Рис. 4. Зависимости напряжения анод плазматрона – деталь от времени, где а - режим нанесения покрытия, б - режим контроля

Выводы

1. Разработан универсальный метод, который после соответствующей калибровки может быть использован для неразрушающего контроля толщины и качества покрытий путем измерения их сопротивления с использованием источника постоянного тока. При этом регистрируемый электрический сигнал пропорционален толщине покрытия.

2. Предложена эквивалентная электрическая схема измерительной цепи, позволившая объяснить приведенные в работах [5, 6] результаты измерения тока в процессе нанесения покрытия при ФПУ. Схема учитывает электрические свойства плазмы за счет использования двух элементов: источника ЭДС постоянного тока V и сопротивления плазмы R .

3. С целью контроля постоянства состава покрытия предложено использование более сложной измерительной схемы с дополнительным источником переменного тока, обеспечивающей определение обеих компонентов комплексного сопротивления участка цепи, включающего покрытие.

Литература

1. Baghdachi J., Provder T. Smart Coatings III, Series: ACS Symposium, American Chemical Society, 2010, v. 1050
2. Mosleh M., Pryds N., Vang Hendriksen P. Thickness dependence of the conductivity of thin films (La,Sr)FeO₃ deposited on MgO single crystal. Materials Science and Engineering B 144 (2007), 38–42
3. Jiangy H., Wang C., Zhang W., Si X. and Li Y. Influences of Film Thickness on the Electrical Properties of TaN_x Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering. J. Mater. Sci. Technol., 2010, 26(7), 597-600
4. Калмыков А.В., Тополянский П.А. Исследование электрических характеристик тонких кремнийуглеродосодержащих покрытий. Дефектоскопия. №10. - 2003. - С. 38-44
5. Тополянский П.А., Ермаков С.А., Соснин Н.А. Исследование электрических параметров плазменной струи на участке анод плазматрона – изделие при финишном плазменном нанесении тонкопленочного покрытия // Технологии ремонта, восстановления, упрочнения и обновления машин, механизмов, оборудования и металлоконструкций. Материалы 6-й Международной практической конференции 13-16 апреля 2004 г. Санкт-Петербург. Изд. СПбГПУ, 2004. - С. 289-298
6. Ермаков С.А., Соснин Н.А., Тополянский П.А., Калмыков А.В. Повышение качества тонкопленочного покрытия в процессе финишного плазменного упрочнения за счет использования сопутствующего контроля. Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки. Материалы 9-й практической конференции 10-13.04.2007 г. Санкт-Петербург, Изд. Политехнического ун-та. Санкт-Петербург. 2007. Ч. 2. - С. 96-100