Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки. Материалы 9-й практической конференции 10-13.04.2007 г. Санкт-Петербург, Изд. Политехнического ун-та. Санкт-Петербург. 2007. Ч. 2. - С. 262-270

## НАНЕСЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО УПРОЧНЯЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СЛОЖНОГО ПРОФИЛЯ ТИПА ЗУБЧАТЫХ КОЛЕС

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

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

Рассмотрены особенности упрочнения поверхностей сложного профиля, типа зубчатых колес. Выявлено, что при нанесении тонкопленочного алмазоподобного покрытия, ориентация обрабатываемой поверхности относительно оси плазменной струи может быть любой (даже параллельной оси струи). При этом необходимым условием является контакт с поверхностью изделия высокотемпературной зоны плазменной струи, имеющей температуру выше 3000—3500 К.

There have been considered techniques of treating hard-profile surfaces such as toothed gear wheels. Assuming that the formation of a thin-film silicon-contained strengthening coating on the treated surface results from the condensation of plasma coating components, the placement of the treated surface in relation to the plasma jet axis can be arbitrary (even parallel to the jet axis). The necessary condition is a contact between the surface of the part and high temperature zone of the plasma jet (temperature over 3000-3500 K).

Новая технология – финишное плазменное упрочнение (ФПУ) [1] позволяет многократно повысить эксплуатационную стойкость высоконагруженных изделий и инструмента за счет нанесения на рабочую поверхность тонкопленочного алмазоподобного упрочняющего покрытия толщиной от до 2–3 мкм. Ниже рассматриваются некоторые особенности обработки поверхностей сложного профиля, типа зубчатых колес.

В работе [2] изучались проблемы синтеза ультрадисперсного порошка плазме свободной электрической стабилизированной конвекцией при атмосферном давлении. В качестве исходных веществ использовались порошок моноокиси кремния SiO (с размером частиц 2 мкм) и метан CH<sub>4</sub> в качестве реагирующего газа. Авторы [2], исходя из равновесных составов и значений свободной энергии реакций И3 вычисления рассматривают шесть основных реакций образования твердого карбида кремния SiC(тв), причем считается, что некоторые промежуточные продукты в газовой фазе участвуют в образовании SiC:

a)  $Si(ras) + C(tb) \rightarrow SiC(tb)$ 

- b)  $Si_2C(ra3) \rightarrow SiC(TB) + Si(ra3)$
- c)  $SiC_2(ra3) \rightarrow SiC(TB) + C(TB)$
- d)  $Si_2C(ra3) + SiC_2(ra3) \rightarrow 2 SiC(TB)$
- e)  $Si_2C(ra3) + C(TB) \rightarrow 2 SiC(TB)$
- f)  $SiC_2(ra3) + Si(ra3) \rightarrow 2 SiC(TB)$

По мнению авторов [2] реакции b), d), e) имеют меньшее значение, прежде всего — из-за низкой равновесной концентрации  $Si_2C(ra3)$  в составе реакционной смеси. Кинетика реакции а) — медленная, поскольку эта реакция является газотвердой. Далее углерод C(tb) должен генерироваться реакцией c), и оба вещества — Si(ra3) и  $Si_2C(ra3)$  конкурируют за C(tb) для образования карбида кремния. Поскольку свободная энергия реакции e) является более отрицательной, чем реакции a) в том же температурном диапазоне, реакция e) более предпочтительна, чем реакция a) (рис. 1).

Наиболее важными представляются реакции с) и f): обе реакции являются газофазными, что означает быструю кинетику реакций, и обе реакции имеют большие (по абсолютной величине) отрицательные значения свободной энергии.

Реакция f) более стабильна, чем реакция a), поскольку значение  $\Delta G$  является более отрицательным. Вычисления показывают, что  $SiC_2(ras)$  и Si(ras) имеют почти равные равновесные концентрации, подтверждая превалирующую роль реакции f).

Основным получаемым продуктом в работе [2] явился SiC, в основном, в  $\beta$ -фазе в виде сверхмелкого порошка с размером частиц до 0,3 мкм.

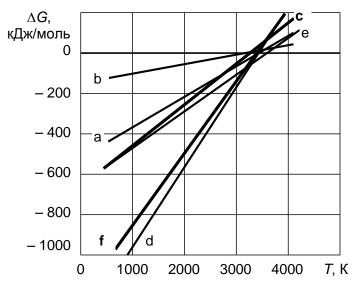


Рис. 1. Зависимости свободной энергии  $\Delta G(T)$  для различных реакций образования SiC(тв) [2]

В плазменной струе при температурах электропроводимости аргоновой плазмы (более 6000-7000 К [3]) происходит разложение и синтез SiC(тв) в плазме веществ невозможным. Как следует из зависимостей  $\Delta G(T)$ (см. рис. 1), протекание реакций образования непосредственно в плазме SiC(тв) становится возможным при отрицательных значениях  $\Delta G$ , т.е. при температурах менее 3000-3500 К. В работе [4] было показано, что наибольший выход порошка карбида кремния наблюдается в 1400...1700 диапазоне температур К. Таким образом, ДЛЯ образования SiC в плазме требуется определенное снижение температуры реакционной газовой смеси.

Плазменная струя практически всегда характеризуется поля (рис. 2), поэтому неоднородностью температурного периферийных зонах с температурой менее 3000 К возможно гомогенное (в газовой фазе) образование твердых частич SiC(тв), выпадающих на удаленную от плазмы поверхность подложки в виде ультрадисперсного пылеобразного порошка, не имеющего прочной связи с материалом подложки и легко удаляемого с поверхности.

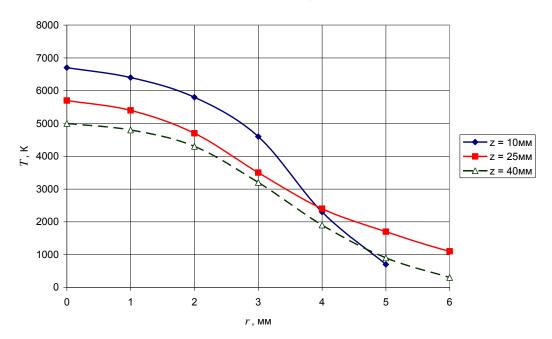


Рис. 2. Типичное распределение температуры по радиусу аргоновой плазменной струи на различном расстоянии z от среза сопла плазмотрона [3]

Помещая в высокотемпературную (электропроводящую) зону плазменной струи относительно холодную, например, стальную подложку, имеющую температуру существенно меньшую 3000 К, можно создать на поверхности подложки благоприятные условия для конденсации газообразных  $SiC_2$ (газ) и Si(газ). В процессе конденсации реакционной газовой смеси возможно гетерогенное

образование твердого покрытия непосредственно на поверхности При металлической подложки. этом, очевидно, существуют соотношения оптимальные температур И протяженности приповерхностного слоя плазмы и температуры поверхности подложки.

В работе [5] исследовалось формирование покрытия SiC из высокочастотной плазмы. Авторы отмечают, что температуре подложки, поддерживаемой искусственно, покрытие образуется рыхлым, низкого качества. По-видимому, при искусственном охлаждении подложки вследствие теплоотвода возрастает протяженность приповерхностного слоя плазмы и газа, имеющего температуру менее 3000 К. попадании реагентов в такой слой успевает пройти образование SiC(тв) еще до частиц твердого поверхности подложки. Таким образом, смешанное гомогенное (в газовой фазе) и гетерогенное (непосредственно на подложке) образование SiC может привести к образованию рыхлого покрытия за счет большого количества дефектов роста покрытия, вызванных ультрадисперсного непрерывным осаждением порошка. повышенной до оптимальных значений температуре подложки уменьшается протяженность приповерхностного (низкотемпературного) слоя плазмы и газа, и в этом случае значимое гомогенное образование твердых субмикронных частиц до подхода к поверхности подложки пройти не успевает.

температурой поверхности подложки, Наряду с фактором качественного формирования тонкопленочного ДЛЯ время непрерывного покрытия должно быть воздействия плазменной струи на обрабатываемую поверхность. Действительно, принимая во внимание, что наносимое покрытие (включающее соединения SiC, SiO<sub>2</sub> и др.) имеет теплопроводность существенно меньшую, чем теплопроводность металлической (например, при длительной подложки, непрерывной обработке поверхности плазменной струей может происходить уменьшение теплооотвода в массу подложки и значительный перегрев верхних слоев наносимого покрытия. Как следствие, возможно замедление скорости конденсации паров реагентов и уменьшение вероятности протекания реакций на обрабатываемой поверхности, ведущих к образованию покрытия. Не исключен даже процесс сублимации Таким образом, нанесение покрытия необходимо покрытия. проводить циклически с промежуточными охлаждениями изделия.

Наконец, необходимо учитывать, что увеличение концентрации исходных веществ приводит к возрастанию скорости химической реакции. Следовательно, для подавления

нежелательных химических реакций в газовой фазе (ведущих к образованию продуктов реакции в виде ультрадисперсного порошка, загрязняющего обрабатываемую поверхность) необходимо уменьшать расход исходных веществ. В результате уменьшается вероятность химического взаимодействия реагентов непосредственно в плазме до попадания их на подложку.

Таким образом, можно определить факторы для создания оптимальных условий нанесения тонкопленочных упрочняющих покрытий конденсацией из плазмы при атмосферном давлении:

- температура плазмы, контактирующей с поверхностью подложки (изделия);
  - температура поверхности подложки;
  - время непрерывного воздействия плазменной струи;
  - расход исходных веществ.

В реальных условиях формирования рассмотренных выше тонкопленочных покрытий, содержащих карбид кремния, при перемешивании плазменной аргоновой струи с окружающим воздухом возможно также образование оксидных соединений типа  $SiO_2$  и других. Следовательно, дополнительным влияющим фактором может быть состав исходных веществ и атмосферы плазмы.

На основании вышеизложенного процесс формирования тонкопленочного кремнийсодержащего покрытия осаждением из плазменной струи при атмосферном давлении можно представить следующим образом.

Плазменную струю, генерируемую дуговым плазмотроном с косвенного действия можно условно разбить на характерные зоны, в которых образование твердых соединений различным образом. При расположении обрабатываемой поверхности в зоне, имеющей температуру выше 3000 К, возможно образование плотного покрытия в момент конденсации газообразных реагентов на подложке. В зоне более низких температур должны протекать реакции ультрадисперсных твердых частиц в газовой фазе (вне подложки), приводящие к осаждению на поверхности изделия пылеобразного налета, не дающего эффекта упрочнения.

Обеспечить контакт подложки только с высокотемпературной зоной плазмы (при этом, не перегревая верхний слой формируемого покрытия) достаточно сложно т.к. на периферии этой зоны всегда располагается область с температурой менее 3000 К. Следовательно, в общем случае при формировании покрытия могут действовать оба механизма образования твердых соединений (как на подложке, так и в газовой фазе), но качественное упрочняющее

покрытие будет получаться при доминирующем процессе на поверхности подложки.

упрочняемой поверхности Активация плазменной дугового плазмотрона (при низком интегральном нагреве изделия – до 350-400 К) и относительно малая концентрация реагентов, подаваемых преимущественно В высокотемпературную плазмы, повышает вероятность гетерогенного протекания реакций синтеза твердых соединений непосредственно на поверхности момент конденсации на ней реагентов или изделия промежуточных продуктов, находящихся в газообразном состоянии.

Условия плазмохимического осаждения покрытий предполагают наличие В плазменной струе реагентов ионизированном или атомарном состоянии. С целью сохранения малых габаритов и маневренности технологического дугового плазмотрона следует ориентироваться на способ подачи исходных веществ в дуговой канал плазмотрона в газообразном виде. Однако подача таких элементов как кремний и углерод в плазменную струю в газообразном состоянии затруднена. 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 оптимальное соотношение окислителей (O) и восстановителей (H);
  - обладают достаточно высокой летучестью;
  - являются мало токсичными и недефицитными.

Для получения оптимального состава паров реагентов могут использоваться специальные добавки или многокомпонентные препараты (например, двухкомпонентный технологический препарат Сетол).

Наиболее эффективным, универсальным и легко реализуемым в производственных условиях является вариант плазмохимической обработки поверхности различных изделий, при котором основной эффект значительного повышения эксплуатационной стойкости достигается только за счет формирования на обрабатываемой

предварительно закаленной поверхности тонкопленочного упрочняющего покрытия.

Целью экспериментального исследования плазмохимического генератора НПХ-5-01 с усовершенствованной системой подачи защитного газа было изучение влияния основных регулируемых технологических факторов — дистанции обработки  $l_{\text{си}}$  и расхода плазмообразующего газа  $G_{\text{п.г}}$  на энергетические характеристики плазменной струи при нанесении тонкопленочного покрытия.

Для получения уравнений регрессии использовался полный факторный эксперимент  $2^2$  для двухуровневых факторов, представленных в таблице.

Варьируемые факторы при использовании плазмохимического генератора HПX-5-01

Фактор	Дистанция	Расход плазмообразующего
	$l_{\scriptscriptstyleCH}$ , мм	газа $G_{п.r}$ , л/мин.
Нулевой уровень $X_0$	15	2,2
Интервал варьирования $\varepsilon$	5	0,4

Остальные параметры режима поддерживались постоянными: ток сжатой дуги в плазмотроне 100 A, расход транспортирующего газа 1 л/мин, расход защитного газа 1,2 л/мин.

Опыты с подачей реагентов показали, что влияние паров реагентов, вводимых транспортирующим газом в плазменную струю, на эффективную мощность и эффективный тепловой радиус струи незначительно и находится в пределах погрешности эксперимента, имеющей следующие значения:

$$\Delta Q_{3} / Q_{3} = \pm 3.8 \%;$$
  
 $\Delta R_{a} / R_{a} = \pm 2 \%.$ 

Полученные уравнения регрессии для эффективной мощности  $Q_3$  и эффективного радиуса пятна нагрева  $R_q$  при использовании плазмохимического генератора НПХ-5-01 имеют вид:

$$\frac{\Delta Q_{\circ}}{Q_{\circ}} = -0.17 \frac{\Delta I_{\tilde{\mathrm{n}}\tilde{\mathrm{e}}}}{l_{\tilde{\mathrm{n}}\tilde{\mathrm{e}}}} + 2.16 \frac{\Delta G_{\tilde{\mathrm{I}}.\tilde{\mathrm{a}}}}{G_{\tilde{\mathrm{I}}.\tilde{\mathrm{a}}}},$$

$$\frac{\Delta R_{q}}{R_{q}} = -0.12 \frac{\Delta G_{\tilde{\mathrm{I}}.\tilde{\mathrm{a}}}}{G_{\tilde{\mathrm{I}}.\tilde{\mathrm{a}}}},$$

где  $l_{\text{си}}$  — дистанция между соплом плазмотрона и поверхностью имитатора изделия (зонда);  $G_{\text{п.г}}$  — расход плазмообразующего газа.

Как следует из полученных уравнений регрессии, значительно более сильное влияние на эффективную мощность  $Q_{9}$  оказывает расход плазмообразующего газа по сравнению с дистанцией обработки  $l_{\text{си}}$  — с увеличением расхода плазмообразующего газа растет эффективная мощность; с увеличением дистанции обработки эффективная мощность незначительно уменьшается.

Эффективный радиус пятна нагрева плазменной струи в данных экспериментах вообще менялся мало и с увеличением расхода плазмообразующего газа очень немного возрастал.

обработки Дистанция  $l_{\mathsf{C}\mathsf{N}}$ при покрытия нанесении минимальным термическим воздействием на OCHOBY использовании плазмохимического генератора НПХ-5-01) влияет на эффективную мощность плазменной струи почти в два раза слабее, чем на жестких режимах, совмещенных с повторной закалкой поверхностного слоя металла основы. Это дает возможность понизить требования к стабильности дистанции обработки, и даже вести при необходимости процесс нанесения покрытия вручную, а также – обрабатывать поверхности сложного профиля типа зубчатых колес. Процесс формирования тонкопленочного покрытия идет успешно при дистанциях обработки от 5 до 20 мм. Вид плазменной струи при ФПУ показан на рис. 3.

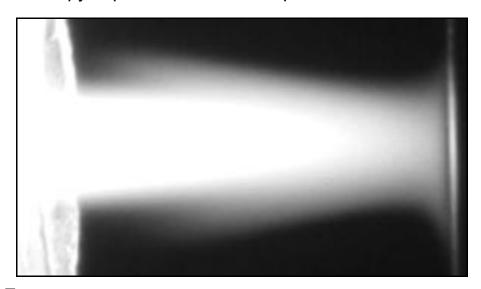


Рис. 3. Плазменная струя при нанесении тонкопленочного упрочняющего покрытия (дистанция обработки 15 мм)

Как уже выше отмечалось, условием качественного формирования тонкопленочного покрытия является контактирование обрабатываемой поверхности с зоной плазменной струи, имеющей температуру выше 3000-3500 К (см. рис. 1). При этом, ориентация обрабатываемой поверхности относительно оси плазменной струи может быть любой (даже параллельной оси

струи). Важно только чтобы с поверхностью изделия контактировала высокотемпературная зона плазмы, имеющая температуру выше 3000-3500 К. Проведенные эксперименты подтвердили этот вывод. Как видно из рис. 2, это условие выполняется при расстоянии *r* от оси плазменной струи до обрабатываемой поверхности не более 3 мм для расстояния *z* от среза сопла плазмотрона приблизительно до 20 мм. Таким образом, зубчатые колеса с модулем температов можно обрабатывать как цилиндрическую поверхность, например, по винтовой линии, располагая срез сопла плазмотрона на высоте порядка 5-10 мм над вершиной зуба. В зубчатых колесах с бо́льшим модулем необходимо обрабатывать каждый зуб отдельно.

## Выводы

- 1. При нанесении тонкопленочного алмазоподобного покрытия ориентация обрабатываемой поверхности относительно оси плазменной струи может быть любой (даже параллельной оси струи). При этом необходимым условием является контакт с поверхностью изделия высокотемпературной зоны плазменной струи, имеющей температуру выше 3000–3500 К.
- 2. Зубчатые колеса с модулем т≤5 можно обрабатывать как цилиндрическую поверхность, например, по винтовой линии, располагая срез сопла плазмотрона на высоте порядка 5 -10 мм над вершиной зуба. В зубчатых колесах с бо́льшим модулем необходимо обрабатывать каждый зуб отдельно.

## Литература

- 1. Тополянский П.А., Ермаков С.А, Соснин Н.А. Финишное плазменное упрочнение с нанесением тонкоплёночного покрытия. Высокие технологии в современном материаловедении. Сб. материалов международной научно-технической конференции. СПб: СПбГТУ.- 1997. С.99-100
- 2. Kong P., Young R.M., Huang T.T., Pfender E. Beta-SiC synthesis in an atmospheric pressure convection-stabilized arc. Proc. ISPC-7. Eindhoven. 1985. pp. 674-679
- 3. Физика и техника низкотемпературной плазмы. Под ред. С.В. Дресвина. М.: Атомиздат, 1972. 352 с.
- 4. Синярев Г.Б., Лукьянычев Ю.А., Корж С.С. и др. Термодинамическое исследование оптимальных условий получения карбида кремния плазмохимическим способом. Химия высоких энергий. 1974. Т.8. № 5. С.71-73
- 5. Goldfarb V.M., Goldfarb H.V. Formation of SiC coatings by a thermal RF plasma. Proc. ISPC-7. Eindhoven. 1985. pp. 685-691