

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ И МЕХАНИЗМА
ОБРАЗОВАНИЯ ПОКРЫТИЯ, НАНОСИМОГО МЕТОДОМ
ФИНИШНОГО ПЛАЗМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ
ТОПОЛЯНСКИЙ П.А.**

Санкт-Петербургский государственный политехнический
университет, Санкт-Петербург, Россия

Финишное плазменное упрочнение (ФПУ) инструмента, технологической оснастки и других изделий, обеспечивающее нанесение износостойкого тонкопленочного (до 3-х мкм) покрытия на основе SiC и SiO₂ в безвакуумном пространстве, относится к новым промышленным технологиям [1, 2]. При этом методе температура нагрева изделий в процессе обработки не превышает 100°C, не требуется специальных методов подготовки поверхности, размеры упрочняемых изделий не ограничены.

Основным принципом нанесения тонкопленочного покрытия, взятым за основу данной технологии, является разложение паров жидких легкоиспаряющихся химических реагентов, вводимых в дуговой плазматрон, с последующим прохождением плазмохимических реакций и образованием износостойкого тонкопленочного покрытия на изделии.

Процесс протекает в несколько стадий:

- создание устойчивого потока плазмы дугового разряда с использованием в качестве плазмообразующего газа аргона и плазмотрона косвенного действия;
- испарение жидких химических реагентов в объеме специального питателя и перенос их паров совместно с дополнительным потоком инертного газа в образованную ранее плазму дугового разряда;
- получение в дуговом канале плазмотрона косвенного действия паро-плазменного потока содержащего возбужденные атомы, молекулы, радикалы, положительно и отрицательно заряженные ионы, электроны, кластеры;
- прохождение плазмохимических реакций компонентов паровой фазы в плазме дугового разряда с образованием новых соединений и перенос продуктов реакций плазменной струей к подложке;
- конденсация продуктов реакций на подложке с одновременным тепловым воздействием факела плазменной струи с поверхностью изделия;
- прохождение взаимодействия между адсорбированными осажденными продуктами реакций на подложке, приводящего к зарождению и росту покрытия.

Эти же этапы присутствуют и в методах физического осаждения покрытий из паровой фазы в вакууме (методы PVD). Но в отличие от них метод ФПУ позволяет реализовывать все эти стадии образования покрытия при температуре и давлении окружающей среды без применения вакуумных камер. Кроме того, износостойкие покрытия наносимые в вакууме методами PVD на подложку с температурой поверхности менее 250°C обычно имеют низкую адгезию.

Адгезия покрытий, то есть явление сцепляемости покрытий с подложкой при их контакте, характеризующее связь между ними, вызвана взаимодействием между молекулами (атомами) контактирующих тел и оценивается адгезионной прочностью, которая определяется экспериментально различными методами отрыва или разрушения покрытия [3, 4]. При отрыве или разрушении покрытия может нарушаться целостность самого покрытия, т.е. его когезия. В связи с этим различают адгезионный отрыв по границе раздела покрытие – подложка и когезионный отрыв, когда разрушение происходит по покрытию. Возможен также смешанный адгезионно-когезионный отрыв покрытия.

Адгезия покрытий обуславливается, прежде всего, различными видами взаимодействий между молекулами или атомами. Эти взаимодействия приводят к образованию межмолекулярной и химической связей. Величина адгезии зависит не только от наличия, но и от числа связей между контактирующими телами. В свою очередь, число связей определяется площадью фактического контакта между покрытием и подложкой. Величина этой площади обуславливается процессом формирования покрытий и зависит от свойств поверхности подложки и покрытия. К числу таких свойств следует отнести параметры и вид шероховатости поверхности подложки; метод нанесения покрытий; процесс заполнения впадин поверхности подложки в зависимости от температурно-временных характеристик и ряд других [5].

В настоящее время существует ряд теорий, обосновывающих адгезию покрытий:

- адсорбционная теория адгезии [6], согласно которой процесс формирования связи между покрытием и подложкой определяется адсорбцией молекул покрытия к поверхности подложки. Адсорбционные процессы имеют место в случае формирования покрытия из слоя жидкости.

- диффузионная теория [7], которая определяет величину адгезии в зависимости от природы и числа связей, приходящихся на единицу площади контакта покрытия и подложки. Для осуществления диффузионных процессов необходимо соблюдение двух условий:

термодинамического, которое сводится к взаимной растворимости покрытия и подложки и их совместимости; кинетического, которое достигается подвижностью молекул.

- микрореологическая теория (реология изучает процессы течения различных тел) [5], которая заключается в том, что в процессе формирования покрытия происходит заполнение впадин шероховатости поверхности, а также трещин и пор подложки, увеличивается площадь фактического контакта, а, следовательно, и число связей между покрытием и подложкой, что приводит к росту адгезии и адгезионной прочности. Само же адгезионное взаимодействие реализуется за счет молекулярных сил и химической связи между контактирующими поверхностями. На основании этой теории существует некоторое оптимальное время осаждения покрытия, которое соответствует времени образования покрытия в микродефектах подложки. Увеличение времени осаждения покрытия выше этого значения не оказывает существенного влияния на адгезионную прочность.

Принципиально покрытия образуются непосредственно на поверхности подложки из жидкой фазы или из слоя ранее прилипших частиц. При этом в первом случае после охлаждения жидкая фаза при определенной температуре превращается в твердую, в результате чего образуется покрытие. Во втором случае, предварительно нанесенный слой частиц уплотняется до создания однородного материала в виде покрытия путем нагрева, применением электрического поля, под действием силы трения и т.д. Нанесение частиц на поверхность может происходить в вакууме, в потоке газа, с использованием химических, электрохимических и других методов. Возможна комбинация этих двух способов образования покрытий.

Минимальная толщина покрытия при условии, когда ее когезионная прочность меньше адгезионной прочности (при приложении внешних усилий разрушение происходит по покрытию) составляет единицы микрометров. При этом предельная расчетная толщина покрытия при условии равенства равновесной адгезии и величины внутренних напряжений, которые определяют возможность самопроизвольного отслаивания, составляет 0,6 мкм [3]. Таким образом, на основании этих условий оптимальная толщина покрытия не должна превышать доли микрометров, а в некоторых случаях – единицы микрометров.

На металлических поверхностях в большинстве случаев присутствует окисная пленка, которая влияет на адгезионную прочность наносимого покрытия. При этом образование рыхлой окисной пленки обуславливает отсутствие адгезии. Исследования

[9] адгезионной прочности различных металлических пленок к стеклу выявили следующие закономерности. Адгезионная прочность пленок из благородных металлов (серебра, золота, платины), у которых отсутствует окисная пленка, а также пленок из цинка и алюминия, на поверхности которых находятся окислы ZnO и Al_2O_3 , относительно небольшая. В то же время пленки из магния с окисной пленкой MgO и железа с окисной пленкой Fe_3O_4 обладают повышенной в сотни раз адгезионной прочностью, что объясняется особенностями взаимодействия этих окислов с поверхностью стекла. При этом толщина окисной пленки на железе должна не превышать 25-30 нм, что достигается при температуре нагрева поверхности 250 °С. Более высокая температура способствует образованию более толстой и рыхлой окисной пленки, уменьшающей адгезионные свойства.

На адгезионную прочность покрытий также оказывает влияние относительная влажность воздуха [3]. Это влияние обусловлено проникновением влаги в зазор между формирующимся покрытием и подложкой в результате адсорбции и капиллярной конденсации. Основной причиной снижения адгезии покрытий при наличии влаги на поверхности подложки является расклинивающее давление тонкого слоя жидкости в зазоре между покрытием и подложкой. Поэтому принципиально важной технологической операцией при нанесении покрытий является обезвоживание поверхности или ее предварительный подогрев. Использование вакуума при нанесении покрытий, как известно, способствует удалению влаги с поверхности изделий, что в свою очередь обуславливает сближение наносимого покрытия с подложкой и увеличение адгезии [8].

Адгезионная прочность покрытий также зависит от свойств окружающей среды, в которой формируется покрытие, за счет адсорбции газов. По сравнению с воздухом в кислороде адгезионная прочность резко увеличивается, а в среде аргона снижается [3]. Кислород способствует росту адгезии за счет химического взаимодействия контактирующих тел, которое возникает в результате термоокисления, способствующего появлению полярных групп на поверхности подложки и увеличению адгезии за счет взаимодействия этих групп с покрытием. Таким образом, наличие окислов на поверхности подложки или покрытия и их толщина определяют адгезионную прочность покрытий. При этом большое значение приобретает температура предварительного подогрева поверхности подложки. Для стальной поверхности, например при нанесении пленок алюминия в вакууме, максимальная адгезия достигается при температуре 300—350 °С, для пленок титана и хрома эта температура составляет 400—450

°С, а для пленок кадмия — не выше 80 °С [9].

На основании проведенных экспериментальных исследований [10] формы зародышевых частиц, наблюдаемых в оптическом или электронном микроскопе (ограниченные микрокристаллики или микрокапельки) для вакуумных конденсированных пленок осаждаемых на нейтральную (аморфную) подложку было выявлено, что осаждаемая фаза конденсируется в одном из двух агрегатных состояний – кристаллическом или жидком. При этом жидкое состояние наблюдалось при конденсации на подложку, температура которой значительно ниже температуры плавления конденсируемого покрытия. Механизм конденсации пар – кристалл предполагает, что первые частицы конденсированной фазы, обладают кристаллическим строением, причем в процессе дальнейшего роста конденсата наблюдается только кристаллическое строение [10]. Механизм конденсации пар – жидкость состоит в том, что образование конденсированной фазы на подложке начинается с появления жидких капель, которые остаются жидкими довольно длительный промежуток времени, после чего кристаллизуются. Одним из вариантов механизмов пар – жидкость надо считать конденсацию с образованием аморфной фазы, которую следует рассматривать как переохлажденную жидкость. Авторами [10] вводится понятие критической температуры подложки, равной $1/3 T_{пл}$. При температурах подложки меньше этой критической температуры конденсация осуществляется по механизму пар – кристалл, а при температурах выше нее действует механизм пар – жидкость.

К физико-технологическим параметрам процесса конденсации покрытий в вакууме относятся: температура испарения, температура подложки, скорость конденсации, угол падения парового потока (молекулярного пучка) на подложку, физические и физико-химические характеристики подложки, физическая природа испаряемого материала, степень вакуума.

На закономерность роста аморфных фаз в вакууме существенное влияние оказывает скорость конденсации [10]. При этом при скоростях 30-200 Å/мин рост аморфной пленки проходит следующие стадии: образование аморфных зародышей, дальнейшее зародышеобразование с одновременным слиянием соприкасающихся зародышей, рост частиц и заполнение каналов между ними без образования новых зародышей. Когда аморфный конденсат покрывает подложку почти сплошной пленкой, начинается его затвердевание. При скорости конденсации 700 Å/мин происходит полная коалесценция (соприкосновение, слияние и вытеснение межзеренной границы) аморфных частиц. При

скоростях 1 Å/мин наблюдается рост хлопьевидных конгломератов, состоящих из отдельных гранул после их коагуляции (соприкасающиеся друг с другом частицы механически объединяются в конгломерат без полного слияния). При этом внутри конгломератов остаются пустоты.

При исследовании выращивания эпитаксиальных пленок на монокристалльных подложках выявлено, что зародышевые частицы образуются преимущественно на дефектных участках кристаллических граней [10].

При нанесении покрытий Au, Ag, Zn на кристаллы поваренной соли также наблюдается преимущественное зародышеобразование у царапин и вдоль трещин раскалывания NaCl [11]. Это объясняется тем, что микрополости являются более вероятным местом зародышеобразования, чем плоская поверхность, поскольку свободная энергия образования ядра в микрополости меньше, чем на плоской поверхности.

В большинстве случаев покрытия при их конденсационном нанесении образуются в результате затвердевания слоя жидкости на поверхности подложки [3, 12]. Слой жидкости при этом получается при растекании и слиянии капель с последующим образованием сплошной жидкой пленки. Растеканию предшествует смачивание жидкими каплями материала покрытия поверхности подложки. Таким образом, формирование покрытия проходит три стадии: смачивание и растекание жидкости; образование площади контакта между двумя фазами; возникновение адгезионной связи.

Растекание жидкого материала покрытия способствует лишь увеличению площади фактического контакта. Только в этом смысле следует рассматривать прямую связь между коэффициентом растекания и адгезионной прочностью. Растекание зависит от времени, прошедшего после контакта капли с поверхностью, размера капли, вязкости жидкости и ее поверхностного натяжения. Таким образом, условием достаточной адгезионной прочности является смачивание поверхности подложки. С уменьшением краевого угла, т.е. с ростом смачивания, адгезионная прочность усиливается. Это объясняется увеличением площади фактического контакта на хорошо смачиваемых поверхностях. Растекание и смачивание создают необходимые условия для адгезии: заполнение трещин, увеличение площади контакта и т.д., что приводит к росту числа связей и адгезии в целом. Смачивание является необходимым, но не достаточным условием формирования адгезионного взаимодействия покрытий.

На смачивание поверхности подложки оказывает влияние шероховатость этой поверхности [3]. Обычно смачивание

шероховатых поверхностей сопоставляют со смачиванием гладких поверхностей. Гидрофильные шероховатые поверхности смачиваются лучше, чем гидрофильные гладкие поверхности. Наоборот, смачивание гидрофобных шероховатых поверхностей ухудшается по сравнению со смачиванием гидрофобных гладких поверхностей.

На рис.1 показан контакт капли жидкости с твердой подложкой.

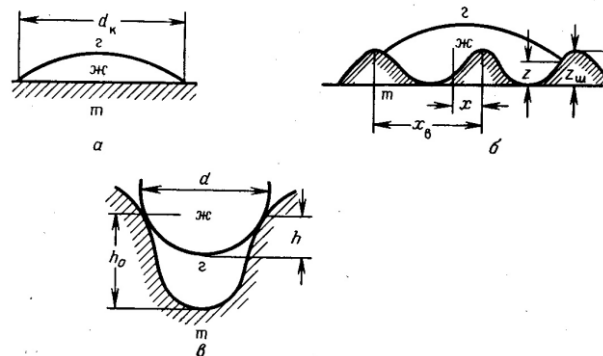


Рис. 1. Контакт капли жидкости с гладкой (а) и шероховатой (б) поверхностями; смачивание впадин шероховатой поверхности (в)

На границе раздела покрытия и подложки могут происходить физико-химические процессы, которые влияют на величину адгезионной прочности. К числу таких процессов относятся химическое взаимодействие контактирующих тел, адсорбция молекул на границе раздела фаз, диффузия молекул одного из контактирующих тел в объем другого. Физико-химические процессы инициируются повышением температуры и зависят от времени контакта покрытия с поверхностью подложки.

Фактически адгезия за счет молекулярных сил формируется в граничном слое, состоящем, как правило, не более чем из двух слоев молекул и имеющем толщину до 1 нм. Граничный слой определяет не только величину адгезионного взаимодействия, но и тип отрыва – когезионный или адгезионный. Граничный слой может быть «слабым», т.е. уменьшать адгезионную прочность, и «сильным», т.е. усиливать адгезионную прочность. Граничный слой сам по себе может иметь сложную многослойную структуру. В центре этой структуры будет образовываться собственно граничный слой, а по периферии его образуются промежуточные структуры, которые характеризуют некоторый переход. Таким образом, граничный слой формирует адгезионное взаимодействие за счет межмолекулярных и химических связей и в то же время он сам формируется в процессе контакта покрытия с подложкой. Граничные слои могут возникнуть в результате окислительных процессов и адсорбции. При образовании покрытий из жидкости

смачивание способствует формированию площади фактического контакта и может привести к ликвидации пустот между покрытием и подложкой, т.е. выполняет роль, которая присуща сильным граничным слоям. Подобную роль может выполнять и диффузия. В результате взаимного проникновения молекул покрытия и подложки создаются условия для усиления адгезионной прочности. Наличие слабых граничных слоев предполагает уменьшение адгезионной прочности по сравнению с когезионной. Иными словами, будет предпочтителен адгезионный отрыв по сравнению с когезионным. Напротив, сильные граничные слои способствуют росту адгезионной прочности, что может быть причиной когезионного типа отрыва.

Изменение поверхностных свойств твердых тел до возникновения адгезионного взаимодействия характеризуется модификацией поверхности. Объективным показателем, характеризующим модификацию поверхности, является краевой угол смачивания. Например, в результате воздействия кремнеорганических жидкостей на поверхности подложки образуется тонкий слой, наружная поверхность которого состоит из углеводородных радикалов. Наличие этого слоя обуславливает гидрофобизацию поверхности [13].

При ФПУ осуществляется перевод жидких препаратов в парообразное состояние и их перенос в плазму дугового разряда. Образующиеся продукты плазмохимических реакций адсорбируются на поверхности подложки, затем конденсируются и образуют прочно сцепленную пленку покрытия. Процессы конденсации и адсорбции, предшествующие адгезии, непосредственно влияют на величину адгезионной прочности. Для усиления адгезии покрытия и интенсификации процесса адсорбции осуществляется предварительный подогрев подложки до 60-80 °С.

Субмикрорельеф рабочих поверхностей образцов (рис. 2), исследованный на просвечивающем электронном микроскопе ЭММА-2 методом углеродно-серебряных реплик, показал высокооднородную характерную шероховатость, присущую поверхностям после ФПУ (в то время как субмикрорельеф поверхностей до ФПУ имеет явно выраженные многообразные следы – риски от предшествующей абразивной обработки). Изменение топографии поверхности после ФПУ является подтверждением того, что покрытие осаждается на микродефектах поверхности, залечивая тем самым дефектные зоны, образованные от предшествующей шлифовальной операции.

Можно предположить, что адгезия покрытия основана, в основном, на образовании химической связи с граничным слоем

поверхности подложки, который в случае нанесения покрытия на инструментальные материалы состоит из оксидов железа. Наличие тонкой пленки оксида железа, имеющейся на поверхности и дополнительно образуемой при предварительном подогреве до температуры 60-80 °С способствует повышенной адгезии наносимого покрытия. Это связано с прохождением химических реакций взаимодействия оксидов кремния и оксидов железа.

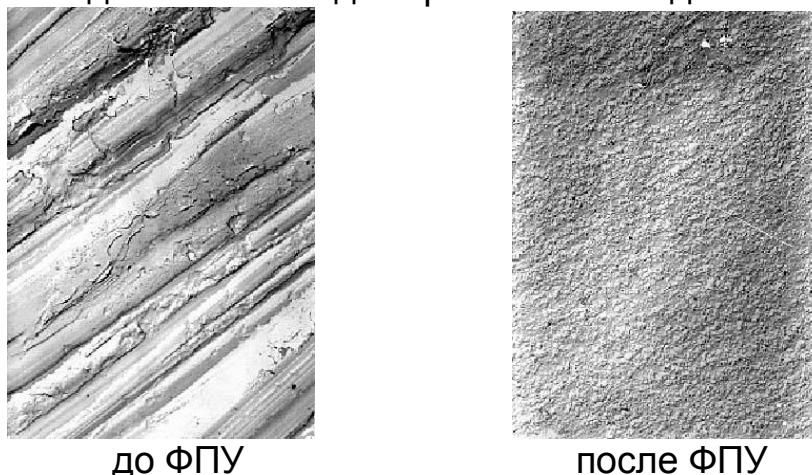


Рис. 2. Микрорельеф поверхности до и после ФПУ (x5000)

На этом основании можно утверждать, что адгезия наиболее часто используемого покрытия для упрочнения инструмента – нитрида титана к инструментальным сталям, имеющим оксидную пленку, должна быть значительно меньше. Кроме того, при ионно-плазменном напылении износостойких покрытий наоборот стремятся снять оксидную пленку с поверхности инструмента, для чего используют ионное травление в технологическом процессе.

Сравнительные характеристики адгезионных свойств покрытий нитрида титана, наносимых на оптимальном режиме на установке ННВ-6,6 И1 и покрытий, наносимых методом ФПУ, исследовались склерометрическим методом (методом царапания). В качестве основы использовалась термообработанная инструментальная сталь Р6М5. В качестве индентора использовался алмазный конус Роквелла с углом при вершине 120°, передвигаемый по поверхности покрытий со скоростью 3 см/мин. Вертикальная нагрузка на индентор увеличивалась до тех пор, пока не достигалась ее критическая величина, при которой покрытие полностью отделялось от подложки. Данную критическую нагрузку определяли, исследуя полученные царапины под металлографическим микроскопом. В результате данных исследований выявлено, что критическая нагрузка, при которой появлялись первые сколы и отслоение покрытия из нитрида титана, составляла 35 Н, а для покрытий, нанесенных методом ФПУ – 65 Н.

В связи с рентгеноаморфностью покрытия можно считать, что механизм образования покрытия идет по схеме пар – жидкость.

Изменение характеристик шероховатости поверхности после нанесения покрытия на основании снятых профилограмм и параметров опорной поверхности является подтверждением микрореологической теории, обосновывающей адгезию наносимого покрытия (рис.3 -14).

Значения параметров поверхности по профилограммам и кривой опорной поверхности с разной исходной шероховатостью до и после ФПУ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметров поверхности по профилограммам и опорной поверхности с разной исходной шероховатостью до и после ФПУ

Исследуемая поверхность	R_a	R_z	R_q	R_{max}	S	S_m	R_{pk}	R_k	R_{vk}	$R_{pk}+R_k$	
1	до ФПУ	0,08	0,54	0,10	0,69	18,12	35,00	0,35	0,22	0,12	0,57
	после ФПУ	0,07	0,39	0,08	0,44	17,50	31,54	0,10	0,20	0,14	0,30
2	до ФПУ	0,43	2,82	0,55	4,17	21,84	44,82	2,09	1,25	0,83	3,34
	после ФПУ	0,38	2,37	0,48	2,85	22,03	53,23	0,71	1,00	1,14	1,71
3	до ФПУ	0,72	3,89	0,86	5,07	18,12	116,14	0,89	2,66	1,52	3,55
	после ФПУ	0,31	2,44	0,43	3,47	17,50	35,99	0,69	0,69	2,08	1,39

Анализ параметров шероховатости по ГОСТ 2789 показывает, что после нанесения покрытия высотные и шаговые параметры изменяются следующим образом:

- среднее арифметическое отклонение профиля R_a с минимальным значением практически не изменяется, по мере увеличения исходного значения данный параметр уменьшается более, чем в 2 раза
- высота неровностей профиля по десяти точкам R_z уменьшается в среднем в 1,4 раза
- среднее квадратическое отклонение профиля R_q уменьшается в среднем в 1,5 раза
- наибольшая высота неровностей профиля R_{max} уменьшается в среднем в 1,5 раза
- средний шаг местных выступов профиля S практически не изменяется
- средний шаг неровностей профиля S_m для исходной шероховатости поверхности практически не изменяется, а с увеличением исходной шероховатости уменьшается более, чем в 3 раза (происходит заполнение покрытием крупных впадин шероховатости).

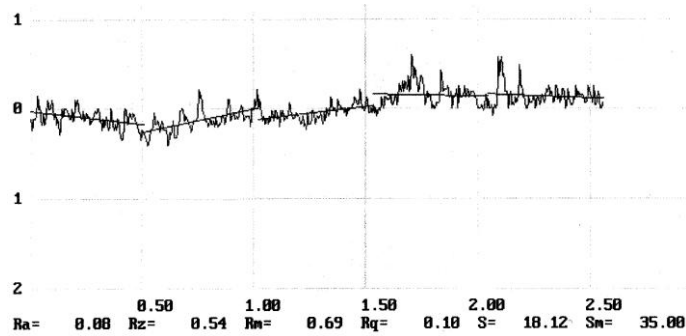


Рис. 3. Профилограмма поверхности и параметры шероховатости по ГОСТ 2789 до ФПУ с исходным $R_a 0,08$

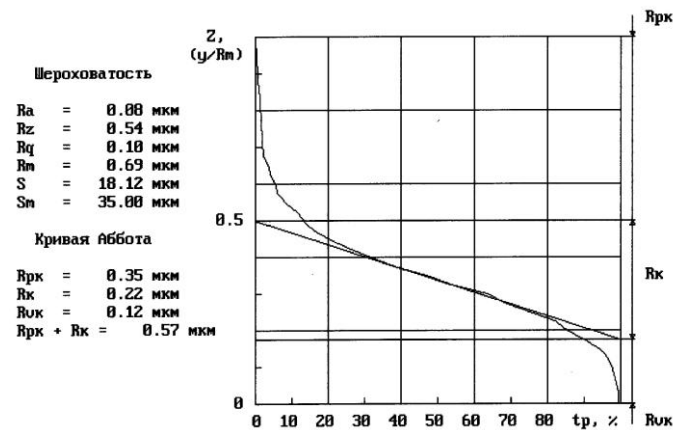


Рис.4. Опорная поверхность профиля и параметры шероховатости по DIN 4776 до ФПУ с исходным $R_a 0,08$

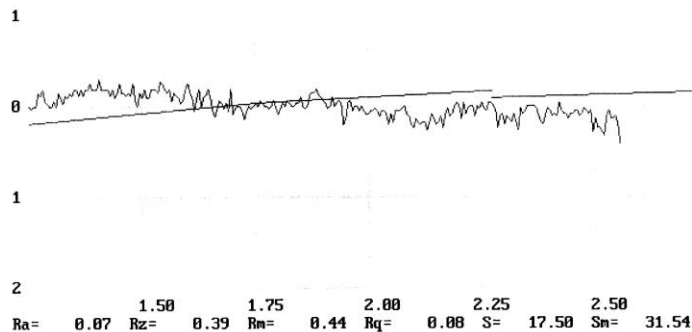


Рис. 5. Профилограмма поверхности и параметры шероховатости по ГОСТ 2789 после ФПУ с исходным $R_a 0,08$

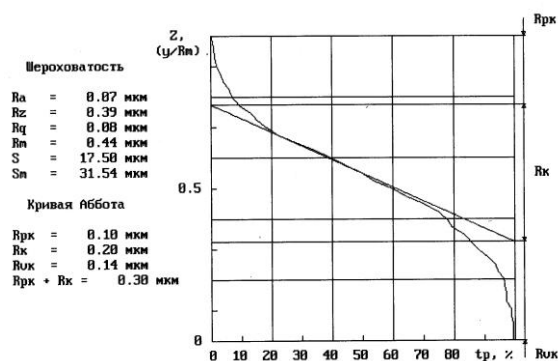


Рис. 6. Опорная поверхность профиля и параметры шероховатости по DIN 4776 после ФПУ с исходным $R_a 0,08$

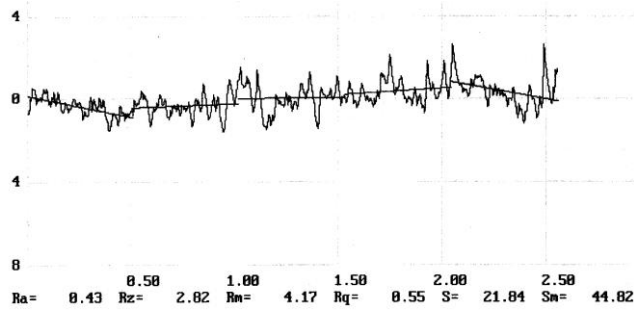


Рис. 7. Профилограмма поверхности и параметры шероховатости по ГОСТ 2789 до ФПУ с исходным $R_a 0,43$

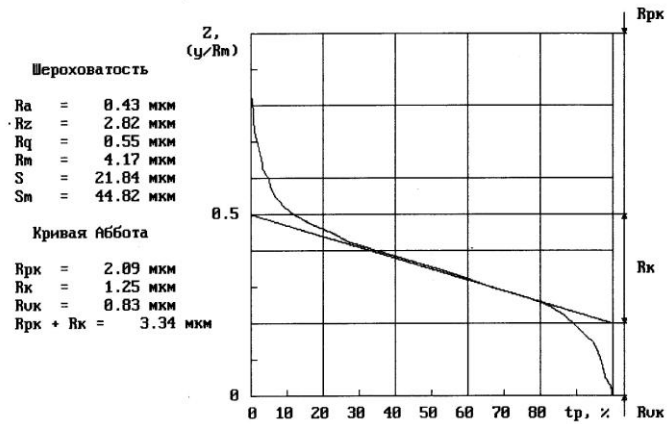


Рис. 8. Опорная поверхность профиля и параметры шероховатости по DIN 4776 до ФПУ с исходным $R_a 0,43$

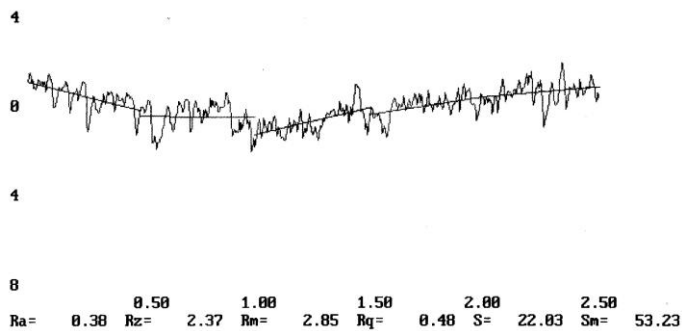


Рис. 9. Профилограмма поверхности и параметры шероховатости по ГОСТ 2789 после ФПУ с исходным $R_a 0,43$

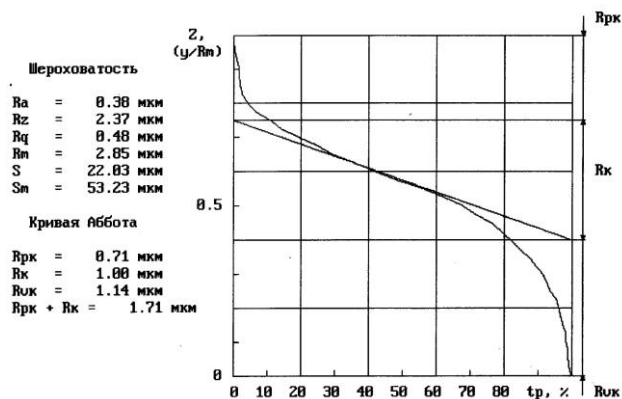


Рис. 10. Опорная поверхность профиля и параметры шероховатости по DIN 4776 после ФПУ с исходным $R_a 0,43$

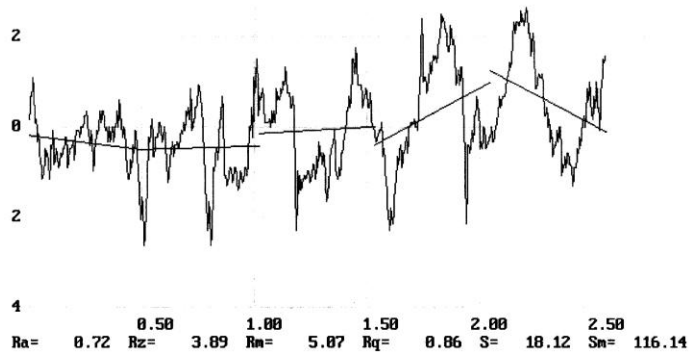


Рис. 11. Профилограмма поверхности и параметры шероховатости по ГОСТ 2789 до ФПУ с исходным $R_a 0,72$

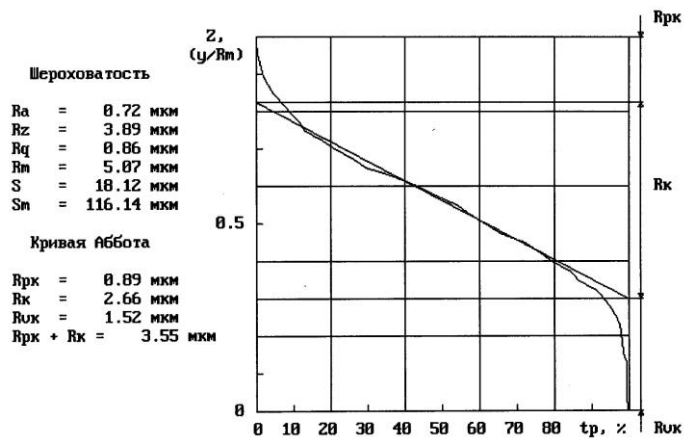


Рис. 12. Опорная поверхность профиля и параметры шероховатости по DIN 4776 до ФПУ с исходным $R_a 0,72$

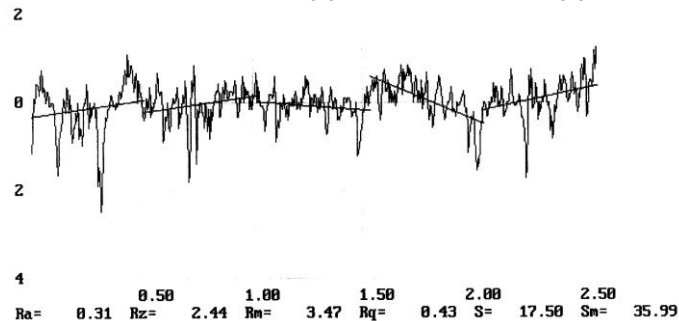


Рис. 13. Профилограмма поверхности и параметры шероховатости по ГОСТ 2789 после ФПУ с исходным $R_a 0,72$

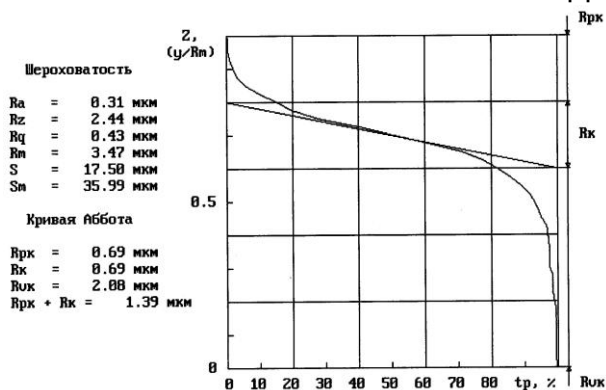


Рис. 14. Опорная поверхность профиля и параметры шероховатости по DIN 4776 после ФПУ с исходным $R_a 0,72$

Анализ параметров шероховатости по DIN 4776 показывает, что после нанесения покрытия параметры изменяются следующим образом:

- параметр R_{pk} , характеризующий высоту выступов быстро изнашивающихся в первый период эксплуатации уменьшается в 3 раза (для минимальной исходной шероховатости) и практически мало изменяется с увеличением исходной шероховатости (начиная с R_a 0,72 мкм)
- параметр R_k , характеризующий основу профиля, которая длительное время находится в работе и является несущей площадью по мере срабатывания наружных слоев, уменьшается для минимальной исходной шероховатости незначительно, а с увеличением исходной шероховатости уменьшается более, чем в 3 раза
- параметр R_{vk} , характеризующий глубину впадин профиля и соответственно смазывающую способность увеличивается в 1,3 раза
- сумма параметров $R_{pk} + R_k$, характеризующая изнашиваемость рабочих поверхностей, уменьшается примерно в 2 раза

С целью определения влияния температуры предварительного и сопутствующего подогрева изделия и времени нанесения покрытия на адгезионные свойства покрытия, наносимого в процессе ФПУ, были произведены следующие исследования. При этом температура поверхности изделия варьировалась от комнатной до 220°C, а время нанесения покрытия – от 2,7 до 135 секунд.

Для решения поставленной задачи тонкопленочное покрытие наносилось на образцы из инструментальных сталей У8, Х12М и Р6М5, прошедших механическую и термическую обработку (HRC 58-62), а также операции шлифования и полирования (рис. 15).

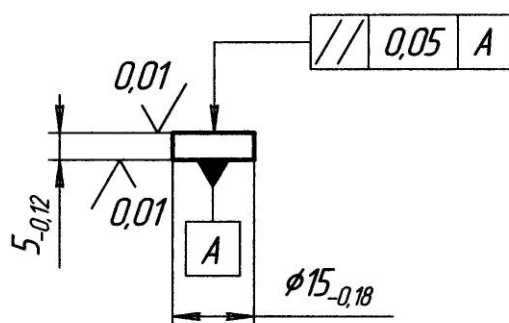


Рис. 15. Образец для исследования, изготавливаемый из сталей У8, Х12М и Р6М5

В процессе нанесения покрытия параметры ФПУ поддерживались постоянными: ток 100 А, расход плазмообразующего газа 2,2 л/мин, расход транспортирующего газа

1 л/мин, расход защитного газа 1,2 л/мин, расстояние сопло-изделие 18 мм.

В табл. 2 приведены маркировка, температуры предварительного и сопутствующего подогрева, а также длительность нанесения покрытия (время экспозиции) на образцы, установленные в специальной вращающейся оснастке.

Таблица 2. Параметры времени и температуры подогрева образцов

Маркировка образцов	Температура предварительного и сопутствующего подогрева образцов, °С	Поз. №1	Поз. №2	Поз. №3	Поз. №4	Поз. №5
		Время экспозиции образца, сек				
У1, У2, У3, У4, У5 (материал У8)	20-30	2,7	5,4	8,1	10,8	13,5
У6, У7, У8, У9, У10 (материал У8)	60-100	2,7	8,1	13,5	21,6	32,4
Х1, Х2, Х3, Х4, Х5 (материал Х12М)	180-200	13,5	21,6	32,4	48,6	67,5
Р1, Р2, Р3, Р4, Р5 (материал Р6М5)	180-200	32,4	48,6	67,5	94,5	135

Оценка адгезионных свойств производилась путем исследования отпечатка полученного с помощью прибора типа 2140 ТР для измерения твердости по методу Роквелла (ГОСТ 9013) при вдавливании в композицию покрытие-основа алмазного конуса с углом при вершине 120° (радиус закругления 0,2 мм) и общей нагрузке 1500 Н. При этом в основе вокруг отпечатка индентора происходит локальная упруго-пластическая деформация, которая вызывает разрушение покрытия. Предполагается, что между размерами и внешним видом зоны упруго-пластической деформации и силами сцепления покрытия существует корреляционная связь, на основании которой можно судить об адгезионной прочности покрытия. Сравнительная качественная характеристика адгезионной прочности покрытия нанесенного при разных режимах ФПУ определялась по трем признакам: наличию отслаивания покрытия и сколов; площади вспучивания; характеру

зоны вспучивания (равномерности, видом рельефа). Данный способ уже применялся для качественной оценки адгезионных свойств покрытия к основе с целью определения оптимального режима при нанесении тонкопленочного покрытия нитрида титана методом ионно-плазменного напыления [8].

На рис. 16 представлены фотографии отдельных исследуемых отпечатков при измерении твердости сделанных на микроскопе Micromet при увеличении $\times 200$ с помощью цифровой фотокамеры Nikon в белом и монохроматическом свете. Отпечаток состоит из внутреннего круга, образованного заглуплением алмазного конуса в основу материала и наружного кольца с измененной поверхностью материала и ограниченного окуляром микроскопа. Твердость образцов из стали У8 и Х12М соответствовала HRC 57-59, образцов из стали Р6М5 – HRC 62-64. Диаметр отпечатка на образцах из стали У8 и Х12М составлял 0,5 мм, для стали Р6М5 – 0,45 мм.

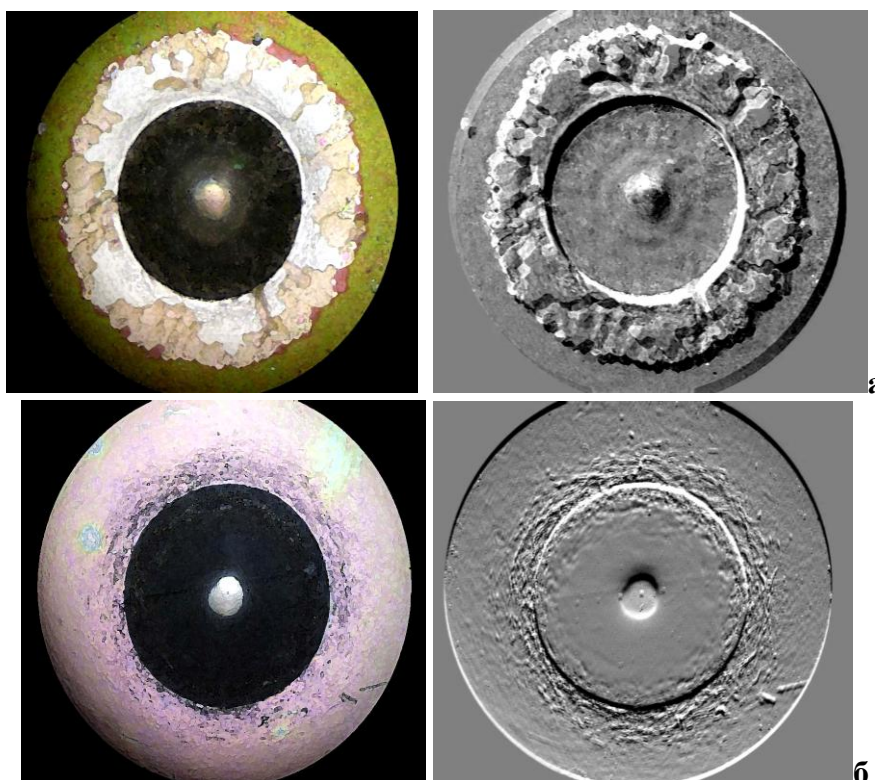


Рис.16. Фотографии отпечатков в белом и монохроматическом свете: а – сталь Р6М5; б – сталь У8

Из анализа всех фотографий образцов, изготовленными в соответствии с данными табл. 2, можно сделать следующие выводы:

1. На исследуемых образцах практически отсутствует отслаивание покрытий, о чем говорит ровная без сколов зона от вдавливания

алмазного конуса. По границе вдавливания индентора имеет место адгезионное разрушение.

2. Визуально область упруго-пластической деформации характеризуется изменением внешнего вида наружной зоны и внутренней зоны, образованной при трении алмазного индентора о покрытие, появлением сетки трещин и вздутием целых объемов покрытия. Выявлено, что на вид зоны упруго-пластической деформации влияет материал подложки (ее твердость, распределение карбидной фазы). Чем выше твердость основы (сталь Р6М5), тем больше область упруго-пластической деформации.
3. Для покрытий нанесенных на сталь У8 при температуре 20-30°C и при предварительном и сопутствующем подогреве 60-100°C с одинаковым временем осаждения имеет место практически равная зона упруго-пластических деформаций (рис. 16 образцы У3 и У7, У5 и У8). Покрытия нанесенные за это же время на стали Х12М (образец Х1) при предварительном и сопутствующем подогреве 180-200°C по величине зоны упруго-пластической деформации также имеют мало отличий. Таким образом, предварительный и сопутствующий подогрев практически не влияет на адгезионные свойства покрытий при ФПУ.
4. Увеличение длительности осаждения покрытия в пределах конкретного технологического режима и заданной температуры предварительного и сопутствующего подогрева приводят к увеличению зоны упруго-пластической деформации. Так для образцов Х1 и Х5 (рис. 17) площадь вспучивания возрастает на 10%, а для образцов Р1 и Р5 (рис. 18) – на 12%. При этом характер области упруго - пластической деформации меняется от образования сетки трещин до вздутия целых объемов покрытия для стали Х12М. Качественно лучшие адгезионные свойства соответствуют минимальным толщинам покрытия при образовании зон с мелкими трещинами.
5. При сравнении внутренних зон упруго-пластической деформации различных материалов можно заметить, что с увеличением времени осаждения внутренняя зона имеет следы деформации только на стали У8, а на стали Х12М и Р6М5 разрушения внутренней зоны практически нет, что может быть связано с различными механическими и физическими свойствами сопряженных материалов (алмазного индентора и конкретной стали).
6. Из анализа фотографий можно сделать вывод, что длительность осаждения и соответственно толщина покрытия влияют на адгезию покрытия. Лучшие адгезионные свойства при

вдавливании алмазного индентора в композицию покрытие-основа характеризуются образованием только сетки трещин на наружном кольце и минимальным характером изменений внутренней зоны, образованной вдавливанием алмазного конуса (например, фотография образца ХЗ на рис. 17). На образце У1 из стали У8 (рис. 16) покрытие имеет минимальную толщину, при этом видна структура металла. Наиболее оптимальной адгезионной прочностью отвечают также образцы У7 и У8 изготовленные из стали У8 (рис.16). С учетом повышенной толщины покрытия (большей длительностью осаждения) образцы из стали Р6М5 (рис.18) характеризуются образованием отслоений целого объема покрытий. Таким образом, на основании анализа исследуемых фотографий можно определить оптимальную длительность процесса ФПУ и, соответственно, оптимальную толщину покрытия (например, для стали У8 оптимальное время ФПУ составляет 8-14 с).

Литература

1. Соснин Н.А., Тополянский П.А., Вичик Б.Л. Плазменные покрытия (технология и оборудование). СПб, 1992, 28 с.
2. Соснин Н.А., Тополянский П.А., Ермаков С.А. Повышение стойкости деталей машин и инструмента методом плазменно-дугового упрочнения // Станки и инструмент. 1990, №11. С.38-39.
3. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М., Химия, 1977, 352 с.
4. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. М., Химия, 1976, 430 с.
5. Гуль В.Е., Вахрушина Л.А., Дворецкая Н.М. Высокомолекулярные соединения, 1976, т. А18, №1, с. 122-126
6. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М., Химия, 1974, 391 с.
7. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М. Ростехиздат, 1960, 244 с.
8. Тополянский П.А. Исследование ионно-плазменных износостойких покрытий на инструментальных сталях. Металлообработка. 2004, №1 (19), с. 24-30
9. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н. Защитные вакуумные покрытия на стали. М.Машиностроение, 1971, 280 с.
10. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М. «Наука», 1972, 320 с.
11. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М., Металлургия, 1966, 196 с.
12. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М., Химия, 1974, 413 с.
13. Пащенко А.А. Кремнийорганические покрытия холодного отверждения. «Вища школа», 1972, 80 с.