

Металлургия

АШИНОСТРОЕНИЯ



№ 1
2010

УДК 669.056.9:669.1

• П.А. Тополянский, Н.А. Соснин, С.А. Ермаков
(Государственный политехнический университет,
НПФ «Плазмацентр», С.-Петербург)

• P.A. Topolyansky, N.A. Sosnin, S.A. Yermakov

Безвакуумная плазменная технология нанесения упрочняющего нанопокрyтия

Vacuumless Plasma Technology of Strengthening Nanocoating Application

Согласно принятой в России концепции, нанотехнологии рассматривают как совокупность методов и приемов, позволяющих создавать и модифицировать объекты размером до 100 нм хотя бы в одном направлении и в результате получить принципиально новые качества и возможность их интеграции в полноценные функционирующие системы большого масштаба. Разработанная безвакуумная плазменная технология нанесения тонкопленочного упрочняющего покрытия, включающего соединения Si толщиной от 10 нм и, в пределе, до 2000 нм дает основание отнести это покрытие к *нанопокрyтиям*. Технология, получившая название *финишное плазменное упрочнение (ФПУ)*, базируется на использовании компактных дуговых плазмотронов и экономичного мобильного технологического оборудования (рисунки 1, 2).

Условия плазмохимического осаждения упрочняющих нанопокрyтий (УНП) предполагают наличие в плазменной струе реагентов в ионизированном или атомарном состоянии. Можно получать требуемые реагенты непосредственно в плазменной струе путем разложения химических соединений, содержащих необходимые элементы, в реакционной камере плазмотрона с инертной атмосферой и при высокой температуре, поддерживаемой дуговым разрядом.

В качестве исходных веществ целесообразно выбрать такие металлоорганические и органические соединения, находящиеся в жидком виде, которые отвечают следующим требованиям:

- имеют в своем составе необходимые элементы для формирования пленочного покрытия (Si, C и др.), а также оптималь-

Рассмотрены основные характеристики безвакуумной плазменной технологии нанесения упрочняющего нанопокрyтия на основе соединений кремния, а также – свойства покрытия.

Ключевые слова

Упрочнение, нанопокрyтие, безвакуумная плазменная технология.

Аннотация

THE SUMMARY

The article considers principal characteristics of non-vacuum plasma technology of coating the metal surface with a strengthening nanocoating based on combinations of silicon, and also properties of this nanocoating.

Key words

Strengthening, nanocoating, vacuumless plasma technology.

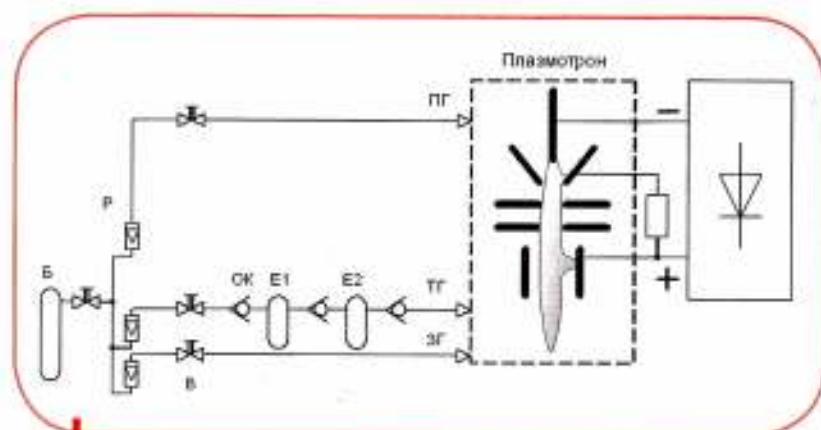


Рис. 1. Схема питания генератора плазмохимических реакций для нанесения УНП: Б – баллон с аргоном, Р – ротаметры, В – вентиля, ОК – обратные клапаны, Е1, Е2 – емкости жидкостного питателя, ПГ – плазмообразующий газ, ТГ – транспортирующий газ, ЗГ – защитный газ

ное соотношение окислителей (О) и восстановителей (Н);

- обладают достаточно высокой летучестью;
- являются малотоксичными и недефицитными.

Среди прочих веществ этим требованиям отвечают полиорганоцикланы. Для получения оптимального состава паров реагентов могут использоваться специальные добавки или многокомпонентные препараты.

Исходные вещества, заливаемые в герметичные емкости специального жидкостного питателя, транспортируют в реакционную камеру малогабаритного плазмохимического генератора в виде паров с помощью потока транспортирующего газа (аргона). Расход исходных веществ (и, соответственно, концентрация реагентов в плазме) может регулироваться расходом транспортирующего газа с помощью газовых ротаметров (рис. 1). Специальный двухкомпонентный жидкий препарат Сетол служит исходным материалом для формирования УНП. Его расход $\leq 0,5$ г/ч ($\leq 0,4$ л в год). Расход аргона в среднем 5 л/мин. Потребляемая мощность технологической установки ФПУ не

превышает 5 кВт.

Перемещение плазмотрона вдоль обрабатываемой поверхности осуществляется как автоматически, так и вручную (рис. 2), что расширяет области применения этой технологии.

Возможны разные варианты осаждения УНП:

- совмещенное с одновременной термообработкой (закалкой) поверхностных слоев металлической подложки;
- с минимальным нагревом подложки.

Наиболее эффективен, универсален и легко реализуем в производственных условиях второй вариант плазмохимической обработки поверхности различных изделий, когда основной эффект значительного повышения эксплуатационной стойкости достигается только за счет формирования на обрабатываемой поверхности УНП.

Формируется УНП в виде прозрачной гладкой пленки, которая на полированной поверхности может давать интерференционную картину, радужные оттенки которой изменяются, по мере роста толщины покрытия, от фиолетово-голубого до зелено-крас-

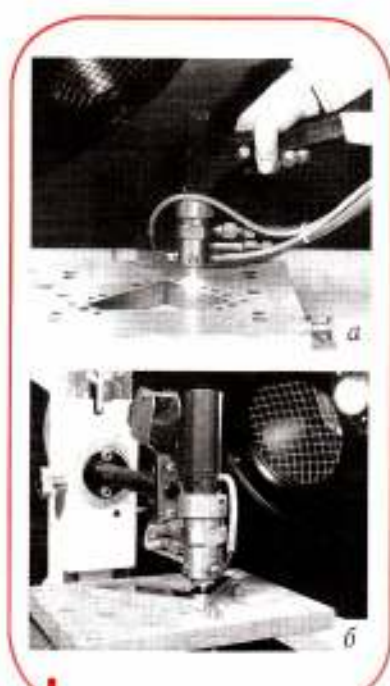


Рис. 2. ФПУ матрицы штампа в ручном режиме (а) и ФПУ пуансона в автоматическом режиме на двухкоординатном манипуляторе (б)

ного. На поперечных шлифах выявляется слоистая структура УНП (рис. 3), соответствующая циклическому режиму его нанесения.

Решение тепловой задачи¹ показало следующее.

Минимальный нагрев изделия в процессе ФПУ ($\leq 100...150^\circ\text{C}$) не вызывает деформаций деталей, а также позволяет производить упрочнение сталей с низкой температурой отпуска.

Пары исходных веществ и соединений наносимого из плазмы покрытия конденсируются на поверхности основы в начальный момент при температуре порядка температуры плавления покрытия.

¹ Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. Руководство для инженеров. – СПб: Изд-во Политехнического университета, 2008. – 406 с.

За счет мощного теплоотвода в основу наносимое покрытие быстро затвердевает и остывает. Расчеты показывают, что скорость охлаждения наносимого покрытия составляет $\sim (-10^{10} \dots -10^{12})$ К/с и в слоях, контактирующих с основой, достигает максимальных значений. При таких скоростях охлаждения покрытие должно затвердевать в аморфном состоянии. Основной металл под наносимым покрытием в слое глубиной ≤ 1 мкм нагревается до $300 \dots 400^\circ\text{C}$ за $\sim 10^{-6}$ с, после чего остывает практически до исходной температуры металла ($\sim 100^\circ\text{C}$) за время $\leq 10^{-5}$ с.

Исследования методом Оже-электронной спектроскопии показали, что соотношение концентраций атомов Si, C и O и анализ спектров C указывают на то, что $\sim 20 \dots 30\%$ Si может быть связано в соединение SiC, а $\sim 70 \dots 80\%$ – в SiO_2 (с некоторым отличием от стехиометрического состава).

Сравнительные характеристики адгезионных свойств наносимого при ФПУ Si-содержащего покрытия и покрытия TiN, нанесенного на оптимальном режиме на вакуумной установке ННВ-6,6ИП методом КИБ (конденсация с ионной бомбардировкой), исследовали склерометрическим методом (методом царапания). В качестве основы использовали термообработанную инструментальную сталь Р6М5. Толщина нанесенных покрытий в обеих технологиях составляла $\sim 1 \dots 2$ мкм. В качестве индентора применяли алмазный конус Роквелла с углом при вершине 120 град., передвигаемый по поверхности покрытий со скоростью 3 см/мин. Вертикальную нагрузку на индентор увеличивали до

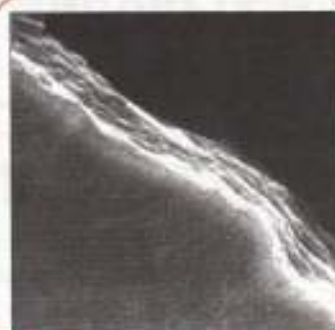


Рис. 3. Поперечный шлиф поверхности с нанесенным УНП, $\times 5000$



Рис. 4. Микрорельеф поверхности до (а) и после (б) плазменного безвакуумного нанесения УНП, $\times 5000$

тех пор, пока не достигали ее критической величины, при которой покрытие полностью отделялось от подложки. Эту критическую нагрузку определяли, исследуя полученные царапины под металлографиче-

ским микроскопом. В результате исследований выявлено, что критическая нагрузка, при которой появлялись первые сколы и отслоение покрытия из TiN, составляла 35 Н, а для покрытий, нанесенных безвакуумным методом ФПУ с помощью дугового плазматрона, – 65 Н, то есть почти в 2 раза больше.

Высокая адгезия УНП, наносимого при ФПУ, и различные температур в процессе его формирования на поверхности металла обуславливают образование сжимающих остаточных напряжений в поверхностном слое металла под покрытием $\sim 60 \dots 80$ МПа на глубине до 10 мкм. Создание сжимающих остаточных напряжений на поверхности металла обеспечивает повышение усталостной прочности материала.

Измерение твердости УНП имеет известные сложности, связанные с его малой толщиной. При нагрузке 2 гс типичная микротвердость композиции покрытие – подложка составляет $14 \dots 24$ ГПа. Совместные исследования с Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart (Германия) показали, что при нагрузке $0,5$ гс и менее максимальная твердость покрытия достигает ~ 52 ГПа при модуле упругости покрытия ~ 160 ГПа.

Анализ параметров шероховатости (по ГОСТ 2789) показывает, что после нанесения УНП высотные и шаговые параметры изменяются следующим образом¹:

- среднее арифметическое отклонение профиля Ra при минимальном исходном значении шероховатости практически не изменяется, по мере увеличения исходного значения

этот параметр уменьшается более чем в 2 раза;

- высота неровностей Rz профиля по десяти точкам уменьшается в среднем в 1,4 раза;

- среднее квадратическое отклонение профиля Rq уменьшается в среднем в 1,5 раза;

- наибольшая высота неровностей профиля Rmax уменьшается в среднем в 1,5 раза;

- средний шаг местных выступов профиля S практически не изменяется;

- средний шаг неровностей профиля Sm для малой исходной шероховатости поверхности практически не изменяется, а с увеличением исходной шероховатости уменьшается более чем в 3 раза (происходит заполнение покрытием крупных впадин шероховатости).

Большое число производственных испытаний показало, что покрытие толщиной $1000...500\text{ нм}$ дает ощутимый упрочняющий результат: ресурс работы возрастает, как правило, более чем в 2 раза.

При изучении субмикрорельефа поверхностей образцов до и после плазменного безвакуумного нанесения УНП (рис. 4), выполненного на просвечивающем электронном микроскопе ЭММА-2 методом углеродно-серебряных реплик, выявлена высокооднородная характерная шероховатость, присущая поверхностям после технологии ФПУ (в то время, как субмикрорельеф поверхностей до нанесения покрытия имеет явно выраженные следы – риски от предшествующей абразивной обработки).

Таким образом, изменение топографии поверхности после нанесения покрытия подтверждает, что покрытие, осаждаемая на микродефектах поверхности, залечивает тем самым дефектные зоны, образованные от предшествующей шлифовальной операции.

Коэффициент трения и интенсивность изнашивания поверхностей с плазменным безвакуумным УНП при испытаниях на трение и износ с контртелом – термообработанной сталью ШХ15, уменьшается практически в 2 раза, по сравнению с исходной поверхностью стали Р6М5, и меньше на 20%, по сравнению с поверхностью с покрытием TiN, нанесенным методом КИБ в вакууме.

В таблице показаны примеры производственных испытаний оснастки и инструмента с УНП.

Упрочняемое изделие	Материал изделия	Обрабатываемый материал	Повышение ресурса, раз	Предприятие
Штамп вырубной	X12M	Сталь 10	6,0	ОАО «Ленмедап», С.-Петербург
Штамп вырубки и пробивки	X12M	Сталь 65Г	3,4	ОАО «ГАЗ», Н. Новгород
Штамп гибочный	У10	М1	6,0	ОАО «Силовые машины» филиал «Электросила», С.-Петербург
Штамп развальцовочный	X12MФ	Сталь 65Г	4,4	ОАО «АвтоВАЗ», г. Тольятти
Штемпель чеканочный	X12M	ЛМц58-2	2,3	ФГУП «С.-Петербургский Монетный двор»
Литейная форма	4X5MФС	ЛШ16К4	13,0	ОАО «Саранский приборостроительный завод»
Сверло ступенчатое $\varnothing 13/24$	P6M5	Сталь 20	6,6	ЗАО «Омутнинский металлургический завод»
Метчик М16	P6M5	Сталь 35Л	10,0	ФГУП «Усть-Катавский вагоностроительный завод»
Развертка $\varnothing 8$	P6M5	АЛ2	6,5	НПО «Прогресс», С.-Петербург
Твердосплавные пластины	ВК6	Сталь 25А	10,0	ОАО «Знамя труда», С.-Петербург
Фреза концевая $\varnothing 10$	тв. сплав ДК460UF	12X13	2,0	ОАО «Калужский турбинный завод»