

К ВОПРОСУ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОКРЫТИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ФИНИШНОГО ПЛАЗМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ

ТОПОЛЯНСКИЙ П.А., ЕРМАКОВ С.А., СОСНИН Н.А.

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия, info@plasmacentre.ru

Решение тепловой задачи для системы тонкоплёночное покрытие - основа в условиях безвакуумного финишного плазменного упрочнения металлической поверхности показало, что скорость охлаждения наносимого покрытия составляет порядка ($10^{10} \dots 10^{12}$) К/с. Вследствие различия температуры материала подложки и конденсата, формирующего покрытие, изменяется знак и создаются сжимающие остаточные напряжения в поверхностном слое металла на глубину до 10 мкм, что положительно влияет на работоспособность.

Solution of a thermal problem for a system the thin-film cover - basis in conditions of non-vacuum finishing plasma strengthening of a metal surface has shown, that the velocity of cooling of cover of the order ($10^{10} \dots 10^{12}$) K/s. Owing to distinction of temperature of a material of a substrate and condensate forming cover, the sign is changed and there are compressing residual pressure in a surface stratum of metal on depth up to 10 microns, that positively influences durability.

Ключевые слова: дуговая плазма, упрочнение, тонкоплёночное покрытие, тепловая обстановка, остаточные напряжения в металле.

Key words: arc plasma, strengthening, thin-film cover, thermal circumstances, residual pressure in metal.

Расчёт тепловой обстановки в процессе формирования кремнийсодержащего нанопокрyтия в безвакуумной технологии финишного плазменного упрочнения (ФПУ) с использованием дуговых плазмотронов согласуется с экспериментальными данными об аморфном состоянии наносимого покрытия и его высокой адгезии к подложке.

Исследованиями [1] установлено, что при ФПУ покрытие осаждается не отдельными атомами, а макрокластерами, представляющими собой каплевидные частицы с диаметром от 6,25 до 81,25 нм (рис. 1, а). В случае неудовлетворительной подготовки поверхности подложки покрытие формируется с грубой глобулярной поверхностью (рис. 1, б). Определены стадии роста покрытий: каплеобразование, растекание капли по поверхности подложки и затвердевание.

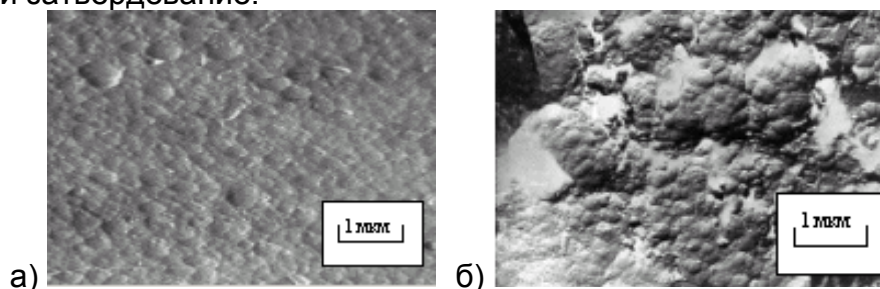


Рис. 1. Глобулярный рост рентгеноаморфного покрытия на основе соединений кремния: а) мелкая структура ростовой поверхности покрытия; б) грубая глобулярная поверхность покрытия [1]

Установлено, что покрытие улучшает морфологию исходной поверхности за счет исправления и залечивания дефектов от предшествующих технологических операций, так как зародышевые частицы образуются преимущественно на дефектных участках кристаллических граней подложки.

Покрытие, нанесенное при большом количестве циклов, стабилизирует и уменьшает параметр шероховатости R_{max} . Колебания и значение параметра

R_{\max} исходной поверхности соответствовали 0,69-2,23 мкм, после ФПУ на оптимальном режиме этот параметр имел диапазон 0,046-0,087 мкм.

По результатам исследований структуры и микрорентгеноспектрального анализа установлено, что при определенных технологических режимах покрытие имеет каплевидную форму в виде плоских дисков состоящих из SiO_2 и маленьких капель на их поверхности из SiC . Также определено, что по мере повышения температуры основы идут два процесса: увеличение диаметра пятна нагрева, на котором частицы прочно закрепляются на подложке и рост адгезии в самом пятне за счет увеличения количества очагов схватывания в нем. Продолжительность осаждения покрытий (2,0 и 2,5 мин.) за четыре и шесть циклов способствует увеличению температуры в межфазной зоне, смачиванию поверхности и появлению сил поверхностного натяжения, стабильному радиальному растеканию капли на твердой основе до приобретения формы плоского диска и прочному закреплению капли на подложке.

Исследованиями [1] также установлено, что максимально плотное, равномерно распределенное по поверхности подложки покрытие формируется при температуре поверхности подложки 400°C , многократном и продолжительном времени воздействия плазменной струи.

На основании проведенных исследований дифрактограмм и с учетом того, что толщина покрытия составляла 0,5-0,6 мкм, а глубина проникновения рентгеновского излучения изменялась от 130 нм, материал покрытия является рентгеноаморфным.

Для оценки тепловой обстановки в процессе формирования упрочняющего нанопокртия в технологии ФПУ проведён расчёт теплообмена двух слоёв разнородных материалов – покрытия и основы (рис. 2).

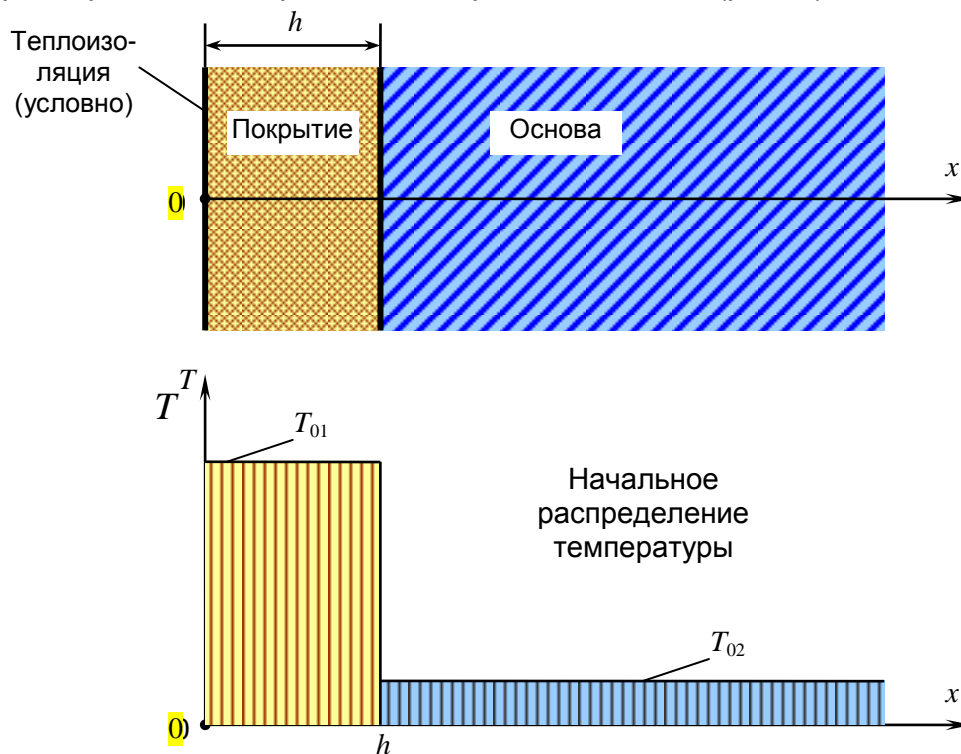


Рис. 2. Схема разнородного тела и начальных условий
Соответствующая постановка задачи теплопроводности следующая (индекс 1 относится к покрытию, индекс 2 – к основе).

Уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = a_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} \quad \text{при } 0 < x < h \quad \text{(покрытие);}$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = a_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} \quad \text{при } h < x < \infty \quad \text{(основа).}$$

1. Начальные условия ($t = 0$) (рис. 2):

$$T_1(x, 0) = T_{01},$$

$$T_2(x, 0) = T_{02}.$$

2. Граничные условия:

$$\frac{\partial T_1(0, t)}{\partial x} = 0 \quad \text{(граница } x = 0 \text{ теплоизолирована)}$$

$$\frac{\partial T_2(\infty, t)}{\partial x} = 0;$$

$$T_1(h, t) = T_2(h, t) \quad \text{(идеальный контакт при } x = h);$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(h, t)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(h, t)}{\partial x} \quad \text{(поток постоянен при } x = h).$$

где t – время; a – температуропроводность; λ – теплопроводность.

Решение приведенной задачи теплопроводности аналогично решению диффузионной задачи для разнородного тела [2]:

$$T_1(x, t) = T_{01} - \frac{T_{01} - T_{02}}{1 + A} \sum_{n=1}^{\infty} (-B)^{n-1} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{(2n-1)h - x}{2\sqrt{a_1 t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{(2n-1)h + x}{2\sqrt{a_1 t}} \right) \right]$$

$$T_2(x, t) = T_{02} + (T_{01} - T_{02}) \frac{A}{1 + A} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - h}{2\sqrt{a_2 t}} \right) - (T_{01} - T_{02}) \times$$

$$\times \frac{2A}{(1 + A)^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-B)^{n-1} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - h + 2nh \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}}{2\sqrt{a_2 t}} \right),$$

где

$$A = \frac{c_1 \rho_1}{c_2 \rho_2} \sqrt{\frac{a_1}{a_2}}, \quad B = \frac{1-A}{1+A},$$

c – удельная теплоемкость; ρ – плотность;

$$\operatorname{erfc}(U) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^U e^{-U^2} dU$$

Разработанная компьютерная программа Тепло (рис. 3) основана на приведенном решении.

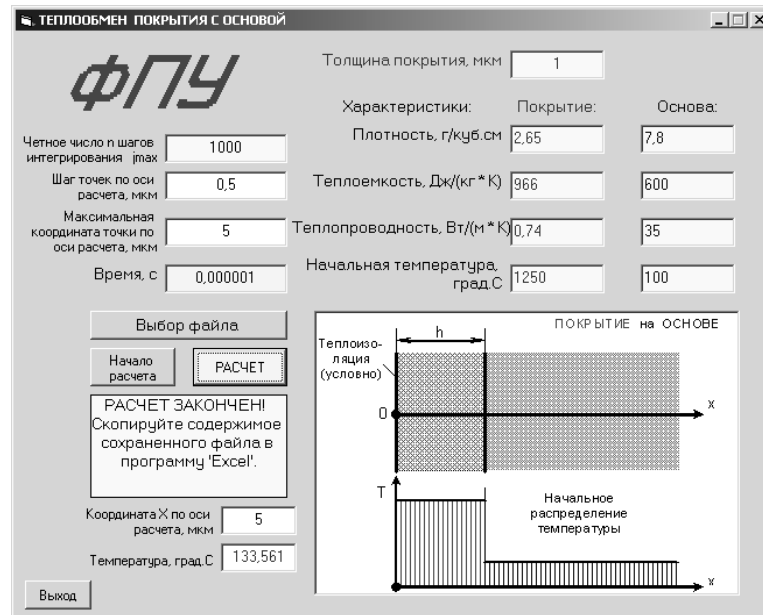


Рис. 3. Окно компьютерной программы Тепло

При расчетах учитывались теплофизические характеристики материала покрытия, которое включает SiO_2 и SiC и свойства материала основы - штамповой стали X12M.

Условно принималось, что начальная температура покрытия, конденсируемого в жидком состоянии на поверхности металла, имеет температуру плавления одного из соединений покрытия, а начальная температура основы имеет температуру предварительного подогрева обрабатываемого изделия. В расчете принимались по [3–5] теплофизические характеристики покрытия (SiO_2 , SiC) и основного металла (штамповой стали X12M), приведенные в таблице.

Теплофизические характеристики, SiO_2 , SiC и штамповой стали X12M, принятые в расчете

Свойства	SiO_2	SiC	X12M
ρ , г/см ³	2,65	3,19	7,8
c , Дж/(кг·К)	966	672	600
λ , Вт/(м·К)	0,74	2	35
T_0 , °С	1250	2527	100

На рис. 4 представлено распределение температуры по глубине для различных моментов времени в процессе нанесения покрытия при ФПУ. В данном случае принято, что покрытие условно состоит только из SiO_2 .

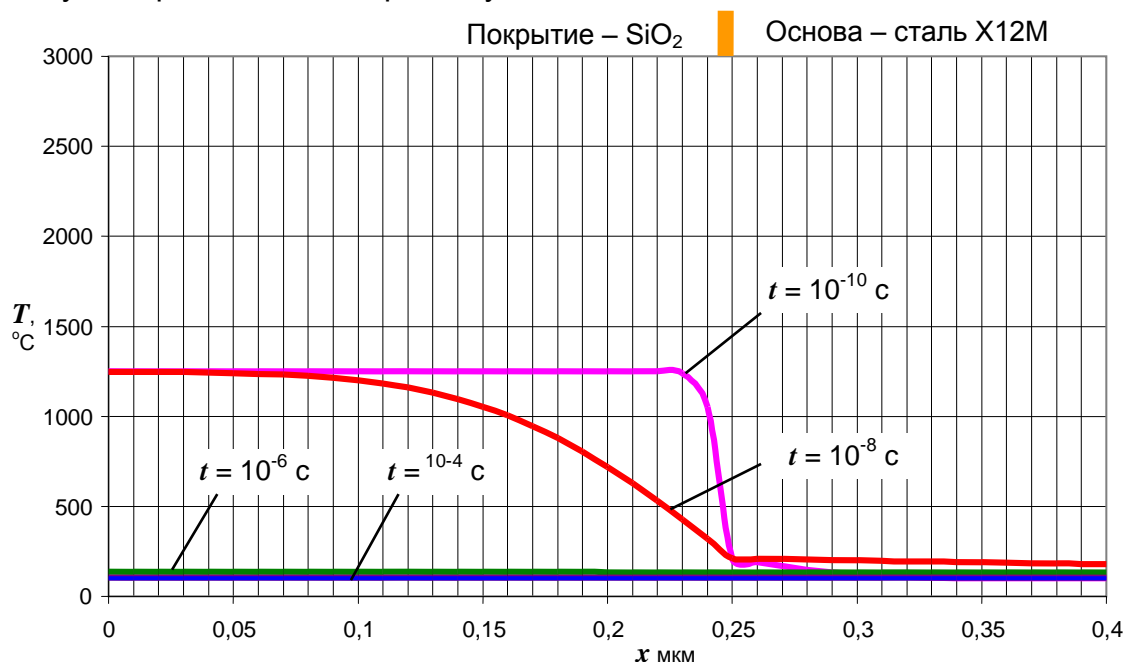


Рис. 4. Распределение температуры T по глубине x при различных моментах времени t (SiO_2 , $h=0,25$ мкм, $T_{01}=1250$ °C, $T_{02}=100$ °C)

Пары исходных веществ и соединений наносимого из плазмы покрытия конденсируются на поверхности основы в начальный момент при температуре порядка температуры плавления покрытия T_{01} (см. таблицу). За счет мощного теплоотвода в основу тонкопленочное покрытие быстро затвердевает и остывает. Расчеты показывают, что скорость охлаждения наносимого покрытия составляет порядка $(-10^{10} \dots -10^{12})$ К/с, и в слоях, контактирующих с основой достигает максимальных значений. При таких скоростях охлаждения покрытие должно затвердевать в аморфном состоянии, что и подтверждается проведенными экспериментами. Основной металл под наносимым покрытием в слое глубиной менее 1 мкм нагревается до температур 200-250 °C приблизительно за 10^{-8} с, после чего остывает практически до исходной температуры металла (100 °C) за время менее 10^{-5} с.

На снимке (рис. 5), выполненном на электронном микроскопе «JEOL», показан поперечный шлиф плазменного безвакуумного нанопокрyтия, полученного по технологии ФПУ. Визуально наблюдается повторение профиля поверхности основы, и отсутствует пористость.

На металлических поверхностях в большинстве случаев присутствует оксидная пленка, которая влияет на адгезионную прочность наносимого покрытия. При этом образование рыхлой оксидной пленки обуславливает отсутствие адгезии. Исследования [6] адгезионной прочности различных металлических пленок к стеклу выявили следующие закономерности. Адгезионная прочность пленок из благородных металлов (серебра, золота, платины), у которых практически отсутствует оксидная пленка, а также пленок из цинка и алюминия, на поверхности которых находятся оксиды ZnO и Al_2O_3 , относительно небольшая. В то же время пленки из магния с оксидной пленкой MgO и железа с оксидной пленкой Fe_3O_4 обладают повышенной в сотни раз адгезионной прочностью, что объясняется особенностями взаимодействия этих

оксидов с поверхностью стекла. При этом толщина оксидной пленки на железе не должна превышать 0,025-0,03 мкм, что достигается при температуре нагрева поверхности не более 250 °С [6]. Более высокая температура способствует образованию толстой и рыхлой оксидной пленки, уменьшающей адгезионные свойства. Таким образом, в рассмотренном выше примере ФПУ следует ожидать повышенных значений адгезионной прочности покрытия.

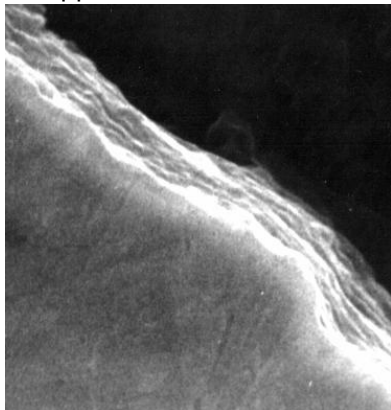


Рис. 5. Поперечный шлиф поверхности с упрочняющим нанопокрывтием, полученным по технологии ФПУ $\times 5000$

Оценка адгезионных свойств покрытия производилась, в частности, путем исследования отпечатка полученного с помощью прибора типа 2140 TP 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 (рис. 6).

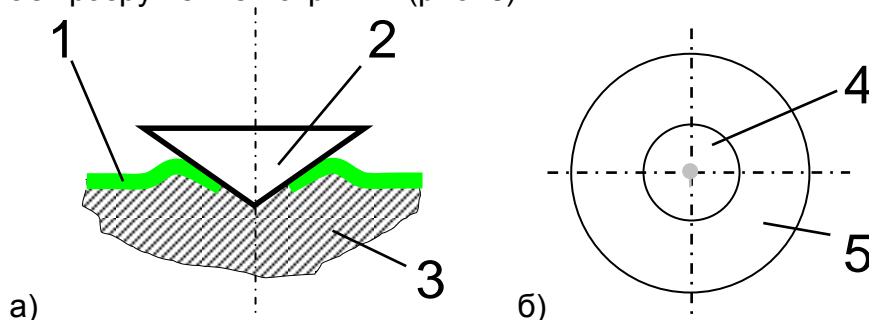


Рис. 6. Схема исследования адгезионных свойств покрытия: а) внедрение алмазного конуса в композицию основа-покрытие; б) видимые зоны отпечатка; 1- покрытие; 2 – алмазный конус; 3 – основа; 4 – внутренний круг, образованный заглублением алмазного конуса, 5 - наружное кольцо с измененной поверхностью материала

Между размерами и внешним видом зоны упруго-пластической деформации, с одной стороны, и силами сцепления покрытия с основой, с другой стороны, существует корреляционная связь, на основании которой можно судить об адгезионной прочности покрытия. Сравнительная качественная характеристика адгезионной прочности покрытия нанесенного при разных режимах 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 TiN методом ионно-плазменного напыления [7].

На рис. 7, в качестве примера, представлены фотографии отдельных исследованных отпечатков при вдавливании алмазного конуса, сделанных на

заключить, что изменение топографии поверхности после нанесения покрытия является подтверждением того, что покрытие, осаждаясь на микродефектах поверхности, залечивает, тем самым, дефектные зоны, образованные от предшествующей шлифовальной операции.

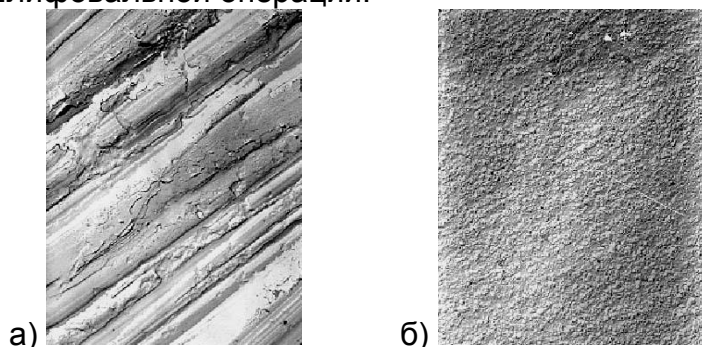


Рис. 8. Микрорельеф поверхности до (а) и после (б) плазменного безвакуумного нанесения упрочняющего нанопокрyтия ($\times 5000$)

Оптимальные условия формирования упрочняющего нанопокрyтия в технологии ФПУ отражены в патенте [8].

Выводы

Расчёт тепловой обстановки в процессе формирования кремнийсодержащего нанопокрyтия в безвакуумной технологии финишного плазменного упрочнения (ФПУ) с использованием дуговых плазмотронов согласуется с экспериментальными данными об аморфном состоянии наносимого покрyтия и его высокой адгезии к подложке. Адгезия покрyтия, полученного с помощью дугового плазмотрона почти в два раза выше по сравнению с адгезией покрyтия TiN, нанесенного методом ионно-плазменного напыления в вакууме (методом КИБ).

Литература

1. Шмаков А.М., Анциферов В.Н., Буланов В.Я., Ханов А.М. Проблемы порошкового материаловедения. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 588 с.
2. Кархин В.А., Маркс О.Ю. Анализ влияния разнородности сварного соединения на концентрацию водорода в зоне термического влияния. // Автоматическая сварка. – 1994. №2 (492). – С. 9–14.
3. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир, 1974. – 294 с.
4. Прянишников В.П. Система кремнезема. Л. Стройиздат (Лен. отд.), 1971. 239 с.
5. Воробьева Г.А., Складнова Е.Е., Леонов А.Ф., Ерофеев В.К. Инструментальные материалы. СПб.: Политехника, 2005. 268 с.
6. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н. Защитные вакуумные покрyтия на стали. – М.: Машиностроение, 1971. – 280 с.
7. Тополянский П.А. Исследование ионно-плазменных износостойких покрyтий на инструментальных сталях. // Металлообработка. –2004. – №1 (19). – С. 24-30.
8. Патент. Способ нанесения тонкоплёночного покрyтия на металлические изделия. RU 2354743 С2 Россия. 28.05.2007. МПК С23С 8/38 (2006.01) / П.А.Тополянский, Н.А.Соснин, С.А.Ермаков Оpubл. бюл. № 13, 10.05.2009.