УДК 621.793

# Тепловое состояние системы покрытие-подложка в условиях финишного плазменного упрочнения

© 2011 П.А.Тополянский, С.А.Ермаков, Н.А.Соснин, А.П.Тополянский

НПФ "Плазмацентр", Санкт-Петербург E-mail: conf@plasmacentre.ru Поступила в редакцию 21 февраля 2010 г., окончательный вариант — 24 ноября 2010 г.

Путем решения тепловой задачи проведено моделирование распределения температуры в системе покрытие–подложка в условиях безвакуумного финишного плазменного упрочнения металлической поверхности. Показано, что скорость охлаждения покрытия достигает ~10<sup>10</sup>-10<sup>12</sup> град./с, и в поверхностном слое металла на глубину до 10 мкм возникают сжимающие напряжения, вызывающие его упрочнение.

Ключевые слова: покрытия, термические напряжения, упрочнение металла.

By heat problem solution, computer simulation of the temperature distribution in a coating–substrate system under the metal surface vacuumless plasma finish strengthening has been carried out. The rate of a coating cooling is found to be reached up to  $\sim 10^{10}$ - $10^{12}$  K/s, and the compression stresses generated in the surface layer of metal at a depth of 10 mm are causing the metal strengthening.

Key words: coatings, thermal stresses, metal strengthening.

## Введение

Новая технология финишного плазменного упрочнения (ФПУ) позволяет без применения вакуумного оборудования наносить на металлические поверхности упрочняющее покрытие на основе соединений кремния из плазмы дугового плазмотрона при атмосферном давлении [1]. Циклическое нанесение покрытия при взаимном перемещении плазменной струи и упрочняемой поверхности обеспечивает формирование в каждом цикле слоя покрытия толщиной от 3 до 10 нм и определяет его слоистую структуру. Особенностью данной технологии является минимальное термическое воздействие на обрабатываемое изделие, что исключает заметное изменение структуры основного металла.

Исследования поверхности образцов после безвакуумного плазменного нанесения тонкопле-

ночного покрытия показывают, что в процессе его формирования происходит заполнение впадин микрорельефа и микродефектов поверхности, а также увеличивается площадь контакта и, следовательно, число связей между покрытием и подложкой, что приводит к повышению адгезии и адгезионной прочности области контакта.

Рентгеноаморфная структура наносимого таким образом тонкого слоя упрочняющего покрытия дает основания предполагать, что механизм его формирования связан с взаимодействием газовой и жидкой фаз, при этом рельеф поверхности покрытия, осажденного методом ФПУ, повторяет профиль поверхности подложки, а в самом покрытии отсутствуют отслоения и поры (рис.1). Результаты склерометрического изучения адгезионных свойств кремнийсодержащего покрытия, нанесенного методом ФПУ, и покрытия TiN, осажденного методом ионно-плазменного вакуумного напыления, показали, что



Рис.1. Профиль поверхности покрытия, нанесенного методом ФПУ на металлическую подложку. Микрофотография поперечного шлифа.

критическая нагрузка отслоения TiN покрытия составляет 35 H, а полученного в безвакуумных условиях ФПУ-покрытия — 65 H, то есть почти вдвое выше.

## Модель

Расчетная модель для оценки распределения температуры в системе покрытие–подложка в условиях ФПУ (рис.2) основана на решении системы уравнений теплопроводности для покрытия толщиной h (индекс 1) и подложки (индекс 2), имеющих начальную температуру  $T_{01}$  и  $T_{02}$  соответственно  $(T_{01}>T_{02})$ .

Соответствующие уравнения теплопроводности для покрытия (0 < x < h) и подложки  $(h < x < \infty)$  имеют вид

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = a_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2}$$

где t — время; a — температуропроводность, i=1, 2.

Начальные условия при t=0 определяются как  $T_1(x,0)=T_{01}$ ,  $T_2(x,0)=T_{02}$ , граничные условия  $\partial T_1(0,t)/\partial x=0$  и  $\partial T_2(\infty,t)/\partial x=0$ . Считается, что граница x=0 изолирована от окружающей среды, а на границе раздела покрытие-подложка (x=h) существует идеальный тепловой контакт  $(T_1(h,t)=T_2(h,t))$ , обеспечивающий постоянный тепловой поток через эту границу:

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(h,t)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(h,t)}{\partial x},$$

где λ— теплопроводность.

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

$$T_1(x,t) = T_{01} - \frac{T_{01} - T_{02}}{1 + A} \sum_{n=1}^{\infty} (-B)^{n-1} \times$$



Рис.2. Схема образца с покрытием (a) и начальные условия ( $\delta$ ).

$$\times \left\{ \operatorname{erfc}\left[\frac{(2n-1)h-x}{2\sqrt{a_{1}t}}\right] + \operatorname{erfc}\left[\frac{(2n-1)h+x}{2\sqrt{a_{1}t}}\right] \right\},$$

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

где *с* — удельная теплоемкость; *р* — плотность;

$$A = \frac{c_1 \rho_1}{c_2 \rho_2} \sqrt{\frac{a_1}{a_2}}; \ B = \frac{1 - A}{1 + A}; \ \operatorname{erfc}(U) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^U e^{-U^2} dU.$$

Для численного решения подобных задач была разработана компьютерная программа "Тепло", основанная на приведенном решении. При расчетах учитывались теплофизические характеристики материалов покрытия (оксикарбиды кремния Si-C-O) и подложки (штамповая сталь X12M), взятые из литературы [3-5] и приведенные в Таблице. Принималось, что начальная температура покрытия, конденсируемого в жидком состоянии на поверхности металла, равна температуре плавления одного из

Физика и химия обработки материалов 2011, №1

Таблица

| и штамповой стали Х12М |      |                  |      |
|------------------------|------|------------------|------|
| Свойства               | SiC  | SiO <sub>2</sub> | X12M |
| ρ, г/см <sup>3</sup>   | 3,19 | 2,65             | 7,8  |
| <i>с</i> , Дж/(кг·К)   | 672  | 966              | 600  |
| λ, Вт/(м·К)            | 2    | 0,74             | 35   |
| $T_0, ^{\circ}C$       | 2527 | 1250             | 100  |

Теплофизические характеристики SiC, SiO<sub>2</sub> и штамповой стали X12M

соединений покрытия ( $T_{01}$ =1250 для SiO<sub>2</sub> или 2527°C — для SiC), а постоянная начальная температура подложки  $T_{02}$ =100°C обеспечивается за счет предварительного подогрева обрабатываемого изделия. Толщина покрытия во всех случаях принималась одинаковой (*h*=0,25 мкм).

### Результаты и обсуждение

На рис.3 представлено распределение температуры в системе покрытие–подложка в различные моменты времени после нанесения ФПУ-покрытия при разных значениях начальной температуры *T*, °C



Рис.3. Распределение температуры по глубине образца: a — покрытие SiO<sub>2</sub>,  $T_{01}$ =1250°С;  $\delta$  — покрытие SiC,  $T_{01}$ =2527°С. 1 — 10<sup>-10</sup> с; 2 — 10<sup>-8</sup> с; 3 — 10<sup>-6</sup> с; 4 — 10<sup>-4</sup> с. Начальная температура подложки  $T_{02}$ =100°С, толщина покрытия h=0,25 мкм.

покрытия  $T_{01}$ =1250°С (рис.3*a*) и  $T_{01}$ =2527°С (рис.3*б*). Изменение температуры различных участков покрытия и подложки в процессе ФПУ для этих двух случаев приведено на рис.4, а соответствующие зависимости для скорости изменения температуры — на рис5.

В начальный момент времени t=0 атомы и молекулы осаждаемых из газовой фазы (плазмы) элементов и соединений конденсируются на поверхности подложки в жидкую фазу, температура которой равна температуре плавления материала покрытия (SiO<sub>2</sub> или SiC). Вследствие сильного теплоотвода в подложку тонкое покрытие быстро затвердевает и остывает. Из наших расчетов следует, что скорость охлаждения покрытия составляет ~ $10^{10}$ - $10^{12}$  K/c и максимальна в слоях, контактирующих с подложкой (рис.5). При таких высоких скоростях охлаждения структура затвердевшего покрытия должна быть аморфной, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

В процессе осаждения ФПУ-покрытия поверхностный слой основного металла толщиной менее 1 мкм за время ~ $10^{-8}$  с нагревается до 300-400°C, а затем менее чем за  $10^{-5}$  с остывает практически до



Рис.4. Изменение температуры различных участков образца *T* со временем *t*: *a* — покрытие SiO<sub>2</sub>, *T*<sub>01</sub>=1250°C; *б* — покрытие SiC, *T*<sub>01</sub>=2527°С. *I* — *x*=0; *2* — 0,23 мкм; *3* — 0,24 мкм; *4* — 0,25 мкм; *5* — 0,26 мкм; *6* — 0,30 мкм. Начальная температура подложки *T*<sub>02</sub>=100°С, толщина покрытия *h*=0,25 мкм.

Физика и химия обработки материалов 2011, №1



Рис.5. Зависимость скорости изменения температуры различных участков образца dT/dt от времени t: a — покрытие SiO<sub>2</sub>,  $T_{01}$ =1250°C;  $\delta$  — покрытие SiC,  $T_{01}$ =2527°C. l - x=0; 2 - 0.23 мкм; 3 - 0.24 мкм; 4 - 0.25 мкм; 5 - 0.26 мкм; 6 - 0.30 мкм. Начальная температура подложки  $T_{02}$ =100°С, толщина покрытия h=0.25 мкм.

исходной температуры (100°С). При этом в нем возникают механические напряжения, обусловленные различием температур материала подложки и покрытия, образованием межмолекулярных и химических связей между покрытием с подложкой и микрореологическими процессами, связанными с заполнением впадин поверхностного рельефа при формировании покрытия.

С помощью прибора "Ситон" для неразрушающего контроля материалов по изменению их амплитудно-фазочастотных характеристик [6] были проведены измерения остаточных напряжений в пластинчатых (8×80×100 мм) образцах из стали X12M после механической, термической и абразивной обработки. Было установлено, что в этих случаях в образцах возникают растягивающие остаточные напряжения, величина которых достигает максимального значения 230 МПа на глубине ~ 80 мкм и плавно снижается по мере приближения к поверхности (до 50 МПа на глубине 10 мкм). Экстраполяция эпюры напряжений до нулевой отметки показывает, что на поверхности металла величина растягивающих напряжений составляет 30 МПа.

При аналогичных исследованиях таких же образцов после нанесения ФПУ-покрытия было обнаружено, что в слое металла на глубине 10 мкм происходит изменение знака остаточных напряжений, которые из растягивающих становятся сжимающими. Экстраполяция до поверхности (x=h) дает величину сжимающих напряжений  $-60 \div -80$  МПа. Появление таких напряжений в поверхностном слое металла под ФПУ-покрытием может свидетельствовать о высокой адгезии тонкого слоя покрытия к стальной подложке.

#### Выводы

Результаты моделирования температурных полей в системе ФПУ-покрытие–стальная подложка показывают, что в процессе нанесения покрытия происходит быстрый (10<sup>-8</sup> с) нагрев поверхностного слоя основного металла толщиной менее 1 мкм до 300-400°С и последующее его остывание до начальной температуры металла 100°С менее чем за  $10^{-5}$  с. Скорость охлаждения нанесенного ФПУ-покрытия составляет ~ $10^{10}$ - $10^{12}$  K/c.

Операция финишного плазменного упрочнения металла за счет безвакуумного нанесения тонкой пленки кремнийсодержащего покрытия оказывает незначительное термическое влияние на основной металл, но при этом приводит к появлению в его поверхностном (толщиной до ~10 мкм) слое остаточных сжимающих напряжений, оказывающих благоприятное влияние на эксплуатационные характеристики материала.

#### Литература

- Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. СПб: Изд-во политехнического ун-та, 2008, 406 с.
- Кархин В.А., Маркс О.Ю. Анализ влияния разнородности сварного соединения на концентрацию водорода в зоне термического влияния. Автоматическая сварка, 1994, №2, с.9-14.
- 3. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М: Мир, 1974, 296 с.
- Прянишников В.П. Система кремнезема. Л.: Стройиздат, 1971, 239 с.
- Воробьева Г.А., Складнова Е.Е., Леонов А.Ф., Ерофеев В.К. Инструментальные материалы. СПб.: Политехника, 2005, 268 с.
- Иванов С.Ю., Прима В.И. Измерительно-вычислительный комплекс скан-идентификации технологических остаточных напряжений. Тяжелое машиностроение, 1995, №12, с.14-17.

Физика и химия обработки материалов 2011, №1