

# КОМПЛЕКСНЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БЕСПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОВЫШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

<sup>1</sup>КАШАПОВ Н.Ф., <sup>1</sup>ШАРИФУЛЛИН С.Н., <sup>2</sup>ТОПОЛЯНСКИЙ П.А.,

<sup>1</sup>ФАЙРУШИН И.И., <sup>1</sup>ЛУЧКИН А.Г.

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Казань, <sup>2</sup>НПФ «ПЛАЗМАЦЕНТР», Санкт-Петербург, Россия

В статье рассматриваются вопросы получения многофункциональных малопористых покрытий с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами за счет комплексных плазменных технологий. Эти технологии предлагается разработать с применением низкотемпературной плазмы высокочастотного магнетронного разряда, дугового разряда атмосферного давления, высокочастотного индукционного разряда низкого давления и трибоплазмы в узле трения с присутствием трибопрепарата. Синтез многофункциональных беспористых покрытий основан на плазмохимических процессах. Повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами беспористых покрытий являются низкий коэффициент трения, высокая твердость, прочность, износостойкость, коррозионная, абразивная и эрозионная стойкость, усталостная прочность.

Ключевые слова: плазменная технология, низкотемпературная плазма, плазмохимия, многофункциональные малопористые покрытия, повышенные свойства

This article deals with the production of multifunctional nonporous coating with high mechanical and performance characteristics due to the complex plasma technologies. These technologies are encouraged to develop with the use of low-temperature plasma frequency magnetron discharge, arc discharge at atmospheric pressure, high-frequency induction discharge of low pressure plasma and friction triboplasma node with the presence tribo preparation. Synthesis of multifunctional nonporous surfaces based on plasma-chemical processes. Rise mechanical and performance properties of multifunctional coatings are nonporous low coefficient of friction, high hardness, strength, wear resistance, corrosion resistance, erosion resistance, abrasion resistance, fatigue strength.

Key words: plasma technology, low-temperature plasma, plasma chemistry, multifunctional nonporous coatings, enhanced features

К поверхностям ответственных технических изделий и устройств предъявляются повышенные требования по физико-механическим и эксплуатационным свойствам - низкому коэффициенту трения, высокой твердости, прочности, износостойкости, коррозионной стойкости, эрозионной стойкости, абразивной стойкости, усталостной прочности, теплостойкости, теплопроводности, жаростойкости и хладостойкости. Традиционные технологии изготовления самих изделий не позволяют обеспечить таких свойств поверхностей. Решение этой проблемы возможно путем создания на поверхностях изделий функциональных покрытий, нанесение которых возможно за счет высоких технологий с применением низкотемпературной газоразрядной плазмы. Реализацию такой задачи на мировом уровне невозможно осуществить только за счет единственной плазменной технологии. Поэтому, в зависимости от конкретного функционального покрытия должны быть использованы различные виды плазмы или их комбинации в условиях различной среды и давлений, а разработанные технологии должны обладать комплексностью.

На сегодняшний день имеется большое количество литературы, как отечественной, так и зарубежной, по исследованию физики и применению

низкотемпературной газоразрядной плазмы. Однако этих исследования не связаны с конкретными технологическими задачами. Они носят в большинстве случаев общий характер, относящийся к исследованию физики и свойств низкотемпературной газоразрядной плазмы или к возможностям плазмы для решения тех или иных видов технических задач. На сегодня практически отсутствуют производственные технологии для реализации конкретной технической задачи рассматриваемого направления.

В данной работе предлагается получение многофункциональных малопористых покрытий с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами на основе плазмохимических процессов с применением низкотемпературной плазмы высокочастотного магнетронного разряда, дугового разряда атмосферного давления, высокочастотного индукционного разряда низкого давления и трибоплазмы в узле трения с присутствием трибопрепарата.

Многофункциональные малопористые покрытия, обладающие низким коэффициентом трения и другими повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, на сегодня востребованы во всем мире. Уникальность данных покрытий заключается в высокой объемной доле границ раздела фаз и их прочности, отсутствии дислокаций внутри кристаллитов, возможности изменения соотношения объемных долей кристаллической и аморфной фаз, взаимной растворимости металлических и неметаллических компонентов. В последнее десятилетие, в связи с требованиями повышения долговечности и надежности узлов трения машин и механизмов, уделяется повышенное внимание к трибологическим свойствам таких покрытий, и особенно их низкому коэффициенту трения и высокой износостойкости.

Синтез или получение всевозможных покрытий, обладающих такими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, как низкий коэффициент трения, высокая твердость, прочность, износостойкость, коррозионная стойкость, теплостойкость, теплопроводность, жаростойкость и хладостойкость, всегда были проблемой во всем мире. При ее решении в основном используют, так называемые, концентрированные потоки энергии. К ним относят газовое пламя ( $10^2 - 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>), низкотемпературную плазменную струю ( $10^4 - 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>), ионные пучки (св.  $10^4$  Вт/см<sup>2</sup>), электрическую дугу ( $10^5 - 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>), электронный луч ( $10^7 - 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>), лазерный луч ( $10^6 - 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>), электрическую искру ( $10^8 - 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>) и др. Источниками концентрированных потоков энергии обычно бывают лазеры, плазмотроны, электронно-лучевые установки. Среди них наиболее распространенными источниками являются плазмотроны с низкотемпературной плазмой газового разряда.

В технике низкотемпературная плазма газового разряда больше находит применение при атмосферном и низких давлениях. Разряд низкого давления отличается от разряда атмосферного давления резким скачком средней кинетической энергии заряженных частиц в сторону увеличения, и особенно энергией электронов. При продувании газового разряда плазмообразующим газом получаем плазменную струю, средняя температура которой может быть всего несколько сот градусов по Цельсию, а у электронов – несколько десятков тысяч. В зависимости от способа получения разряда плазму различают как плазму дугового, искрового, коронного, тлеющего, СВЧ и ВЧ разряда. Соответственно называются и устройства для получения разрядов. При этом в зависимости от функционального назначения покрытия производится выбор схемы напыления, испаряемого материала, плазмообразующего газа и т. д.

Разряд может быть стационарным или в потоке газа. Технологический процесс может происходить при атмосферном давлении и пониженных давлениях порядка  $1-10^{-3}$  Па. Плазмообразующими газами могут быть любые газы, как инертные, так и агрессивные, или их смеси:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ , Ar, He, воздух, окись азота, пары органических соединений: бензола, метана, аммиака и др.

Широкий спектр энергетических, тепловых и газодинамических характеристик низкотемпературной плазмы газового разряда позволяет ее применить в различных технологиях. Это – технологии нагрева, резки, сварки, наплавки, напыления различных металлических, неметаллических и диэлектрических покрытий, нанесения тонких пленок, всевозможных плазмохимических реакций с получением продуктов с необычными свойствами, воздействия на поверхности с целью их очистки от загрязнений, полировки, упрочнения, изменения структуры. Тепловую мощность плазменной струи можно изменять от десятков ватт до десятков мегаватт, температуру - от нескольких сот градусов до  $50\ 000^{\circ}C$ , плазменный поток может иметь сверхзвуковые скорости, эффективный к.п.д. нагрева может достигать до 90%, ресурс непрерывной работы – до 1000 часов. Поэтому использование низкотемпературной плазмы в технических целях позволяет создавать технологические процессы для направленного изменения структуры, физических и механических свойств материалов и изделий, используемых в различных отраслях машиностроения, в частности, в авиастроении, судостроении, ракетной и космической технике, различных видах вооружения.

Плазменным методом можно получить тонкие пленки на различных поверхностях из различных металлических, неметаллических и диэлектрических материалов путем их испарения в разряде и транспортировки продуктов испарения на поверхность подложки, осаждением из парогазовой фазы, конденсации частиц плазмохимической реакции и т.д. толщиной от долей до нескольких десятков микрометров.

Особенностями полученных покрытий являются их принципиальное отличие от покрытий, полученных традиционными способами. Плазменные покрытия сочетают в себе одновременно однородность структуры, а при необходимости и пористость, высокую прочность сцепления (адгезию) с основой, повышенную твердость, высокую износостойкость, требуемый химический состав и т.д. Такие покрытия возможны и потому, что формирование покрытия происходит при осаждении частиц на подложку в атомарном и молекулярном состоянии. При этом может быть совмещение операций испарения материала, ионизации и возбуждения атомов, формирования направленного потока частиц и транспортировки их на поверхность, подогрева подложки, очистки и полировки ее поверхности. Кроме того, эти покрытия, обладая необычными свойствами и придавая поверхности детали особые качества, не изменяют геометрических размеров деталей, так как их максимальная толщина не превышает нескольких микрометров. В технологии формирования модифицированного слоя на поверхностях деталей операция «Плазменное нанесение тонких пленок» обычно является конечной операцией, поэтому ее иногда называют «Финишной операцией».

Приведем некоторые результаты исследований по получению многофункциональных малопористых покрытий, обладающих повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

На рис. 1 и 2 приведены некоторые характеристики упрочняющего теплоотражающего покрытия, полученного магнетронным испарением [1].

Разработанное покрытие обеспечивает высокий до 99 % коэффициент пропускания света в видимой области спектра и высокий до 85 % коэффициент отражения в инфракрасной области спектра, что позволяет широко использовать предлагаемое низкоэмиссионное покрытие для защиты пластиковых экранов от повышенной температуры. Низкоэмиссионное покрытие обладает высокой механической и эксплуатационной устойчивостью.

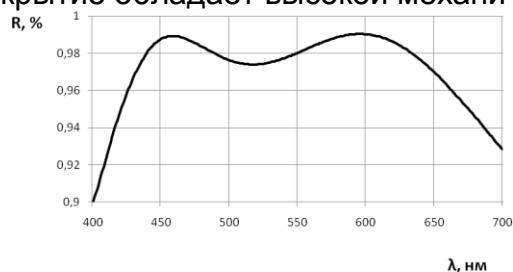


Рис. 1. Спектральный коэффициент пропускания упрочняющего теплосберегающего покрытия на пластике, полученного магнетронным распылением

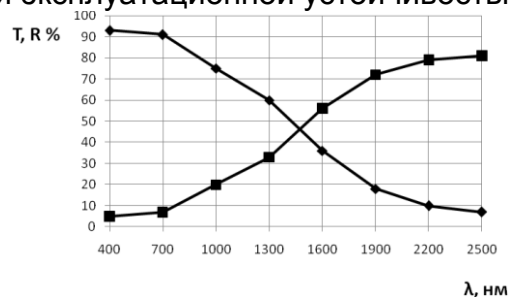


Рис. 2. Спектры пропускания (-♦-) и отражения (-■-) теплосберегающего покрытия на пластике, полученного магнетронным распылением

Каждый из рассматриваемых в статье разрядов для применения имеют свои особенности, преимущества и ограничения. Например, дуговой разряд атмосферного давления при финишном плазменном упрочнении имеет следующие достоинства: осуществление процесса без использования камер и вакуума; минимальный нагрев изделий, не превышающий 120°C; улучшение параметров шероховатости поверхностей с покрытием; возможность нанесения покрытия локально, в труднодоступных зонах и на изделиях любых габаритов; использование малогабаритного, мобильного и экономичного оборудования.

Однако при финишном плазменном упрочнении дуговой разряд атмосферного давления имеет ограничение по толщине получаемого покрытия. Покрытие при толщинах более 2 мкм изменяет параметр шероховатости поверхности.

Некоторые результаты по финишному плазменному упрочнению [2]. В табл. 1 приведены параметры трибологических испытаний материала основы, покрытий нанесенных с использованием PVD процесса и покрытий при финишном плазменном упрочнении. Отметим, что различные значения коэффициентов трения одного и того же покрытия из-за разных физико-механических свойств исходного материала и состояния его поверхности.

Покрытия при финишном плазменном упрочнении обладают высокой микротвердостью. Их микротвердость может достигать значения более 20 ГПа. Максимальная микротвердость покрытия на основе оксикарбонитрида кремния Si-O-C-N достигает порядка 34 ГПа. Укажем, что твердость абразивных частиц не выше 11 ГПа. К сведению: микротвердость стальных поверхностей после их закалки достигает всего до 5 ГПа, после азотирования – до 8 ГПа, после хромирования – до 11 ГПа.

Дуговой разряд атмосферного давления, обычно больших мощностей, используется и при напылении порошковых керамических и металлических материалов [3]. При этом возможно получение композиционных, износостойких, антикоррозионных, эрозионностойких, абразивостойких, теплозащитных, жаростойких и электроизоляционных покрытий. Пористость покрытий, получаемых с применением узла ввода порошковых материалов с газодинамической фокусировкой, составляет порядка 5% [3]. Надо отметить,

что стандартные покрытия из оксида алюминия, получаемые плазменным напылением, имеют, по данным разных источников, пористость 8-15%.

Таблица 1. Параметры трибологических испытаний материала основы и различных PVD покрытий и покрытий, нанесенных при финишном плазменном упрочнении (толщина покрытия – 1 мкм)

Покрытие	Основа	Средний коэффициент трения
Без покрытия	Сталь P18	0,2
TiN		0,1
TiAlN		0,09
MoCrN		0,08
Si-O-C-N		0,04
Si-O-C-N	Сталь P6M5	0,038
Si-O-C-N	Сталь ШХ15	0,024
Si-O-C-N	Сталь X12M	0,001

Предварительные исследования характеристик металлических покрытий, полученных с помощью установки «Термоплазма 50-1», показали существенное повышение твердости покрытия по сравнению с паспортными данными твердости исходного порошкового материала [3].

Для получения многофункциональных беспористых покрытий с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами может быть использован и высокочастотный индукционный (ВЧИ) разряд низкого давления в потоке газа. В этой связи, не менее интерес представляет и применение ВЧИ разряда низкого давления в потоке газа для улучшения свойств поверхностного слоя самой подложки [4]. На рис. 3 представлены фотографии микроструктур поверхности стекла марки К8 до (а) и после (б) обработки потоком ВЧИ-плазмы низкого давления. Сопоставление фотоснимков показывает, что существовавшие микродефекты поверхности после обработки плазмой исчезают, и образуется совершенно новая, более сглаженная и однородная микроструктура поверхности. Анализ этих фотографий и результатов других исследований позволили сделать вывод о том, что в процессе обработки образцов ВЧИ плазмой низкого давления происходит удаление дефектного слоя поверхности и ее дальнейшая полировка. Укажем, что шероховатость поверхности образцов до обработки плазмой соответствует  $Ra = 0,08-0,16$  мкм. После обработки достигается параметр шероховатости поверхности  $Ra = 0,01-0,02$  мкм. Заметим, что таблица класса шероховатости по ГОСТу заканчивается 14-м классом. Это теоретически достигаемый класс шероховатости. Практически же, существующие способы обработки не позволяют достигнуть класса шероховатости выше 12-го. Проводя обработку поверхностей образцов из алюминия, титана, стали и меди получили аналогичные результаты, как и для материалов из стекла. Следовательно, не имеет значения, из какого материала изготовлена деталь. Эффект будет тот же. Лишь бы материал детали выдерживал температуру порядка 100-200°С.

В ходе исследований было выявлено, что воздействием плазмы на металлы, кроме очистки и полировки их поверхности, можно существенно изменить и свойства поверхностного слоя. Измерения показали, что ВЧИ-плазменная обработка при низких давлениях приводит к увеличению

микротвердости поверхности. Например, для образца из алюминиевого сплава Д16Т она повысилась от 520 до 1140 МПа, стали Ст.45 – от 2500 до 5000 МПа и титанового сплава ВТ6 – от 2600 до 4600 МПа. Надо полагать, что под воздействием потока плазмы происходят структурные изменения в поверхностном слое металла, упорядочение структурных ячеек, выжигание дефектов и в итоге его упрочнение. В результате получаем модифицированный поверхностный слой, имеющий высокую твердость, однородную микроструктуру и низкий параметр шероховатости  $R_a$ .

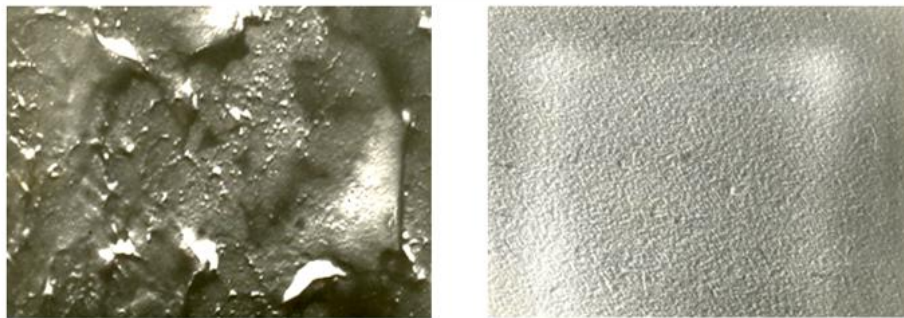


Рис. 3. Фотографии микроструктур поверхности стекла марки К8 до (а) и после (б) обработки потоком ВЧИ-плазмы низкого давления (x20 000 в формате листа А4, ширина фотографии соответствует 4 мкм поверхности). Шероховатость поверхности детали на фотографии (а) – 12 класс, на фотографии (б) – 14 класс

В последние десятилетия появилась, так называемая, технология безразборного ремонта изношенных поверхностей узлов трения машин и механизмов. Сущность этой технологии заключается в том, что трибопрепарат, обычно на серпентинитовой основе, вводится в штатную масляную систему или консистентную смазку. Затем препарат транспортируется маслом на поверхности узлов трения и под влиянием давления, температуры и трибоплазмы создает условия для возврата продуктов износа на изношенные места поверхности с частичным или полным восстановлением геометрических размеров деталей.

При этом происходит образование слоев с высокой износостойкостью и малым коэффициентом трения. В результате происходит, так называемая, безыносная эксплуатация техники и фактически машины и механизмы становятся новее нового с параметрами выше паспортных значений [5]. До сегодняшнего дня полностью не раскрыт механизм образования безыносных покрытий на поверхностях сопряжений узлов трения машин и механизмов в присутствии в них трибопрепаратов. Недавние исследования показали, что основную роль в этих процессах должна играть, так называемая, трибоплазма в пятне узла трения механизма. Также было показано, что в трибоплазме происходят плазмохимические процессы, и они могут описываться уравнениями, аналогично уравнениям, присущим для плазмохимических процессов в низкотемпературной плазме [6].

Для наглядности на рис. 4 приведем фотографии поверхности цилиндра двигателя до и после обработки по РВС технологии. Сверху – фотографии поверхности цилиндра двигателя внутреннего сгорания до и после обработки по технологии безразборного ремонта, внизу: слева – фотография шлифа поверхности цилиндра, справа – трибоплазма в зоне контакта узла трения.

Здесь, по-моему, особо комментарии не нужны. Покрытие алмазоподобное, с малым коэффициентом трения, полупрозрачное, диэлектрическое. Толщина покрытия в зависимости от износа поверхностей сопряжения и наличия зазоров в узле трения может достигать до 30 мкм и более. Состав покрытия, в основном, из соединений углерода, железа, кремния и хрома.

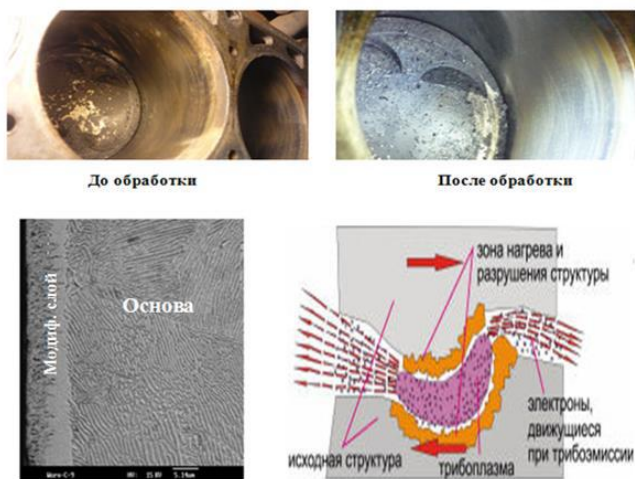


Рис. 4. Результаты модернизации машин и механизмов с применением трибопрепаратов (сверху – фотографии поверхности цилиндра двигателя внутреннего сгорания до и после обработки по технологии безразборного ремонта, внизу: слева – фотография шлифа поверхности цилиндра, справа – трибоплазма в зоне контакта узла трения)

## Выводы

1. Области применения функциональных мелкопористых покрытий, обладающих повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами:

- сельскохозяйственная техника и оборудование (трактора, комбайны, машины для транспортировки, различные механизмы и агрегаты);
- вооружение и военная техника (стрелковое оружие, лазерное оружие, двигатели, корпуса истребителей и космических аппаратов, оптические изделия);
- станочный парк промышленных предприятий (подшипники качения и скольжения, валы, винтовые пары качения и т.д.);
- автотранспортные средства (двигатели всех типов и размеров, редукторы, шарниры равных угловых скоростей, коробка переключения передач);
- железнодорожный транспорт (двигатели, редукторы, пары рельс-колесо и т.д.);
- морские и речные суда (двигатели, дизель-генераторы и т.д.)

2. Характеристики функциональных мелкопористых покрытий, обладающих повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, и технико-экономический эффект от их применения (в табличном виде)

Показатели	Характеристика
Коэффициент трения поверхности	до 0,004 ед.
Состояние поверхности изделия при обработке плазмой	Упрочнение в 1,5 – 2 раза
Толщина покрытия	От долей мкм до десятков мкм в зависимости от вида разряда
Скорость нанесения покрытия	До 1,0 мкм/мин
Микротвердость поверхности покрытия	Не менее 20 ГПа (микротвердость абразивных частиц не более 12 ГПа)

Площадь покрытия	До 100 мм в диаметре
Неравномерность толщины покрытия по подложке	Не более 0,5 %
Тип покрытия	Диэлектрик, металл
Прочность покрытия по нормам ГОСТ 3611-81	Особо прочные покрытия, допускающие применение в полевых условиях
Лучевая прочность покрытия	3 и более раза выше порога разрушения вакуумных покрытий термическим испарением
Коэффициент рассеяния света оптических стекол	Уменьшение в 2-3 раза
Технико-экономический эффект	<p>Повышение ресурса работы деталей, машин и механизмов в 2 – 3 раза.</p> <p>Увеличение мощности двигателей внутреннего сгорания на 10 – 15% .</p> <p>Снижение потребления электроэнергии на 10 – 20% (станки, генераторы, нагнетатели).</p> <p>Уменьшение расхода горюче-смазочных материалов на 7 – 15% (двигатели внутреннего сгорания, подшипники, редукторы).</p> <p>Увеличение интервалов замены масел и смазок в 1,5 – 2,5 раза.</p> <p>Уменьшение содержания СО и С<sub>x</sub>Н<sub>y</sub> в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания в 2 – 3 раза.</p> <p>Уменьшение затрат на производство деталей, ремонт и эксплуатационные расходы в 1,5 – 2,0 раза.</p>

## Литература

1. Галяутдинов Р.Т., Кашапов Н.Ф., Лучкин А.Г. Упрочнение пластиковых экранов средств индивидуальной защиты // Ремонт, восстановление, модернизация, 2014. – № 1. – С. 37 – 40
2. Тополянский П.А. Технологии и оборудование для нанесения тонкопленочных износостойких покрытий // Труды ГОСНИТИ, 2012. –Т. 110. – Ч. 2. – С. 96 – 105
3. I. Fayrushin. Air plasma sprayed coatings of self-fluxing powder materials/E.E. Kornienko, V.I. Kuzmin, I. Fayrushin, S. Sharifullin and other //JPCS (Journal of Physics: Conference Series), 2014. – V. 567, Issue 1. 10.1088/1742-6596/567/1/012010
4. Шарифуллин С.Н. Упрочнение поверхностей изделий и повышение их класса шероховатости низкотемпературной плазменной струей //Сб. докладов II МНПК «Перспективные материалы и технологии для производства» в рамках Международного форума «Крым Hi-Tech – 2014», Севастополь, 22-28.09.14 - М.: НИТУ «МИСиС», 2014. С. – 288
5. Anatoly Dounaev. Friction Surfaces Modification Using Tribo-Compounds /Anatoly Dounaev and Said Sharifullin//World Applied Sciences Journal. ISSN 1818-4952, 2014. – Vol. 31 (2). – P. 272 – 276
6. S. Sharifullin. New approach to investigating plasma processes occurring in friction units of machines and mechanisms /S. Sharifullin, N. Rogozhkin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – V. 69. doi:10.1088/1757-899X/69/1/012039