

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева

А. Е. Михеев, А. В. Гирн, Д. В. Раводина

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ УПРОЧНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ И НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

*Утверждено редакционно-издательским советом
университета в качестве учебного пособия
для студентов магистратуры по направлению подготовки
24.04.01 «Ракетные комплексы и космонавтика»
очной формы обучения*

Красноярск 2021



УДК 621.79(075.8)

ББК 34.66я73

М69

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор В. П. ЖЕРЕБ

(Сибирский федеральный университет);

кандидат технических наук, доцент Н.А. Амельченко

(Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева)

Михеев, А. Е.

М69 Теория и технология упрочнения материалов и нанесения покрытий : учеб. пособие / А. Е. Михеев, А. В. Гирн, Д. В. Раводина ; СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск, 2021. – 120 с.

Рассмотрены вопросы теории и технологии создания неорганических металлических и неметаллических покрытий, включая строение и свойства поверхности, методы ее подготовки к нанесению покрытий, механизмы формирования и технологические особенности различных методов нанесения покрытий: химических и электрохимических, вакуумного напыления и газотермических.

Предназначено для студентов магистратуры по направлению подготовки 24.04.01 «Ракетные комплексы и космонавтика» очной формы обучения.

УДК 621.79(075.8)

ББК 34.66я73

© СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2021

© Михеев А. Е., Гирн А. В., Раводина Д. В., 2021



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
1. Основные сведения о защитных и упрочняющих покрытиях	6
1.1. Классификация покрытий и методов их получения	6
1.2. Требования к свойствам, материалам и процессам нанесения покрытий	8
1.3. Изменение физико-химических свойств поверхностей при нанесении покрытий	12
Контрольные вопросы и задания	16
2. Строения и свойства поверхности	17
2.1. Неоднородности на поверхности их роль в формировании покрытия	17
2.2. Дефекты поверхности и их роль в формировании покрытий	19
2.3. Химическая неоднородность поверхности	22
2.4. Поверхностная энергия кристаллов и ее роль при нанесении покрытий	23
2.5. Основные понятия процессов адсорбции	25
2.6. Адсорбированные вещества на поверхности материала изделия	30
Контрольные вопросы и задания	32
3. Химические и электрохимические методы нанесения покрытий	33
3.1. Основные понятия и определения	33
3.2. Сущность методов химического нанесения покрытий и их классификация	34
3.3. Технология нанесения металлических покрытий химическим восстановлением	36
3.4. Механизмы образования электролитических покрытий	40
3.5. Влияние режима электролиза на структуру и свойства электролитических покрытий	44
3.6. Влияние состава электролита на структуру и свойства электролитических покрытий	48
3.7. Количественные зависимости электрохимического процесса	49
3.8. Основные параметры электрохимического процесса	52
3.9. Технология и оборудование для нанесения электрохимических покрытий	53
Контрольные вопросы и задания	56
4. Вакуумное конденсационное нанесение покрытий	57
4.1. Обобщенная схема вакуумного конденсационного нанесения покрытий	57
4.2. Механизм и кинетика формирования вакуумных конденсационных покрытий	59



4.3. Основные параметры вакуумного конденсационного нанесения покрытий	63
4.3.1. Конструктивные параметры установок для нанесения покрытий	63
4.3.2. Энергетические параметры режима работы испарителя	63
4.3.3. Параметры распыляемого материала и условий его ввода в зону распыления	64
4.3.4. Параметры, характеризующие условия нанесения покрытий	64
4.3.5. Параметры потока конденсирующихся частиц	65
4.4. Методы вакуумного конденсационного нанесения покрытий	67
4.4.1. Классификация методов вакуумного конденсационного нанесения покрытий	67
4.4.2. Вакуумное конденсационное нанесение покрытий термическим испарением	68
4.4.3. Вакуумное конденсационное нанесение покрытий взрывным испарением-распылением материала покрытия	74
4.4.4. Вакуумное конденсационное нанесение покрытий ионным распылением	76
Контрольные вопросы и задания	82
5. Газотермическое нанесение покрытий	84
5.1. Классификация методов газотермического нанесения покрытий	84
5.2. Механизм и кинетика формирования потока напыляемых частиц	87
5.3. Основные параметры газотермического напыления	89
5.4. Ударное взаимодействие частиц	94
5.5. Формирование однослойных и многослойных газотермических покрытий	98
5.6. Плазменное напыление покрытий	101
5.6.1. Сущность метода плазменного напыления покрытий	101
5.6.2. Порошковые и проволочные способы плазменного напыления	102
5.6.3. Степень защиты процесса плазменного напыления	105
5.6.4. Основные параметры режима плазменного напыления	107
5.6.5. Параметры распыляемого материала	111
5.6.6. Преимущества и недостатки метода плазменного напыления	114
Контрольные вопросы и задания	115
Послесловие	117
Библиографический список	118



ПРЕДИСЛОВИЕ

Достижение высокого качества машин и аппаратов, выпускаемых промышленностью, немыслимо без применения наиболее прогрессивных, экономически выгодных технологических методов. В большинстве случаев современные машины эксплуатируются в жестких условиях контактирования с высокотемпературными газовыми потоками, агрессивными газами и абразивными веществами, вызывающими интенсивный износ или коррозию. В связи с этим возникает необходимость применения специальных приемов, обеспечивающих радикальное повышение износостойкости, жаропрочности, коррозионной стойкости и других свойств рабочей поверхности материалов.

Если проанализировать условия эксплуатации металлических, композиционных, порошковых, керамических изделий, то окажется, что в большинстве случаев они основную нагрузку несут своей поверхностью. Под нагрузкой в данном случае понимаются механические воздействия на поверхность: деформация и разрушение поверхности под действием механических сил, износ, химическое воздействие на поверхность жидкими или газовыми агрессивными средами, которые могут приводить к растворению поверхностных слоев, их окислению, взаимодействию с другими элементами с образованием непрочных отслаивающихся соединений, хрупких слоев и других веществ, ухудшающих работоспособность изделий.

Большой ущерб производству наносит коррозия. Другая причина выхода из строя машин и оборудования состоит в поломках, обусловленных разными видами износа (особенно абразивного), в первую очередь в парах трения.

Предотвращение коррозионного разрушения изделий и их износа возможно путем применения новых материалов, например сложнолегированных нержавеющей сталей, титановых сплавов, металлокерамических сплавов и других материалов взамен неизносостойких сталей.

Однако наиболее целесообразно изменение состава только поверхностных слоев, поскольку в первую очередь изнашивается и коррозионно разрушается именно поверхность. Таким образом, важнейшим приемом, увеличивающим работоспособность деталей машин, узлов, механизмов, являются использование упрочняющих и защитных покрытий.

В данном учебном пособии рассматриваются теоретические основы и технологические аспекты различных методов нанесения покрытий. В первой главе освещаются вопросы, связанные с классификацией покрытий и методов их получения, а также теоретические сведения и строения и свойствах поверхностного слоя. В последующих главах подробно описаны теоретические и технологические особенности различных методов нанесения покрытий, нашедшим широкое применение в современной ракетной технике.

Учебное пособие предназначено для студентов магистратуры, обучающихся по направлению подготовки 24.04.01 «Ракетные комплексы и космонавтика». Оно также может быть полезно студентам других технических направлений подготовки.



1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ЗАЩИТНЫХ И УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЯХ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОКРЫТИЙ И МЕТОДОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Покрытие – это слой или несколько слоев материала, искусственно полученных на покрываемой поверхности. Основное назначение покрытий – защита покрываемой поверхности от разрушения в результате взаимодействия ее с внешней средой за счет механических и физико-химических факторов (абразивного износа, коррозии и др.).

Различают внешние и внутренние покрытия.

Внешние покрытия имеют границу между покрытием и поверхностью изделия, при этом размер изделия увеличивается на толщину покрытия и возрастает масса изделия.

Во *внутренних покрытиях* отсутствует граница раздела покрытия и поверхности и размеры и масса изделия остаются неизменными, но изменяются свойства изделия. Внутренние покрытия еще называют *модифицирующими покрытиями*.

При нанесении покрытия должны решаться две основные задачи:

- изменение исходных физико-химических свойств поверхности изделий, обеспечивающих заданные условия эксплуатации;
- восстановление свойств, размеров, массы поверхности изделия, нарушенных условиями эксплуатации.

Покрытия наносят на стали и чугуны, никелевые, кобальтовые, хромовые и ванадиевые сплавы, тугоплавкие металлы и сплавы (молибден, вольфрам, ниобий, тантал), сплавы на основе активных металлов – титана и циркония, сплавы на основе легких и тяжелых цветных металлов (алюминия, магния, бериллия, цинка, меди), пластические массы и углеродистые изделия, керамические, композиционные и порошковые изделия. Часто покрытия на металлы, стекло, керамику, кремний, германий и другие полупроводниковые материалы, кроме повышения износостойкости и коррозионной стойкости, наносят для придания им специфических электрических, оптических и других свойств и качеств изделий, в том числе для получения микросхем на полупроводниковых кристаллах. Во многих случаях процессы нанесения покрытий лежат в основе технологии получения композиционных конструкционных материалов и изделий из них.



В настоящее время существует множество разнообразных покрытий и методов их получения (нанесения).

Согласно современной классификации различают следующие методы нанесения покрытий:

- химические;
- электролитические (гальванические);
- диффузионные;
- покрытие материалом в расплавленном состоянии;
- контактной металлизацией;
- с использованием неорганического порошка;
- вакуумным испарением, распылением или ионным внедрением;
- комбинированные методы, включающие два или более последовательно осуществляемых процесса.

Существуют и другие классификации покрытий:

- по назначению: защитные, конструкционные, технологические, декоративные, восстановительные, оптические;
- по физическим или химическим свойствам: металлические, неметаллические, тугоплавкие, химически стойкие, светоотражающие и т. д.);
- по природе элементов: хромовые, хромоалюминиевые, хромокремниевые и др.);
- по природе фаз, образующихся в поверхностном слое: оксидные, карбидные, алюминидные, силицидные, боридные и др.).

Рассмотрим наиболее важные покрытия, классифицированные по назначению.

Основное назначение защитных покрытий связано с их разнообразными защитными функциями. Большое распространение получили коррозионностойкие, жаростойкие, износостойкие, теплозащитные, электроизоляционные и отражающие покрытия.

Конструкционные покрытия и пленки – выполняют роль конструктивных элементов в изделиях. Особенно широко они используются в приборостроении, радиоэлектронной аппаратуре, интегральных схемах, турбореактивных двигателях (в виде срабатываемых уплотнений в турбине и компрессоре) и др.

Технологические покрытия предназначены для облегчения выполнения технологических процессов при производстве изделий, например, нанесение припоев при пайке сложных конструкций, при производстве полуфабрикатов в процессе высокотемпературного деформирования, сварке разнородных материалов и т. д.



Декоративные покрытия широко применяются при производстве бытовых изделий, украшений, повышении эстетичности промышленных установок и приборов, в медицинской технике и др.

Восстановительные покрытия дают большой экономический эффект при восстановлении изношенных поверхностей изделий, например гребных валов в судостроении, шеек коленчатых валов двигателей внутреннего сгорания, лопаток в турбинных двигателях, различного режущего и прессового инструмента.

Оптические покрытия уменьшают отражательную способность по сравнению с массивными материалами в основном благодаря геометрии поверхности. Профилеметрирование показывает, что поверхность некоторых покрытий представляет собой совокупность шероховатостей, высота которых колеблется от 8 до 15 мкм. На отдельных макронеровностях формируются микронеровности, высота которых колеблется от 0,1 до 2,0 мкм. Таким образом, высота неровностей соизмерима с длиной волны падающего излучения. Отражение света от такой поверхности происходит в соответствии с законом Френеля.

Классификации по другим признакам в данном учебном пособии не рассматриваются.

1.2. ТРЕБОВАНИЯ К СВОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И ПРОЦЕССАМ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Необходимость применения упрочняющих, восстановительных и декоративных покрытий в машиностроении обусловлена различными условиями эксплуатации деталей: температурой, давлением, скоростью и химической агрессивностью среды, абразивным износом, излучением и т. д. Конкретная совокупность этих условий определяет назначение покрытия (термостойкое, жаростойкое, эрозионно-стойкое, износостойкое, антифрикционное, коррозионно-стойкое, отражающее или поглощающее различные излучения). Независимо от этого материал покрытия должен полностью удовлетворять условиям эксплуатации детали как по температуре плавления, так и по механическим, теплофизическим и химическим свойствам. Вместе с тем необходимо обеспечить химическую и термодинамическую совместимость покрытия с материалом напыляемой детали, что имеет существенное значение для достижения высокой прочности сцепления покрытия с основой. В тех случаях, когда это выполнить невозможно, осуществляют напыление промежуточных подслоев.



Свойства покрытий в значительной степени зависят от метода их нанесения. Установлено, что значения плотности, а также механических и многих теплофизических свойств покрытий меньше, чем у монолитного материала, из которого нанесено покрытие, а количественные характеристики того или иного свойства зависят от метода и режима напыления.

Сформулируем основные требования к свойствам, материалам и процессам нанесения покрытий различного назначения.

Термостойкие покрытия. Термостойкость (термическая стойкость) – это свойство хрупких материалов (главным образом огнеупорных) противостоять, не разрушаясь, термическим напряжениям. Как правило, термостойкость определяется температурным градиентом, или числом циклов нагрева и охлаждения, выдерживаемых материалом до возникновения трещин или разрушений.

Материал для этих покрытий должен иметь температуру плавления $T_{пл}$, превышающую рабочую температуру (температуру эксплуатации) $T_{эсп}$, высокий коэффициент теплопроводности $A_{покр}$ и быть достаточно пластичным. Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) покрытия $a_{покр}$ должен иметь значения, близкие к КЛТР материала подложки. При эксплуатации покрытие не должно образовывать с материалом подложки легкоплавких эвтектик и должно быть химически стойким в рабочей среде. В диапазоне рабочих температур покрытие должно иметь как можно меньше фазовых превращений, приводящих к изменению объема.

Процесс нанесения термостойких покрытий должен обеспечить регулируемую в заданных пределах пористость, позволять управлять структурой покрытия и в минимальной степени влиять на фазовый состав напыляемого материала.

Жаростойкие покрытия. Жаростойкость (окалиностойкость, жаропрочность) – это свойство материалов выдерживать без существенных деформаций механические нагрузки при высоких температурах. Жаростойкость определяется сопротивлением ползучести, достаточной прочностью в течение длительного времени, а также способностью противостоять химическому разрушению поверхности под действием окислительной газовой среды при высоких температурах.

Материалы, применяемые в качестве жаростойких покрытий, должны иметь температуру плавления значительно выше рабочей температуры. В случае максимальных значений механических свойств материала (прочности, пластичности и т. д.) коэффициент теплопроводности должен быть минимальным. При рабочих темпера-



турах материал должен иметь минимальную ползучесть и высокий коэффициент теплового излучения, при этом коэффициент термического расширения $\alpha_{\text{покр}}$ покрытия должен быть близок к КЛТР основы.

Процесс нанесения жаростойких покрытий должен обеспечивать получение покрытий достаточной толщины с заданной пористостью, минимальными структурными и фазовыми превращениями, высокими механическими свойствами и прочностью сцепления.

Эрозионно-стойкие покрытия. Эрозионная стойкость – это свойство поверхностных слоев материалов не подвергаться разрушению в результате воздействия потоков газа, жидкости, твердых частиц, а также при кавитационных явлениях или под влиянием электрических разрядов.

Материалы для этих покрытий не должны иметь рабочие температуры значительно ниже $T_{\text{пл}}$, фазовые переходы с существенным изменением объема, образовывать легкоплавкие эвтектики с материалом подложки. Вместе с тем они должны отличаться высокими механическими свойствами, большой твердостью, высокой коррозионной стойкостью и близкими линейными коэффициентами термического расширения, близкими к КЛТР материала подложки.

Процесс нанесения эрозионно-стойких покрытий должен обеспечивать создание управляемых и стабильных в пространстве структур для композиционных материалов, минимальную пористость, высокую когезионную прочность и прочность сцепления с подложкой.

Износостойкие покрытия. Износостойкость – это свойство материала деталей машин противостоять изменению размеров, формы или состояния его поверхности вследствие остаточных деформаций от действующих нагрузок либо из-за разрушения поверхностного слоя при трении.

Материалы для этих покрытий должны иметь высокую твердость, большой модуль упругости E , высокий уровень механических свойств и малый коэффициент трения. Структура покрытия должна обеспечивать антисхватывание и возможность быстрой приработки к контртелу.

Процесс нанесения износостойких покрытий должен обеспечивать напыление покрытий большой толщины с минимальным припуском, волнистостью и шероховатостью, возможностью получения регламентированного уровня пористости, стабильных и управляемых структур поверхности. Покрытие должно иметь минимум остаточных напряжений и максимальную прочность сцепления с подложкой.



Антифрикционные покрытия. Эти покрытия, имеют низкий коэффициент трения и применяются для уменьшения износа и снижения трения скольжения.

Материалы для антифрикционных покрытий должны иметь минимальный коэффициент трения, структура покрытия должна обеспечивать антисхватывание и возможность быстрой приработки к контртелу, механические характеристики материала должны соответствовать эксплуатационным нагрузкам, он должен обладать достаточной износостойкостью и пластичностью.

Процесс нанесения антифрикционных покрытий должен обеспечивать выполнение тех же требований, что и для износостойких покрытий, с той лишь разницей, что толщина покрытия строго не ограничивается.

Коррозионно-стойкие покрытия. Коррозионная стойкость – это свойство материала сопротивляться химическому и электрохимическому воздействиям внешней среды. Она определяется скоростью коррозии, т. е. массой материала, превращенной в продукты коррозии с единицы площади поверхности в единицу времени, либо толщиной разрушенного слоя.

Вплоть до настоящего времени считалось, что газотермические покрытия в связи с наличием открытой пористости в качестве коррозионно-стойких применять невозможно. Однако последние разработки отечественных и зарубежных исследователей по уплотнению покрытий химическими и физическими методами доказали обратное.

Материалы для этих покрытий должны быть химически инертны к рабочей среде, иметь повышенную термодинамическую стабильность, способствовать торможению катодных и анодных процессов, а также отличаться стабильностью структуры во времени и в пространстве.

Процесс нанесения коррозионно-стойких покрытий должен обеспечить минимум механических напряжений в напыленном слое, наименьшую открытую пористость и высокую прочность сцепления.

Покрытия, поглощающие и отражающие различные излучения. Эти покрытия предназначены для использования в оптическом и радиочастотном диапазонах.

Материалы для данных покрытий должны иметь высокие механические свойства, стабильные характеристики в зависимости от температуры среды и воздействия атмосферы, необходимый уровень оптических коэффициентов (коэффициента отражения, коэффициента поглощения, степени черноты), так и диэлектрической и магнитной проницаемости.



Процесс нанесения таких покрытий должен обеспечивать минимальную пористость напыленного слоя, возможность управления структурой, стабильность свойств покрытия во времени и пространстве, а также высокую прочность сцепления покрытия с основой.

В большинстве случаев условия эксплуатации деталей таковы, что необходимо одновременное удовлетворение требований, предъявляемых к покрытиям нескольких назначений. Например, покрытия сопел ракетных двигателей на твердом топливе должны отличаться термо- и эрозионной стойкостью, для узлов трения поворотных сопел должны использоваться жаро- и износостойкие покрытия и т. д. При этом выбор материала становится особо сложной задачей, для решения которой требуется учет большого количества факторов, что невозможно без применения методов многофакторной оптимизации. Необходимо найти варианты, в наибольшей степени удовлетворяющие многим противоречивым требованиям, когда улучшение одних параметров приводит к ухудшению других. Задача оптимального проектирования покрытия сводится к нахождению субоптимального, т. е. более всего предпочтительного варианта.

Следует отметить, что только незначительная часть параметров (температура плавления, твердость, модуль упругости, механическая прочность) детерминированы, т. е. заданы конкретным числом, остальные задают, как правило, с использованием теории нечетких множеств. Эта теория дает возможность вводить в математические модели задач оптимального проектирования детерминированные и нечеткие требования в однородной форме, а для многофакторной оптимизации получать эффективные компромиссные решения.

Однако для проектирования покрытий аппарат теории нечетких множеств разработан пока недостаточно, в связи с чем выбор материалов и методов нанесения покрытий до сих пор осуществляется априорно и зачастую основывается на опыте конструкторов, материаловедов и технологов.

1.3. ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПРИ НАНЕСЕНИИ ПОКРЫТИЙ

Поверхностный слой играет определяющую роль в формировании эксплуатационных и других свойств изделий: его создание на поверхности твердого тела практически всегда изменяет физико-химические свойства в нужном направлении. Нанесение покрытий



позволяет восстановить свойства, утраченные ранее в процессе эксплуатации изделий. Однако чаще всего изменяются свойства исходных поверхностей изделий, полученные в процессе их производства. В этом случае свойства материала поверхностного слоя существенно отличаются от свойств исходной поверхности. Особенно это касается химического и фазового состава вновь созданной поверхности, в результате чего получают изделия с требуемыми эксплуатационными характеристиками, например высокой коррозионной стойкостью, жаростойкостью, износостойкостью и многими другими показателями.

Изменение физико-химических свойств исходных поверхностей изделий может быть осуществлено созданием как внутренних, так и внешних покрытий, возможны и комбинированные варианты (рис. 1.1).

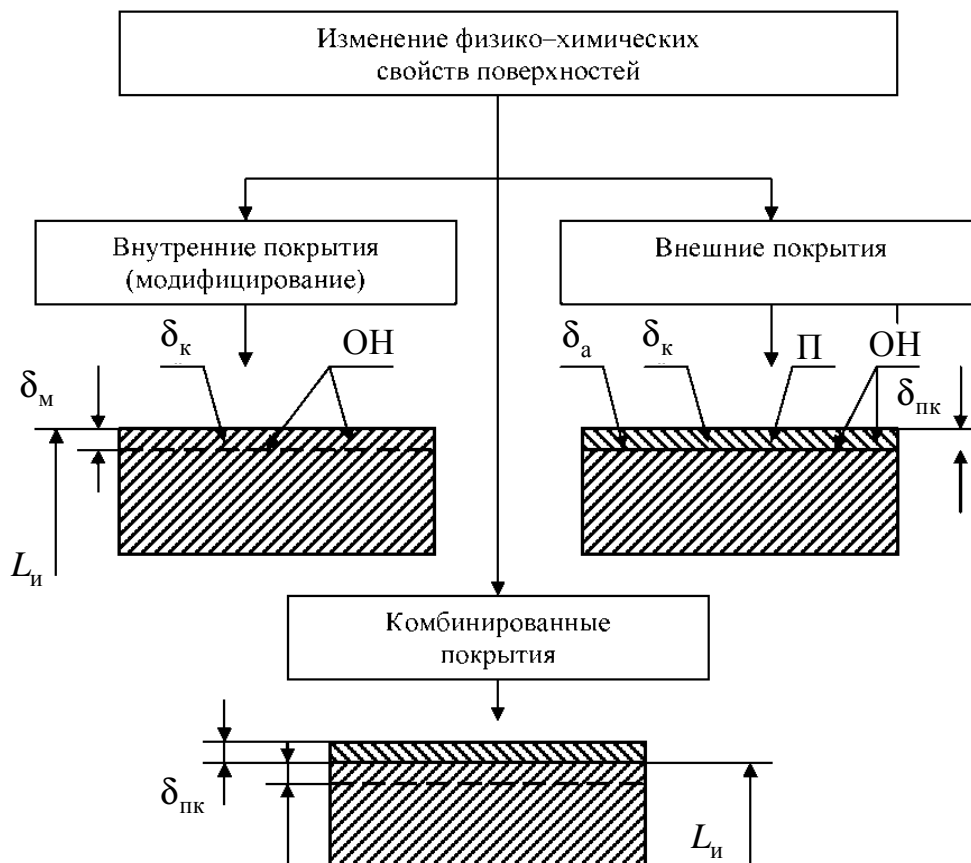


Рис. 1.1. Схема изменения физико-химических свойств поверхностей:

$L_{и}$ – исходный размер изделия; $\delta_{м}$ – глубина внутреннего слоя;
 $\delta_{пк}$ – толщина покрытия; $\sigma_{а}$ – адгезионная прочность покрытия;
 $\sigma_{к}$ – когезионная прочность покрытия; П – несплошности (поры и др.); ОН – остаточные напряжения



При нанесении *внутренних покрытий* остаются неизменными размеры изделий ($L_{из} = \text{const}$). Некоторые методы обеспечивают и постоянство массы изделия, в других методах – приращение массы ничтожно мало и им можно пренебречь. В этих покрытиях, как правило, отсутствует четкая граница модифицированного поверхностного слоя ($\delta_m \neq \text{const}$).

Внутренние покрытия создаются различными способами воздействия на поверхность исходного материала для ее модифицирования. На практике широко используются следующие методы воздействия: механические, термические, термодиффузионные и высокоэнергетические с проникающими потоками частиц и излучений (рис. 1.2).

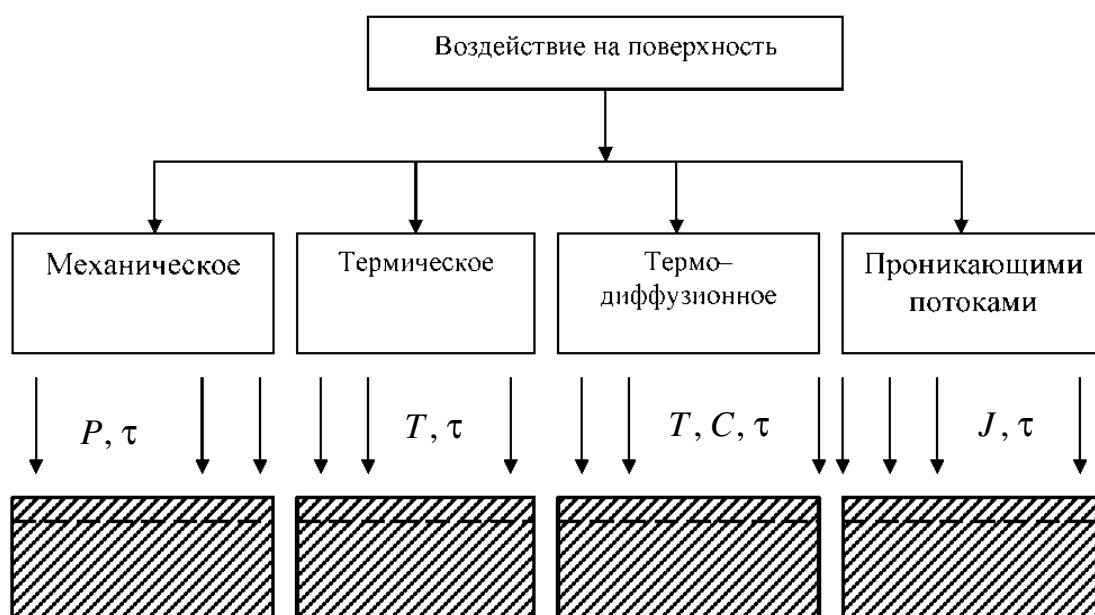


Рис. 1.2. Схема модифицирования поверхностей различными воздействиями:

P – давление; T – температура; C – диффундирующий элемент;
 J – энергия потока; τ – время

При формировании внутренних покрытий в поверхностном слое происходят процессы, приводящие к структурному изменению исходного материала на глубину от нанометрового диапазона до десятых долей миллиметра и более.

В зависимости от метода воздействия протекают следующие процессы:

- изменение зернистого строения материала;
- искажение кристаллической решетки, изменение ее параметров и типа;



- разрушение кристаллической решетки (аморфизация);
- изменение химического состава и синтезирование новых фаз.

Эти процессы приводят к повышению твердости и коррозионной стойкости, изменению электрических и магнитных свойств поверхности изделия.

При нанесении *внешних покрытий* размер изделия увеличивается ($L_{и} \neq \text{const}$) на толщину покрытия $\delta_{пк}$. Возрастает и масса изделия.

Практическое значение внешних покрытий очень велико. Их нанесение позволяет не только решать задачи по изменению физико-химических свойств исходных поверхностей, но и восстанавливать их после эксплуатации. Внешние покрытия часто выполняют роль конструкционного элемента, например покрытия-пленки при производстве интегральных схем.

Механизм и кинетика формирования внешних покрытий приведены на рис. 1.3. К настоящему времени разработано большое количество методов нанесения покрытий различного назначения из многих неорганических материалов.

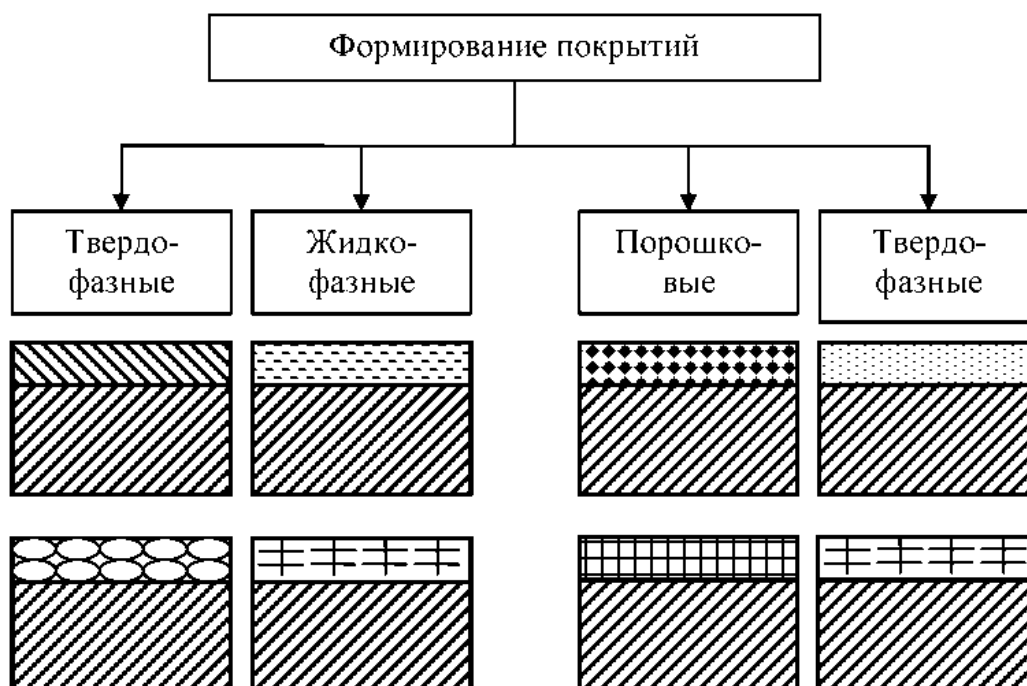


Рис. 1.3. Схемы формирования покрытий на твердой поверхности

Для анализа физико-химических процессов, связанных с нанесением покрытий, их целесообразно систематизировать по условиям



формирования. Представляется возможным выделить следующие группы покрытий, формирующихся на твердой поверхности: твердофазные, жидкофазные, порошковые и атомарные. Это позволяет определить оптимальные технологические режимы нанесения и способы подготовки поверхности для каждого отдельного метода напыления и применяемых материалов.

На практике встречаются и *комбинированные покрытия*. Например, при нанесении теплозащитных покрытий, отличающихся повышенным количеством несплошностей во внешнем слое, жаростойкость обеспечивается за счет внутреннего беспористого покрытия.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение понятия «покрытие».
2. Какие две основные задачи решаются при нанесении покрытий?
3. Назовите основное назначение и области применения покрытий.
4. По каким критериям классифицируют покрытия?
5. Какие покрытия называют защитными?
6. Укажите основные критерии классификации способов нанесения покрытий.
7. Назовите основные группы методов, классифицированных по состоянию наносимого материала.
8. Какие изменения происходят с физико-химическими свойствами поверхности при нанесении покрытий?
9. Назовите основные отличия внутренних и внешних покрытий.
10. Приведите пример комбинированных покрытий.



2. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ

2.1. НЕОДНОРОДНОСТИ НА ПОВЕРХНОСТИ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЯ

На процессы получения внешних покрытий высокого качества особенно большое влияние оказывает исходное состояние поверхности.

Прежде всего следует отметить, что любая поверхность твердого тела не может иметь идеального строения в принципе, поскольку сама поверхность является грубым дефектом кристаллического строения, имеющим большую протяженность и существенную неоднородность как по физическому состоянию, так и по химическому составу.

Первопричиной возникновения поверхностного слоя на любой твердой поверхности является обрыв его объема. При этом нарушается симметрия межатомных или межмолекулярных сил в объеме тела и на поверхности.

В наиболее идеальном представлении поверхность кристалла (металла, сплава, неограниченного неметаллического вещества) можно охарактеризовать как совокупность нескольких (пяти-шести) моноатомных слоев материала, непосредственно контактирующих с внешней средой и принимающих на себя первое ее воздействие.

Известно, что любой атом (ион), расположенный в объеме твердого тела, подвергается симметричному действию сил со стороны других окружающих атомов, который обеспечивает его нахождение в рассматриваемом микрообъеме в состоянии равновесия. На поверхности же состояние атома принципиально отличается от его состояния в объеме, что связано с нарушением связей между атомами: атом на поверхности имеет меньшее, чем в объеме, число ближайших соседей, и все они расположены по одну сторону от поверхности. Потеря симметрии связей в самом внешнем слое поверхности приводит к искажениям в нескольких (до пяти-шести) атомных слоях, непосредственно примыкающих к первому поверхностному слою, и уравновешиванию отсутствия атомного взаимодействия с аналогичным атомом со стороны внешней среды. Таким образом, поверхность представляет собой особую неравновесную область твердого тела глубиной в несколько атомных слоев.



По характеру искажения идеальных поверхностей их подразделяют на смещенные и перестроенные (рис. 2.1).

Атомы на смещенной поверхности сдвинуты на небольшие расстояния, не превышающие междуатомные, при этом связи между ними как в каждой атомной плоскости поверхности, так и между слоями не нарушаются и по своему типу остаются такими же, как и в объеме тела (рис. 2.1, *а*).

Атомы на перестроенной поверхности не находятся в положениях, соответствующих равновесным позициям в решетке данного кристалла (рис. 2.1, *б*). При этом связи, характерные для объема кристалла, могут быть нарушены и заменены специфическими поверхностными связями.

Как уже отмечалось, смещения атомных слоев или их перестроения обычно затрагивают в большей или меньшей степени пять-шесть слоев атомов, примыкающих к первому поверхностному атомному слою.

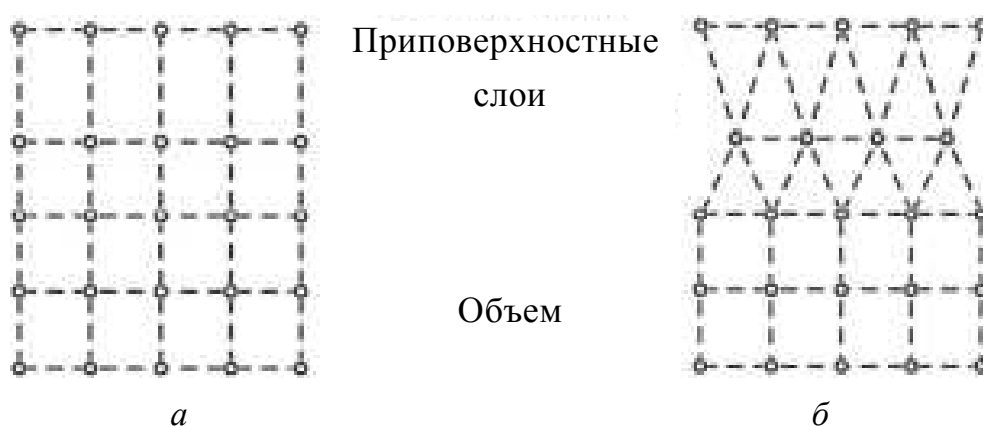


Рис. 2.1. Строение идеальной поверхности твердого тела:
а – смещенной; *б* – перестроенной

Возникновение поверхности в металлическом кристалле имеет свои особенности, связанные с распределением свободных электронов: происходит сглаживание электронной плотности на поверхности, с которой начинается эмиссия электронов, усиливающаяся с повышением температуры твердого тела. Это явление называется *экзоэлектронной эмиссией*.

Удаление электронов с поверхности и из прилегающих к ней нескольких атомных слоев приводит к возникновению положительного заряда в этих слоях, появлению отрицательного заряда на самой поверхности, связанного с плоским электронным слоем вблизи поверх-



ности. Таким образом, на поверхности присутствует двойной заряженный слой.

Характер тепловых колебаний атомов на поверхности также отличается от колебаний в объеме тела. Амплитуда колебаний атомов на поверхности обычно превышает амплитуду колебаний в объеме почти в два раза.

2.2. ДЕФЕКТЫ ПОВЕРХНОСТИ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ

Идеальный кристалл можно представить в виде бесконечной трехмерной системы точек со строгим регулярным расположением атомов в узлах элементарных ячеек различных типов кристаллографической симметрии. Реальные кристаллы отличаются от идеальных наличием дефектов кристаллического строения.

Дефекты кристаллического строения подразделяются на точечные, линейные и поверхностные.

Точечные дефекты могут быть двух типов: вакансии и междоузельные атомы. *Вакансией* называют дефект в кристаллическом строении, вызванный отсутствием одного атома в узловой точке (узле) и приводящий к смещению соседних атомов в окрестностях такого узла и искажениям межатомных связей. В упрощенном понимании это незанятый атомом узел решетки. Междоузельные атомы образуются в результате перехода атома из узла решетки в междоузлие. На месте атома, вышедшего из узла решетки в междоузлие образуется вакансия. В плотно упакованных решетках, характерных для большинства металлов, энергия образования междоузельных атомов в несколько раз больше энергии образования тепловых вакансий. Вследствие этого в металлах очень трудно возникают междоузельные атомы, а вакансии являются основными точечными дефектами.

Существует несколько механизмов образования вакансий в кристаллах, один из которых непосредственно связан с реакцией на поверхности. Этот механизм, называемый *механизмом Шоттки*, рассматривает выход атома из первого поверхностного слоя атомов в связи с его флуктуационно сильными тепловыми колебаниями на поверхности, завершающимися разрывом отдельных межатомных связей и переходом атомов во внешний адсорбционный слой. При этом на первом поверхностном атомном слое появляется свободный узел (вакансия), в который в любой последующий момент может перескочить



любой соседний атом, обеспечив перемещение возникшей вакансии в глубь кристалла. Вышедший в адсорбционный слой атом также не остается неподвижным. При его перескоках по поверхности он встречает другие такие же атомы, что приводит к образованию неровностей на этой поверхности и формированию ее сложного рельефа.

Вакансии могут формироваться и внутри твердого вещества. Их источником могут служить границы зерен, ступеньки на дислокациях и др. В частности, вакансии могут возникать внутри кристалла при его облучении альфа-частицами. При этом атом из узла может оказаться выбитым в соседнее междоузлие, образуя таким образом пару точечных дефектов: вакансию и междоузельный атом. Такой механизм образования точечных дефектов называется *механизмом Френкеля*.

Вакансии являются подвижными точечными дефектами. Они свободно двигаются в кристалле и могут выходить на свободную поверхность, образуя на ней дефект. При этом на поверхность могут выходить и комплексы точечных дефектов, образуя на поверхности мономолекулярные ступеньки.

Выходы атомов на свободную поверхность приводят к образованию выступов различных конфигураций (позиция 4 на рис. 2.2, в). Выходы на поверхность вакансий и вакансионных комплексов (скопления вакансий) способствуют появлению на этой поверхности ямок различной конфигурации (позиция 2 на рис. 2.2, в). Размер ямок и их конфигурация зависят от числа вакансий, выходящих на поверхность рассматриваемого микроучастка поверхности.

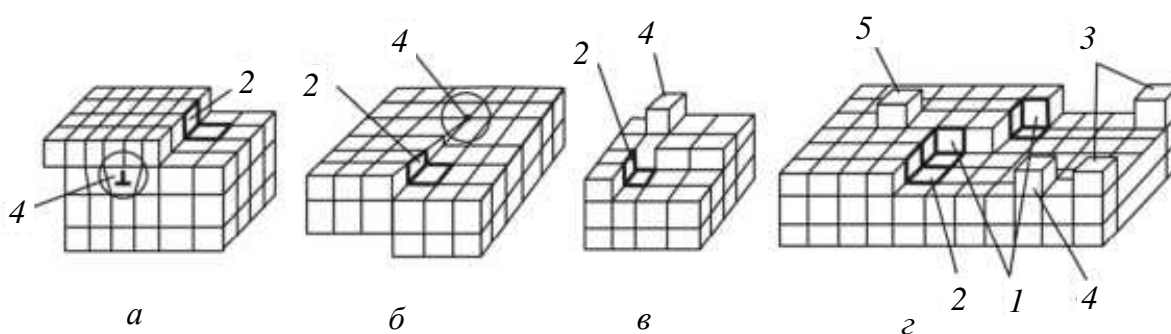


Рис. 2.2. Атомные конфигурации поверхности реального кристалла и возможные варианты расположения присоединяющихся атомов при формировании слоя покрытия (обозначения см. в тексте)

Простейшими видами *линейных дефектов* кристаллического строения являются краевые и винтовые дислокации.



Краевые дислокации возникают в результате сдвига одной части кристалла относительно другой по полной плоскости скольжения. При этом в результате действия напряжений, превышающих критические напряжения сдвига, одна из атомных плоскостей смещается из своего стабильного положения в промежуточное, становясь таким образом лишней плоскостью, также называемой *экстраплоскостью*.

При смещении под действием напряжений только части кристалла относительно другой его части происходит винтовое искажение атомной плоскости, в связи с чем дефект, образующийся таким образом, называется *винтовой дислокацией*.

Чаще всего в кристаллах не бывает чисто краевых и чисто винтовых дислокаций и дислокации являются смешанными.

Все линейные дефекты обязательно замыкаются либо внутри кристалла, образуя петли дислокаций, либо выходят своими концами на свободные поверхности кристаллов. Выход краевой дислокации на поверхность приводит к появлению на ней дефекта, называемого ямкой травления, обусловленного искажениями атомных связей в этой части кристалла (позиция 2 на рис 2.2, а). При выходе на поверхность кристалла винтовой дислокации на ней формируется винтовая ступенька (позиция на 2 рис 2.2, б), имеющая большое значение для роста кристалла в процессе кристаллизации и при нанесении на эту поверхность слоя покрытия.

Таким образом, выход физических неоднородностей на поверхность кристаллов вызывает появление на ней различных атомных конфигураций, что приводит к созданию сложной, физически дефектной, развитой поверхности, определяющей ее дальнейшее взаимодействие с внешней средой в период от окончания подготовки поверхности до нанесения покрытия.

Суммирование большого числа микродефектов на поверхности приводит к образованию макродефектов в виде заметной шероховатости и большей фактической протяженности развитой поверхности по сравнению с теоретически рассчитанной площадью поверхности.

Все рассмотренные варианты неровности поверхности отличаются площадью поверхности в локальном участке, числом ближайших соседних атомов, величиной свободной энергии, в связи с чем они обладают различной способностью к присоединению атомов вещества при возникновении атомно-молекулярных связей.

Легче всего осаждение атомов будет происходить в ямке тройного угла (позиция 2 на рис. 2.2, в), несколько сложнее – осаждение атомов в ямке двойного угла (позиция 2 на рис 2.2, а и б). Хуже всего



осаждение идет на свободной поверхности раздела материала изделия и внешней среды (позиция 4 рис. 2.2, в).

Таким образом, точечные и линейные дефекты характерны для любой реальной плоскости твердого тела. В атомных масштабах поверхность реальных кристаллов является шероховатой и имеет много других дефектов: границ зерен, мест выхода на поверхность дислокаций, искажений кристаллической решетки при механическом воздействии и др. Все это приводит к избытку энергии в поверхностном слое по сравнению с энергией внутри твердого тела.

2.3. ХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

Химическая неоднородность поверхности обусловлена тем, что в реальных материалах, технически чистых и даже повышенной чистоты, имеется хотя бы небольшое количество примесей. Еще больше, чем в объеме веществ, химическая неоднородность проявляется на поверхности и в прилежащих к ней нескольких атомных слоях.

Важнейшей примесью на поверхности практически в любых веществах является кислород, поступающий к поверхности из окружающего воздуха и образующий с материалом основного вещества окисные пленки.

Почти все металлы, за исключением благородных (золота, платины, серебра) после получения любым методом чистой металлической поверхности в течение определенного времени покрываются тонким слоем окислов. Это время зависит от химической активности вещества. У алюминия такая пленка образуется в течение нескольких секунд, для меди необходимо несколько минут, хром, никель окисляются в течение нескольких часов и даже суток.

Использование относительно высокой степени вакуума (до 10^{-6} Па) не устраняет окисления, а лишь несколько его замедляет.

У благородных металлов на поверхности вместо окисной пленки возникает комплекс адсорбции кислорода. Он отличается от оксида структурой и меньшей прочностью химических связей и может быть полностью удален с поверхности нагреванием тела.

Химически неоднородным является и возникающий на поверхности мономолекулярный слой жирной кислоты, который образуется при попадании (даже локальном) на изделие органических веществ – жиров. Тонкая пленка жирной кислоты при этом возникает и распространяется по поверхности с очень большой скоростью (за несколько секунд).



2.4. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛОВ И ЕЕ РОЛЬ ПРИ НАНЕСЕНИИ ПОКРЫТИЙ

Строение поверхности, наличие на ней дефектов физического и химического характера определяет уровень поверхностной энергии кристалла. *Поверхностной энергией (энергией поверхности)* называют величину энергии, необходимую для образования единицы площади новой поверхности. Другими словами, это энергия, требуемая для разрыва всех атомных связей на единице площади поперечного сечения образца.

Совершенно очевидно, что наличие на поверхности кристалла дефектов физического происхождения (ступенек, ямок, выступов различного характера, макрошероховатостей и т. д.) увеличивает фактическую протяженность поверхности по сравнению с идеально ровной поверхностью раздела. Поэтому увеличение числа дефектов на образующей поверхности увеличивает значение поверхностной энергии.

Величина поверхностной энергии определяется числом атомных связей в единице поперечного сечения образца, которые необходимо разрушить для образования этой поверхности. В свою очередь количество атомных связей зависит от внутреннего атомного строения вещества, т. е. от типа кристаллической решетки, свойственной изучаемому веществу.

Полная поверхностная энергия складывается из работы образования поверхности, необходимой для преодоления сил межатомного или межмолекулярного взаимодействия или перемещения молекул или атомов из объема фазы в поверхностный слой, и теплового эффекта, связанного с этим процессом. В термодинамике полная удельная поверхностная энергия определяется по формуле

$$U = \sigma + q = \sigma T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right),$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия; q – скрытая теплота образования единицы площади (связанная энергия); T – абсолютная температура; $\frac{d\sigma}{dT}$ – удельная поверхностная энтропия, имеющая обычно отрицательное значение.

Теоретическое и экспериментальное определение величины поверхностной энергии представляет собой сложную задачу.



Величину поверхностной энергии σ можно рассчитать, если полагать, что процесс разрыва связей идентичен испарению (сублимации) атомов и энергия атомизации E_s равна энергии сублимации dH_s , разделенной на общее число связей. Для расчета требуются следующие характеристики кристаллического строения: координационное число – количество ближайших соседних атомов в решетке; их число во второй координационной сфере; величина атомного радиуса; количество атомов, приходящихся на одну атомную ячейку и плотность упаковки, т. е. отношение объема, занятого сферическими атомами, к объему, занимаемому ячейкой. Эти сведения для основных типов кристаллических решеток: простой кубической (ПК), объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гранецентрированной кубической (ГЦК) даны в табл. 2.1.

Для примера рассчитаем энергию связи для ГЦК-решетки. Энергия единичной межатомной связи может быть определена по уравнению

$$E_1 = \frac{dH_s}{0,5 \cdot z \cdot N},$$

где 0,5 обозначает, что каждая разорванная связь относится к двум одновременно образующимся поверхностям; z – координационное число; N – количество атомов в молекуле.

Таблица 2.1

Характеристики строения основных типов кристаллических решеток

Характеристика решетки	Тип решетки		
	ПК	ОЦК	ГЦК
Координационное число	6	8	12
Атомный радиус	$0,5a$	$0,433a$	$0,353\ 5a$
Число атомов в одной ячейке	1	2	4
Плотность упаковки	0,5	0,68	0,74
Число атомов во второй координационной сфере	12	6	6

ГЦК-решетка образуется чередованием плотноупакованных плоскостей. Каждый атом имеет шесть ближайших соседей в этой плоскости и по три ближайших атома в параллельных плоскостях ниже и выше данной. Разрыв между этими плоскостями равноценен разрушению трех связей и образует две поверхности. Поэтому для образования единичной поверхности (в расчете на один атом) необходимо затратить энергию, равную $3/2E_1$:

$$\frac{3}{2}E_1 = \frac{6 \cdot dH_s}{2 \cdot z \cdot N} = \frac{dH_s}{4 \cdot N}.$$



Если на плоскости (111), по которой идет разрушение, имеется N_0 атомов на 1 см^2 , то поверхностная энергия

$$\sigma = \frac{dHs \cdot N_0}{4 \cdot N}.$$

При атомном радиусе 0,3 нм число $N_0 \approx 10$, число атомов в 1 моле вещества $N = 6,02 \cdot 10^{23}$. После подстановки этих значений в формулу получим $\sigma = 4,15^{-10} dHs$.

С учетом табличных значений теплоты сублимации поверхностная энергия для серебра, золота, меди составляет соответственно 1,14; 1,55; 1,38 Дж/м². Аналогичным образом можно рассчитать поверхностную энергию веществ, имеющих другие типы решетки.

При кристаллизации и полиморфных превращениях значение поверхностной энергии изменяется скачкообразно. Величина скачка зависит от изменения числа связей в соответствии с перегруппировкой в расположении атомов кристаллической решетки. Например, при затвердевании поверхностная энергия вещества увеличивается на 10...30 % по сравнению с его поверхностной энергией его в жидком состоянии. Это нужно учитывать при создании покрытий с переходом через жидкую фазу.

Поверхностная энергия определяет протекание многих процессов, в том числе смачивание и адгезию в жидкофазных процессах, таких как наплавка, пайка, оплавление покрытия, пропитка покрытия расплавами. От величины поверхностной энергии также зависит зарождение и рост покрытия при его нанесении вакуумными или плазменными методами, прочность сцепления покрытия с поверхностью.

2.5. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ

Роль внешней среды и ее взаимодействие с поверхностью материала очень важны как для процессов формирования покрытий в химически активной среде, так и при взаимодействии свежей чистой поверхности с кислородом воздуха и другими веществами, приводящими к загрязнению поверхности и образованию оксидных и иных пленок.

Основными процессами при взаимодействии поверхности с внешней средой являются:

– адсорбция, в том числе физическая и химическая адсорбция; контактное осаждение молекулярного вещества на поверхности изделия, включая процессы зарождения и роста наносимого покрытия,



растворение нанесенного вещества в материале основы и диффузия его в глубь материала;

– химическая реакция на поверхности с образованием пленок с новой кристаллической решеткой и индивидуальными свойствами.

Адсорбция – это способность твердого тела (адсорбента) удерживать на своей поверхности атомы и молекулы другого вещества (адсорбата), приводящая к его аномально высокой концентрации на поверхности по сравнению с содержанием в объеме либо в окружающей среде.

Адсорбция происходит под действием некомпенсированных сил межатомного взаимодействия в поверхностном слое адсорбента, которые притягивают молекулы адсорбата из приповерхностной области. Адсорбция уменьшает поверхностную энергию адсорбента и является начальной стадией взаимодействия между твердым веществом и внешней средой.

В среднем на 1 см² чистой металлической поверхности приходится примерно 10¹⁵ адсорбционных позиций. Поэтому атомы адсорбата из внешней среды сильно затрудняют изучение строения чистой металлической поверхности. Только применение сверхвысокого вакуума, например космического, позволило исследовать чистую металлическую поверхность. Во всех иных случаях через 2...3 с после образования свежей металлической поверхности она покрывается мономолекулярным слоем адсорбируемого вещества (адсорбата).

Различают физическую и химическую адсорбцию.

При физической адсорбции адсорбированный слой связан с поверхностью слабыми межатомными связями, например силами Ван-дер-Ваальса. Теплота физической адсорбции, как правило, невелика и редко превосходит 40 кДж/моль. Процесс физической адсорбции обратим, относится к неактивируемым, протекает с высокой скоростью. Наиболее часто физическую адсорбцию связывают с взаимодействием поверхности с газовой фазой. Количество адсорбированного газа снижается при уменьшении давления и возрастании температуры.

Простейшее уравнение мономолекулярной адсорбции предложено У. Генри:

$$\Theta = k \cdot P,$$

где k – коэффициент пропорциональности; P – давление.

Уравнение Генри справедливо при очень низких степенях заполнения Θ молекулами адсорбата однородной поверхности адсор-



бента. Коэффициент пропорциональности k зависит главным образом от температуры и характера взаимодействия адсорбента с адсорбатом.

Уравнение Генри описывается изотермой, которая представляет собой прямую линию 1 (рис. 2.3).

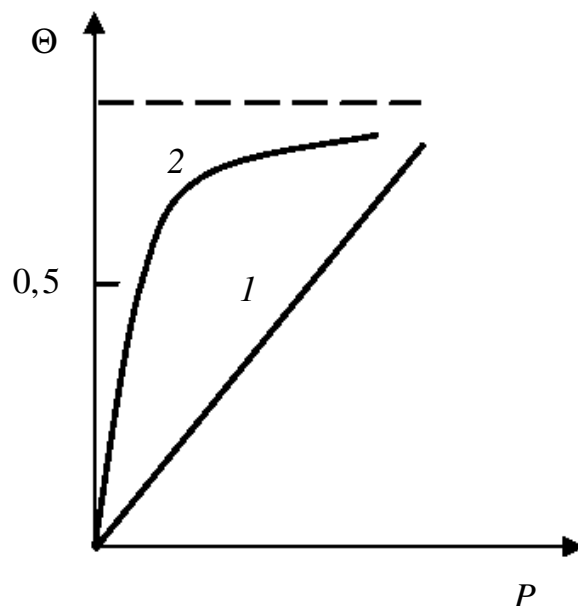


Рис. 2.3. Зависимость изменения количества адсорбированного вещества от давления

С увеличением давления P рост адсорбированного мономолекулярного слоя замедляется. Молекула адсорбата испытывает трудности в закреплении на еще не занятом пространстве поверхности адсорбента. Изотерма становится выпуклой (кривая 2), а значение Θ стремится к единице (см. рис. 2.3).

Выпуклые изотермы описываются уравнением Ленгмюра:

$$\Theta = \frac{a \cdot P}{(1 + a \cdot P)},$$

где a – адсорбционный коэффициент, аналогичный по физическому смыслу константе k в уравнении Генри.

Следует отметить, что уравнение Ленгмюра справедливо только для мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности, при этом возможностью притяжения молекул адсорбата между собой и их подвижностью вдоль поверхности адсорбента пренебрегают. При дальнейшем увеличении давления адсорбата происходит заполнение второго, третьего и других слоев и процесс переходит в полимолекулярную адсорбцию.



Поверхность твердых адсорбентов в основном неоднородна. Одни участки благоприятны для адсорбции, а другие неблагоприятны. С ростом давления адсорбата полимолекулярная адсорбция происходит одновременно по всей поверхности с различной степенью интенсивности.

Процесс адсорбции почти всегда сопровождается выделением теплоты, которую называют *теплотой адсорбции*. Прочность адсорбционного слоя может быть оценена по величине теплоты адсорбции. С увеличением теплоты прочность адсорбции возрастает. При переходе к полимолекулярной адсорбции теплота адсорбции приближается к теплоте конденсации адсорбата.

Химическая адсорбция (хемосорбция) представляет собой процесс поглощения поверхностью жидкого или твердого тела веществ из окружающей среды, сопровождающийся образованием химических соединений. При хемосорбции выделяется значительное количество теплоты – 80...125 кДж/моль. Взаимодействие кислорода с металлами (окисление) дает значительно более высокие значения теплоты хемосорбции, достигающие 400 кДж/моль.

Подобно химическим реакциям, хемосорбция требует для своего протекания значительной энергии активации. Следовательно, при увеличении температуры процесс хемосорбции ускоряется и она становится активируемой.

Хемосорбция относится к избирательным процессам и зависит от химического сродства адсорбента и адсорбата, которое наряду с температурой определяет скорость протекания реакции. В одних случаях реакции протекают медленно, в других – очень быстро. Например, при взаимодействии газов с чистыми металлами или металлоподобными поверхностями наблюдается исключительно быстрая хемосорбция, что связано со слабой насыщенностью связями поверхностных атомов, при этом она протекает при минимальных значениях энергии активации. Хемосорбция начинается на наиболее активных участках поверхности и происходит до тех пор, пока вся поверхность не покроется мономолекулярным слоем адсорбата.

По сравнению с физической адсорбцией хемосорбция чувствительна к давлению окружающей среды.

Наличие на поверхности хемосорбированных пленок в значительной мере уравнивает некомпенсированные оборванные связи поверхностных атомов. Поверхностная энергия при этом достигает минимальных значений, что следует учитывать при подготовке поверхностей для нанесения покрытий. Для удаления хемосорбирован-



ных поверхностных соединений (загрязнений) требуются значительные энергетические воздействия.

Существует ряд признаков, по которым химическую адсорбцию отличают от физической:

– различие в теплоте адсорбции: при физической она менее 42 кДж/м^2 , при химической – более чем на порядок выше, т. е. выше 420 кДж/м^2 ;

– физическая адсорбция обратима, хемосорбция обычно нет;

– физическая адсорбция – неактивируемый процесс, он протекает без инкубационного периода, почти мгновенно; химическая адсорбция происходит медленно, так как она связана с определенной энергией активации;

– хемосорбция зависит от кристаллографической ориентации зерен, наличия дефектов, кромок и т. п., она преимущественно развивается на наиболее активных участках поверхности, в то время как на физическую адсорбцию состояние поверхности не влияет;

– физическая адсорбция существенно зависит от давления внешней среды и ускоряется при его росте; хемосорбция мало зависит от давления.

При повышении температуры физическая адсорбция может переходить в хемосорбцию после преодоления некоторого энергетического барьера – энергии активации хемосорбции ($E_{\text{акт}}$).

Наглядное представление о различных процессах физической и химической адсорбции можно получить при анализе кривых изменения количества адсорбированного вещества в зависимости от температуры (рис. 2.4).

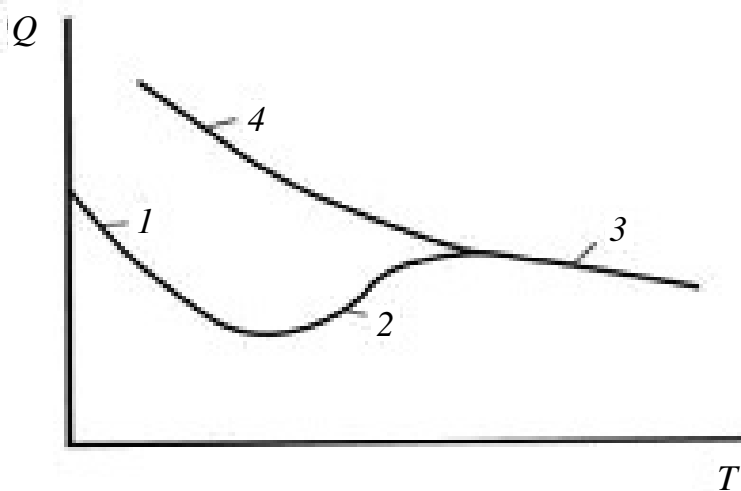


Рис. 2.4. Зависимость количества адсорбированного вещества Q от температуры (обозначения см. в тексте)



Кривая 1 на рис. 2.4 описывает физическую адсорбцию, при которой количество адсорбируемого вещества уменьшается с ростом температуры. При дальнейшем повышении температуры (участок кривой 2) количество адсорбируемого вещества растет, что обусловлено началом развития хемосорбции. Затем, когда поверхность заполняется адсорбатом, количество поглощаемого вещества снова начинает уменьшаться (выход на кривую 3). Участок кривой 2 соответствует переходу от физической адсорбции к химической. Физическая адсорбция на участке 1 обратима, а на участке 2, соответствующем переходу от одного вида адсорбции к другому, – необратима. Поэтому при охлаждении количество адсорбируемого вещества на поверхности изменяется по кривым 3 и 4. Разница в количестве адсорбированного вещества после окончательного охлаждения (участок между кривыми 4 и 1) соответствует количеству вещества, образовавшего с поверхностью прочные химические связи.

2.6. АДСОРБИРОВАННЫЕ ВЕЩЕСТВА НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛА ИЗДЕЛИЯ

К физически адсорбированным веществам, часто присутствующим на поверхности изделий, относят простые и сложные газы, твердые частицы различной природы, влагу, жировые вещества (рис. 2.5).

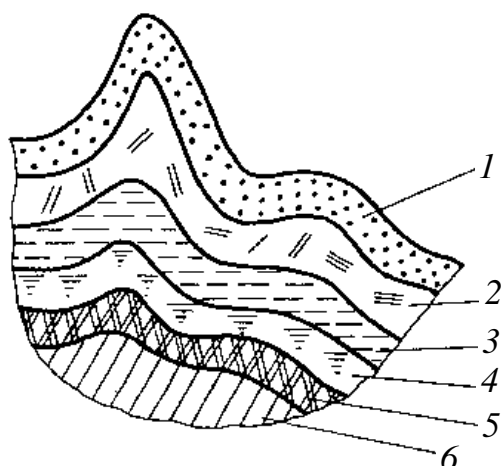


Рис. 2.5. Состояние поверхности материалов подложки и покрытия перед контактом:

1, 2, 3, 4, 5 – адсорбированные слои пыли, масла, влаги, газов соответственно; 6 – хемосорбированный слой; 7 – материал покрытия



В практике нанесения покрытий эти вещества называют *физически адсорбируемыми загрязнениями поверхности изделия*.

Простые и сложные газы. Поверхность материала изделия всегда соприкасается с газовой фазой даже в условиях ведения процессов в разреженных газовых средах. Наиболее вероятна физическая адсорбция атмосферных газов: азота и кислорода. В отдельных случаях может наблюдаться адсорбция рабочих газов: аргона, водорода, углеводородов и др.

Твердые частицы. В первую очередь это различного рода пыль, оседающая вместе с газовой фазой, а также более крупные агломераты (загрязнения) неорганического или органического происхождения: сажа, ворсинки, абразивные частицы, солеобразные соединения и др.

Влага. Физически адсорбированная влага всегда присутствует на поверхности изделия. Основным источником влаги – окружающая атмосфера. Следы влаги на поверхности могут быть результатом технологического цикла при производстве изделий. Возможно оседание влаги и в процессе нанесения покрытий.

Жировые вещества. Различают в основном два вида жировых загрязнений: животного и растительного происхождения. Животные, или омыливаемые, жиры попадают на поверхность разными путями, даже при соприкосновении с незащищенными руками в процессе подготовке изделий к нанесению покрытий. Растительные или минеральные жиры или масла, попадают на поверхность изделия при их производстве, хранении или в результате эксплуатации (например, при смазке трущихся поверхностей). Жировые загрязнения наиболее прочно связаны с поверхностью. Их отрицательное влияние на адгезионную прочность покрытий особенно велико.

Физически адсорбированные загрязнения имеют слабые межатомные связи на поверхности изделий. В связи с этим их удаление с поверхности не представляет особых трудностей.

К хемосорбированным на поверхности изделий веществам относят:

- оксидные пленки на металлах или металлоподобных материалах;
- пленки сложного состава, например оксинитридные, оксикарбидные и др.;
- оксидные и более сложные пленки, содержащие кристаллизационную воду.

Образованию на поверхности хемосорбированных соединений предшествует физическая адсорбция. Физически адсорбированные



вещества при определенных условиях вступают в реакцию с поверхностными атомами материала изделия, образуя химические соединения. Как было показано ранее, хемосорбция относится к активируемым процессам. Например, повышение температуры всегда ускоряет образование хемосорбированных загрязнений на поверхности изделий. Основным условием протекания хемосорбции является наличие химического сродства адсорбата с адсорбентом.

Хемосорбированные соединения образуют прочные связи с поверхностными атомами. В связи с этим их удаление при подготовке поверхности для нанесения покрытий, как правило, затруднено.

Большинство поверхностей изделий содержат как физически, так и химически адсорбированные вещества. Особенно это относится к металлам и металлоподобным материалам. Однако даже оксидные материалы могут иметь на поверхности хемосорбированные соединения, в частности содержать кристаллизационную влагу или иметь в кристаллической решетке оксида замещенные атомы адсорбата, что приводит к необходимости предварительной очистки поверхности перед нанесением покрытий.

Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризуйте роль, которую играет поверхность изделия при нанесении покрытий.
2. Дайте определение понятия «поверхностная энергия».
3. Какое влияние на уровень поверхностной энергии оказывают поверхностные явления?
4. Назовите основные виды адсорбции.
5. Какие процессы происходят при физической адсорбции?
6. Какие значения имеет теплота хемосорбции?
7. Назовите основные группы физически адсорбированных веществ.
8. Какие вещества, находящиеся на поверхности изделий, относят к хемосорбированным?
9. Какое влияние на протекание адсорбционных процессов оказывает температура?
10. Каким образом загрязнения поверхности изделий влияют на адгезионную прочность получаемых покрытий?



3. ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

3.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Получение покрытий из растворов химические и электрохимическими методами является классическим примером процессов, позволяющих проследить формирование наносимых слоев путем последовательного присоединения атомов к поверхности покрываемого изделия при ее взаимодействии с ионно-реакционной средой.

В ГОСТ 9.008–82 определения способов получения покрытий, осуществляемых из водных растворов – электролитов.

Химический способ получения покрытий – это получение металлического или неметаллического неорганического покрытия в растворе солей без электрического тока от внешнего источника. Примерами получения покрытий химическим способом являются: для металлических покрытий, полученных восстановлением, – никелирование, меднение, серебрение и др.; для неметаллических покрытий, полученных окислением, – оксидирование, фосфатирование, хроматирование и др., которые применяют также для дополнительной обработки покрытия.

Из химических способов нанесения покрытия широкое промышленное применение нашли никелирование, меднение и серебрение.

Электрохимический (гальванический) способ получения покрытия – это получение металлического или неметаллического неорганического покрытия в электролите под действием электрического тока от внешнего источника.

Катодное восстановление металла – это электрохимический способ получения металлического покрытия на металле, являющемся катодом.

Анодное окисление – это электрохимический способ получения неметаллического неорганического покрытия на металле, являющемся анодом.

Контактный способ получения покрытия – это получение покрытия из раствора солей наносимого металла погружением покрываемого металла, находящегося в контакте с более электроотрицательным металлом.



3.2. СУЩНОСТЬ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

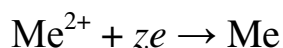
Впервые металлическое покрытие методом химического восстановления было получено немецким химиком Ю. Либихом в 1836 г. Он осуществил химическое серебрение стекла и впоследствии разработал технологию процесса серебрения, которая получила промышленное применение.

Использование в технике различных деталей сложного профиля с глубокими внутренними полостями и узкими каналами заставило исследователей искать новые пути нанесения металлических покрытий, поскольку широко применяемый гальванический способ в этом случае не обеспечивал необходимого качества покрытия.

Одним из таких путей явилось нанесение покрытий химическим способом, т. е. без применения электрического тока.

Покрытия, полученные химическим способом, отличаются меньшей пористостью, чем нанесенные гальваническим способом, при одинаковой толщине и высокой равномерности.

Химическое осаждение металлов представляет собой процесс восстановления, протекающий по уравнению



где Me^{2+} – ионы металла, находящиеся в растворе; z – валентность металла; ze – количество электронов; Me – металл покрытия.

Находящиеся в растворе ионы металла Me^{2+} соединяются (в зависимости от валентности) с соответствующим количеством электронов ze и превращаются в металл Me .

В случае химического осаждения необходимые электроны образуются в результате химического процесса, происходящего в растворе, применяемом для получения покрытия. При гальваническом осаждении необходимые для восстановления ионов металла электроны поставляются внешним источником тока.

В зависимости от химического процесса, происходящего при осаждении покрытия, различают следующие методы:

– *контактный метод (метод погружения)*, при котором покрываемый металл погружается в раствор, содержащий соль более электроположительного металла, и покрытие осаждается за счет разности потенциалов, возникающей между покрываемым металлом и ионами, находящимися в растворе;

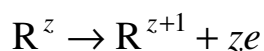


– *контактно-химический метод (метод внутреннего электролиза)*, при котором осаждение производится за счет разности потенциалов, возникающей при контактировании покрываемого металла с более электроотрицательным металлом в процессе погружения в раствор соли металла, которым осуществляют покрытие;

– *метод химического восстановления*, при котором покрываемый металл погружают в раствор, содержащий соль осаждаемого металла, буферизирующие и комплексообразующие добавки и восстановитель, при этом ионы осаждаемого металла восстанавливаются в результате взаимодействия с восстановителем и осаждаются на покрываемом металле, причем данная реакция протекает лишь на металлической поверхности, являющейся каталитической для данного процесса.

В первых двух методах осаждение покрытия основано на принципе обмена электронами между двумя металлами.

В случае метода химического восстановления необходимые для восстановления металла электроны получают за счет применяемого восстановителя R^z .



где R^z – восстановитель; R^{z+1} – ион восстановителя.

Восстановитель R^z , окисляясь, отдает свои электроны, а находящиеся в растворе ионы металла Me^{z+} , приобретая эти электроны, превращаются в атомы и осаждаются в виде металлической пленки.

В процессе осаждения металлов химическим способом в соответствующих участках протекают микротоки, образующиеся в результате отдельных химических реакций. Эти токи чрезвычайно малы и равномерны, что обеспечивает равномерность осаждения покрытия.

Растворы для осаждения металлических покрытий химическим способом обычно содержат соль осаждаемого металла, комплексообразующие и буферизирующие добавки, соответствующий восстановитель и ряд специальных добавок (ускорители, стабилизаторы и др.). Комплексообразующие и буферизирующие добавки стабилизируют раствор за счет образования комплексных соединений и поддерживают постоянную его кислотность.

Покрyтия, получаемые методом погружения, очень тонкие, обычно их толщина составляет доли микрометра и поэтому защитными свойствами не обладают. Такие покрытия используются в качестве подслоя при гальванической металлизации, для обеспечения процесса пайки и т. д.



Методом химического восстановления и контактно-химическим получают покрытия значительной толщины – 5...30 мкм и более, пригодные для защиты от коррозии.

3.3. ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ

Процесс нанесения металлических покрытий химическим способом включает в себя следующие технологические операции:

- предварительную подготовку поверхности изделий;
- приготовление рабочих растворов электролитов;
- нанесение покрытий на изделие;
- термическую и механическую обработку поверхности.

Рассмотрим эти операции более подробно.

Предварительная подготовка поверхности изделий. Химические покрытия в зависимости от функциональных свойств осаждают на черные металлы и сплавы, цветные металлы, а также на неметаллические поверхности (пластмассу, керамику, фарфор, стекло). Перед нанесением химического покрытия поверхность образца должна быть подготовлена соответствующим образом. Характер предварительной обработки поверхности зависит от природы материала, на который осаждается химическое покрытие. Для получения высококачественных покрытий, прочно сцепленных с материалом основы, необходимо обеспечить должную чистоту поверхности изделия.

Подготовка поверхности деталей включает в себя следующие операции:

- механическую обработку;
- химическую обработку;
- электрохимическую обработку;
- активацию поверхности.

Механическая обработка включает шлифование, полирование, галтовку, пескоструйную очистку. Чаще всего применяют шлифование и полирование. Для получения поверхности требуемой чистоты деталь шлифуют в несколько переходов, используя крупно- и мелкозернистые абразивы, а затем и специальные пасты, мастики, жиры. Так, стальные детали рекомендуется шлифовать в три перехода. Полируют детали на кругах из байки, бязи, полотна, покрытых полировочными пастами.



Последующие операции *химической или электрохимической обработки поверхности деталей* производят с целью удаления различных загрязнений, остатков эмульсий, полировочных паст, окисных пленок и т. п. Жировые загрязнения органического или минерального происхождения удаляют промывкой деталей в органических растворителях: бензине, керосине, дихлорэтано, трихлорэтилене. Обезжиривание в бензине производят последовательно в нескольких емкостях, протирая детали волосяными щетками или кистями. При использовании для этих целей дихлорэтана или трихлорэтилена обработку ведут в закрытых аппаратах погружением детали в перемешиваемую жидкость или пропуская паров (распылением) растворителя.

Хорошие результаты дают ультразвуковые методы очистки деталей. В этом случае их погружают в емкость с моющим раствором (трихлорэтиленом, бензином, керосином, растворами щелочей), в котором при помощи специальных вибраторов возбуждают ультразвуковые колебания. Под их воздействием частички жидкости и грязи получают ускорение, их связь с деталью нарушается, благодаря чему они быстро удаляются с поверхности. Отечественная промышленность выпускает специальное оборудование различной производительности и мощности для ультразвуковой очистки деталей. Жировые загрязнения с деталей окончательно удаляют химическим или электрохимическим способом.

Заключительной операцией является *активация поверхности*.

Химическое восстановление металлов является автокаталитической реакцией, так как металлическая пленка, образовавшаяся в начальный период, катализирует дальнейшую реакцию восстановления этого же металла. Но для начальной стадии восстановления металла необходимо, чтобы покрываемая поверхность проявляла каталитические свойства по отношению к этой реакции. Такими свойствами обладают главным образом металлы *d*-элементов VIII группы и некоторые другие металлы.

Однако это не относится к таким металлам, как медь, вольфрам, титан, а также к неметаллическим материалам, которые не являются катализаторами реакции окисления восстановителя. Поэтому для придания каталитических свойств поверхности ее подвергают специальной обработке – активации.

Существуют различные способы активации, сущность которых заключается в нанесении металла-катализатора на покрываемую поверхность. Наиболее распространенный способ активации включает две последовательные операции: сенсibilизирование и активирова-



ние. *Сенсибилизация* (повышение чувствительности) заключается в обработке поверхности раствором солей Sn^{2+} , Fe^{2+} , Tl^{3+} , Ge^{2+} . Самым эффективным способом сенсибилизации является обработка поверхности в растворе SnCl_2 . *Активирование* состоит в обработке сенсибилизированной поверхности растворами соединений каталитически активных металлов: Pd, Pt, Ag, Au, Rh, Ru, Os, Ir. Наибольшее распространение получили растворы, содержащие соединения Pd (II).

Приготовление рабочих растворов электролитов. Растворы для получения химических покрытий в простейшем случае содержат соль металла и восстановитель. Однако такие растворы неустойчивы, и ионы металла восстанавливаются с образованием металлического осадка во всем объеме раствора. В начальный момент времени реакция взаимодействия ионов металла с восстановителем является некаталитической, но по мере образования частиц металла реакция принимает каталитический характер и ее скорость возрастает с увеличением поверхности покрытия.

Для стабилизации раствора в него вводят:

- комплексообразующие вещества (лиганды), которые обеспечивают образование прочных комплексов с ионами металла. С увеличением прочности комплекса скорость реакции взаимодействия ионов металла с восстановителем уменьшается;
- вещества, создающие определенное значение pH (щелочи или кислоты, буферирующие добавки);
- стабилизаторы – специальные вещества, которые в малых концентрациях (1...100 мг/л) значительно повышают стабильность раствора.

Нанесение покрытий на изделие. Технологическое оборудование для осаждения покрытий химическим восстановлением конструируют исходя из конкретных производственных задач: крупные детали навешивают в ванны при помощи специальных приспособлений, мелкие покрывают насыпью в барабанах, трубы (прямые или змеевики) – на установках, обеспечивающих возможность прокачки раствора через внутренние полости, и т. д. Зачастую установки для химического нанесения покрытий располагают в гальванических цехах, что дает возможность использовать имеющееся там оборудование для обезжиривания, изоляции, травления, промывки, сушки и термообработки деталей.

Упрощенная схема аппарата для нанесения химических покрытий представлена на рис. 3.1.



Химическое нанесение покрытий осуществляют в непроточных или проточных растворах. В одних случаях раствор после обработки в нем одной-двух партий деталей выливают и заменяют свежим; в других раствор фильтруют, корректируют и используют многократно.

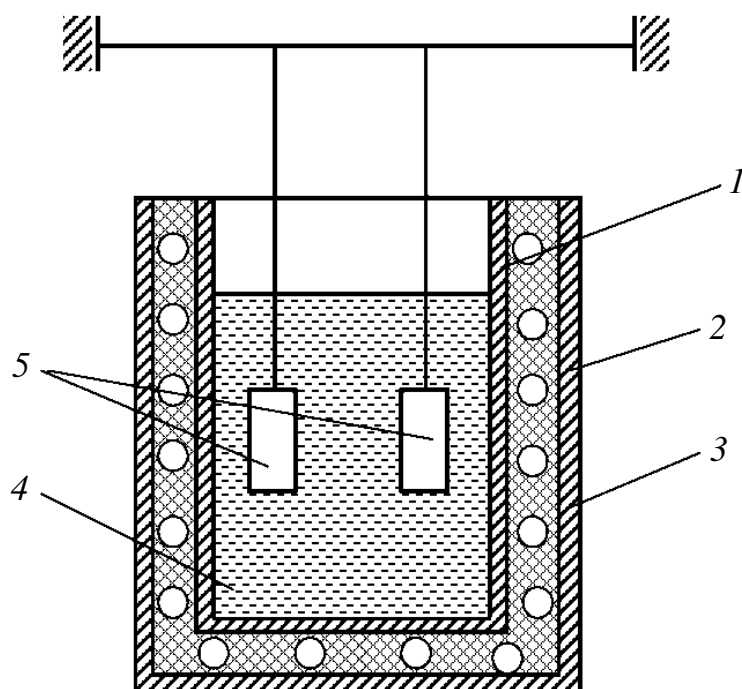


Рис. 3.1. Аппарат для нанесения химических покрытий:

- 1 – реактор; 2 – кожух; 3 – электронагреватель;
4 – рабочий раствор; 5 – покрываемые детали

Установка для одноразового покрытия деталей в непроточном растворе обычно имеет сварную железную или фарфоровую ванну, которую вставляют в емкость большего размера – термостат. Пространство между стенками обеих ванн заполняют водой или маслом, которые нагревают электронагревательными приборами или острым паром. Снаружи термостат имеет теплоизоляционный слой (например, из листового асбеста, на который надевают кожух). В ванну помещают контактный термометр с терморегулятором, обеспечивающим поддержание требуемой температуры рабочего раствора.

Термическая обработка покрытий. Эта технологическая операция играет важнейшую роль в обеспечении основных эксплуатационных характеристик покрытий. Для каждого материала необходимо обеспечить такой режим термообработки, при котором покрытие приобрело бы обусловленные служебные характеристики, а материал основы сохра-



нял исходные свойства. Такой режим в каждом случае может быть найден, как правило, экспериментальным путем, на базе знания характера структурных превращений в покрытиях в зависимости от температуры и времени нагрева и среды, в которой он осуществляется.

В некоторых случаях, особенно когда покрытия не подвергаются силовым нагрузкам, обходятся без термической обработки.

Механическая обработка покрытий. Эта обработка выполняется в случаях, когда необходимо обеспечить заданные геометрические размеры и определить класс шероховатости поверхности, что особенно важно при восстановлении прецизионных деталей. Основными видами механической обработки покрытий являются шлифование, полирование и притирка. Как правило, этим видам обработки подвергаются детали, покрытия на которых прошли термообработку.

3.4. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Защитно-декоративные и механические свойства гальванических покрытий во многом зависят от их структуры. Многочисленными исследованиями установлено, что чем плотнее и мельче структура электролитических (гальванических) покрытий, тем выше их защитно-декоративные и механические свойства. Поэтому в процессе нанесения металлических покрытий на поверхность металлических изделий методом электролитического осаждения, называемом *гальваностегией*, состав электролита и режим работы ванн подбирают таким образом, чтобы они обеспечивали получение плотных и мелкокристаллических покрытий. Однако далеко не все металлы при обычных условиях электролиза способны образовать такие покрытия.

Мелкокристаллические гладкие покрытия из растворов простых солей образуют только железо, никель и кобальт, причем лишь при низких температурах.

Покрытия цинка, меди, сурьмы и висмута являются сравнительно мелкокристаллическими лишь при небольших толщинах, при значительных толщинах покрытия этих металлов получают крупнокристаллическими, а иногда даже дендритообразными.

Неудовлетворительные покрытия дают также серебро, золото и платина, если их осаждение ведется из растворов простых (некомплексных) солей.

Покрытия свинца из уксуснокислых и азотнокислых растворов, а также олова из хлористых и сернокислых электролитов также имеют крупнокристаллическую структуру. Мелкокристаллические по-



крытия этих металлов могут быть получены лишь при наличии в электролите поверхностно-активных веществ.

Процесс электрокристаллизации металлов, как и всякий другой процесс кристаллизации твердых тел, имеет две фазы: возникновение центров кристаллизации – кристаллических зародышей – и рост кристаллов. Каждая из этих фаз процесса характеризуется определенной скоростью, зависящей от условий, в которых идет кристаллизация. В тех случаях когда скорость образования новых центров кристаллизации превышает скорость роста уже образовавшихся кристаллов, формируется большое число мелких кристаллов, т. е. покрытие имеет мелкокристаллическую структуру. При обратном соотношении скоростей, т. е. когда скорость роста кристаллов велика по сравнению со скоростью образования новых зародышей, относительно небольшое число кристаллов вырастает до крупных размеров (в пределах могут расти единичные кристаллы).

Фактором, определяющим скорость возникновения кристаллических зародышей при кристаллизации твердого тела из раствора, является степень пересыщения последнего β , характеризуемая отношением

$$\beta = \frac{c}{c_n},$$

где c – концентрация раствора, из которого идет кристаллизация; c_n – равновесная концентрация насыщенного раствора.

Чем больше давление P отличается от единицы, тем выше скорость образования зародышей и, следовательно, мельче кристаллы, составляющие покрытие.

Для расплавов роль степени пересыщения играет степень переохлаждения жидкой фазы. Для случая катодного выделения металла за степень пересыщения может быть принята величина, пропорциональная плотности тока. Коэффициент пропорциональности зависит от природы металла. Он представляет собой величину, обратную току обмена. Физический смысл этой величины заключается в следующем: поверхность металла, кристаллизующего в раствор его соли и находящегося в равновесии с ним, обменивается ионами с раствором, т. е. за единицу времени какое-то число ионов из кристаллической решетки металла переходит в раствор, а такое же число ионов из раствора переходит в твердую фазу. Реальность этого обмена доказана методом радиоактивных изотопов. А поскольку ионы несут вполне определенный электрический заряд, то скорость обмена может быть выражена в электрических единицах, например в амперах на 1 см^2 поверхности металла. Эта величина и называется током обмена.



Таким образом, для процесса электрокристаллизации

$$\beta = \frac{i}{i_0},$$

где I – плотность тока, при которой ведется осаждение; i_0 – ток обмена.

Для разных металлов величина тока обмена составляет от 10 до 10 А/см². Она также зависит от концентрации соли металла в растворе, температуры и других факторов, но в значительно меньшей мере, чем от природы металла. Поэтому при одной и той же плотности тока металлы, для которых ток обмена мал (например, никель, железо), образуют плотные мелкокристаллические покрытия, а металлы с большим током обмена в тех же условиях кристаллизуются в виде отдельных крупных кристаллов (например, олово и свинец).

Для одного и того же металла увеличение плотности тока приводит к уменьшению размеров кристаллов, из которых состоит покрытие.

Величина тока обмена в неявном виде входит в *уравнение Тафеля*, определяя значение постоянной A :

$$W = \frac{A}{e^{\eta B}}, \quad (3.1)$$

где W – вероятность (или скорость) образования кристаллических зародышей; e – основание натуральных логарифмов; A и B – постоянные величины; η – катодная поляризация (перенапряжение).

Поэтому имеется связь между величиной B и поляризацией катода. Действительно, мелкокристаллические покрытия образуются в условиях значительной катодной поляризации, в тех же случаях, когда поляризация мала, покрытия, как правило, имеют крупнокристаллическую структуру.

Из уравнения (3.1) вытекает, что чем больше перенапряжение, тем больше скорость образования кристаллических зародышей и, следовательно, тем больше вероятность образования покрытий с мелкокристаллической структурой. В целом же можно отметить, что величина поляризации тесно связана с условиями, при которых ведется осаждение металла. Это дает возможность изменять структуру и свойства гальванических покрытий в широких пределах, соответствующим образом выбирая условия их получения.

Рассмотрим, как происходит рост уже возникших на катоде кристаллических зародышей.



Микроскопические наблюдения за развитием кристаллов металла на катоде позволили обнаружить ряд интересных особенностей этого процесса. Оказалось, что рост кристалла происходит слоями в строго определенной последовательности: образование каждого нового слоя начинается на ребре или вершине кристалла, откуда этот слой распространяется по всей грани. При этом осаждение металла сосредоточено на кромке растущего слоя, называемой фронтом роста, перемещающейся по грани кристалла. Вся остальная поверхность кристалла сохраняет инертность. Характерно, что каждый новый слой имеет совершенно гладкую поверхность, параллельную грани, по которой он распространяется. Распространение слоя прекращается, как только он достигнет противоположного ребра кристалла. В итоге растущая грань периодически перемещается параллельно самой себе. Возникновение нового слоя и его распространение по грани может начаться и до того, как закончилась постройка предыдущего. Тогда на грани видны сразу несколько перемещающихся ступенек – фронтов роста.

Объяснение наблюдаемой картины роста кристалла заключается в том, что поверхность кристалла неоднородна в энергетическом отношении, т. е. на ней имеются точки, где постройка кристаллической решетки происходит легче, и, следовательно, процесс идет при меньшем перенапряжении (рис. 3.2).

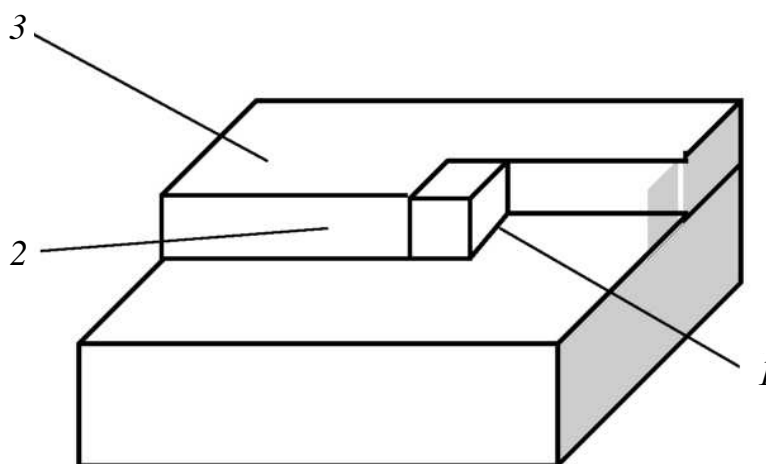


Рис. 3.2. Активные участки на растущей грани кристалла:

1 – наиболее активное место; 2 – менее активное место; 3 – наименее активное место

Таковыми точками на правильно ограниченном кристалле являются вершины и ребра, так как атомы, занимающие эти места, имеют меньшее число соседей и, значит, их валентные связи менее насыщены. По-



этому рост нового слоя на грани начинается от ребра или вершины. По этой же причине достройка возникшего слоя предпочтительнее, чем образование нового: энергетически выгоднее достраивать незавершенные слои кристаллической решетки, чем начинать новые.

Если ничто не препятствует росту уже существующих на катоде кристаллов, то образования новых зародышей не происходит и покрытие получается крупнокристаллическим (условия электролиза могут быть выбраны даже таким образом, что на катоде будет расти вообще только один кристалл).

Причинами, вызывающими прекращение роста кристалла, могут быть либо местное обеднение электролита ионами осаждаемого металла, либо блокирование поверхности кристалла посторонними частицами, адсорбирующимися из раствора. В обоих случаях поляризация катода возрастает и начинается образование новых зародышей.

3.5. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

На структуру и свойства электролита оказывают влияние такие параметры, как плотность тока, температура электролита, перемешивание электролита, структура основы, количество выделяющегося при электролизе водорода и направление тока.

Плотность тока. При малых значениях плотности тока концентрационные изменения вблизи катода не оказывают существенного влияния на процесс электрокристаллизации и рост образовавшихся зародышей кристалла происходит беспрепятственно. В итоге получают покрытия, состоящие из отдельных крупных кристаллов.

При переходе к большим значениям плотности тока концентрационные изменения вблизи катода становятся настолько ощутимыми, что это приводит к резкому изменению картины электролиза: повышение плотности тока уменьшает концентрацию ионов осаждаемого металла у поверхности катода и увеличивает сдвиг потенциала катода. Благодаря этому создаются условия, при которых возникают все новые и новые центры кристаллизации и образуются покрытия с мелкокристаллической структурой.

Таким образом, повышение плотности тока способствует получению мелкокристаллических покрытий.

Однако при осаждении металла из водного раствора соли плотность тока нельзя повышать неограниченно, так как после достиже-



ния предельного значения тока сдвиг потенциала станет настолько велик, что потенциал катода достигнет величины, при которой возможен интенсивный разряд других имеющихся в растворе ионов, например ионов водорода. В результате покрытие может получиться рыхлым, дендритообразным или губчатым, а выход металла по току резко падает.

В связи с тем что предельно допустимая плотность тока в сильной мере зависит от прочих условий электролиза, ее оптимальное значение подбирают с учетом факторов, определяющих условия электролиза (концентрации соли выделяемого металла и других солей, кислотности электролита, температуры, перемешивания электролита и т. д.).

Температура электролита. Повышение температуры электролита влечет за собой существенные изменения: увеличиваются растворимость солей и электропроводность электролита, уменьшается пассивация анодов, т. е. повышается анодный выход по току, в ряде случаев в растворе появляются или исчезают коллоидные образования (гидроокиси железа, никеля и т. д.), изменяется потенциал разряда ионов (снижается перенапряжение выделения водорода и металлов) и т. д. Каждое из этих изменений в свою очередь влияет на качество покрытий, в связи с чем воздействие температуры оказывается сложным и в различных условиях электролиза проявляется по-разному.

Однако в качестве общего положения можно отметить, что повышение температуры, улучшая условия диффузии ионов и уменьшая перенапряжение, снижает катодную поляризацию и тем самым способствует образованию покрытий крупнокристаллической структуры. Это нежелательное влияние на структуру покрытия может быть компенсировано применением более высоких плотностей тока и повышением интенсивности работы ванны, поэтому в гальваностегии электролиз часто ведется при повышенных температурах.

Перемешивание электролита. Перемешивание электролита благодаря увеличению скорости диффузии уменьшает концентрационную поляризацию и ведет к образованию покрытий наиболее крупнокристаллической структуры. Вместе с тем перемешивание позволяет применять и более высокие плотности тока, что, как уже отмечалось выше, оказывает обратное перемешиванию действие на ход электрокристаллизации.

В перемешиваемых ваннах, используя правильное сочетание температуры электролита и плотности тока, можно получить плотные металлокристаллические покрытия. А поскольку большие плотности тока экономичнее, то часто предпочитают работать с перемешивани-



ем для повышения плотности тока. При этом чем выше предполагаемая плотность, тем интенсивнее должно вестись перемешивание электролита.

Перемешивание электролита обычно осуществляют продуванием сжатого воздуха, периодическим качанием катодных штанг с подвесками либо с помощью механических мешалок.

Перемешивание сжатым воздухом неприменимо для железных и всех цианистых электролитов, состав которых под действием кислорода и уголекислоты воздуха подвержен изменению.

Для того чтобы осевшие на дно нерастворимые загрязнения после взмучивания в процессе перемешивания электролита не осаждались на катоде, рекомендуется непрерывно фильтровать электролит, который, после прохождения фильтров, возвращается в ванны свободным от механических загрязнений.

Влияние структуры основы. Установлено, что в ряде случаев структура покрытия воспроизводит структуру основы. Так, например, если осаждение меди из кислой ванны производить на катоде, представляющем собой литую крупнокристаллическую медь, то структура основы настолько точно воспроизводится покрытием, что границу между покрытием и основой нельзя заметить даже на микрошлифе.

Срастание покрытия с основой особенно усиливается при осаждении металла на предварительно протравленной поверхности с обнаженной структурой. Перерывы в процессе электролиза несколько ослабляют силу срастания, но не препятствуют полностью этому процессу.

Воспроизведение структуры в электролитическом покрытии наблюдается и при покрытии одного металла другим, отличающимся от первого как по своей природе, так и параметрами кристаллической решетки. Примером может служить покрытие кадмия на олове. Однако следует заметить, что это явление характерно лишь для покрытий и основ, имеющих крупнокристаллическую структуру. Если же покрытие (например, медь из цианистых ванн) или основа (например, катод из гальванически осажденного никеля) имеют мелкокристаллическую структуру, то явление воспроизводимости структур отсутствует.

Влияние выделяющегося при электролизе водорода. В больших или меньших количествах водород образуется во время работы почти всех обычно используемых гальванических ванн. Исключение составляет процесс осаждения меди из кислого электролита, для которого поляризационная кривая катода лежит вне области потенциалов разложения водных растворов. Для хромовых ванн до 90 % всего пропускаемого электричества тратится на выделение водорода.



В большинстве же других ванн оно составляет несколько процентов. Количество образующегося на катоде водорода зависит как от природы осаждаемого металла, так и от условий электролиза (температуры, плотности тока, рН электролита).

Металлы по-разному ведут себя по отношению к водороду. Никель, железо и в особенности хром растворяют его, при этом атомы водорода внедряются в кристаллическую решетку металла, располагаясь между ее узлами, что приводит к нарушению роста кристаллов. Кроме того, значительные количества водорода удерживаются на границах между кристаллами, ослабляя их связь между собой. Содержание водорода в хромовых покрытиях достигает 0,45 %, в никелевых – до 0,1 %, в цинковых – от 0,001 до 0,01 %.

Поглощение водорода оказывает влияние на механические свойства покрытий, твердость которых повышается, но при этом значительно увеличивается хрупкость.

Влияние изменения направления тока. Покрытия металлов, полученные из электролитов, в которых электролиз протекает с незначительной катодной поляризацией, имеют крупнокристаллическую структуру. Примером такого покрытия может служить покрытие меди из сернокислого электролита.

Экспериментально доказано, что периодическим изменением направления (реверсированием) тока при условии, что продолжительность пребывания покрываемых изделий в качестве анодов значительно короче катодной части цикла, можно получить покрытия мелкокристаллической структуры. Также, замечено, что эти покрытия отличаются большим блеском и лучшими защитными свойствами, чем обычные покрытия. Предполагают, что это различие связано с процессом периодического анодного растворения покрытия, в результате чего поверхность сглаживается и становится более ровной. Однако такое объяснение механизма действия реверсированного тока не является полным, поскольку известны примеры полезного действия реверсированного тока без каких-либо признаков растворения поверхности анода.

Периодическое изменение направления тока способствует не только получению мелкокристаллических покрытий, но и позволяет в ряде случаев интенсифицировать процесс электроосаждения металлов путем применения более высокой рабочей плотности тока при работе как с кислыми, так и со щелочными электролитами, содержащими цианиды. Например, из кислых электролитов меднения удастся получить покрытия значительных толщин без свойственной им шеро-



ховатости. Значительный эффект по интенсификации процесса достигнут на отечественных заводах в результате применения реверсированного тока при латунировании: скорость нанесения покрытия повышена в два раза без какого-либо ухудшения его качества.

В настоящее время разработано большое количество автоматических устройств для изменения направления тока, причем продолжительность анодного периода обычно в несколько раз меньше продолжительности катодного периода и автоматическим регулированием катодной и анодной плотности тока.

3.5. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Влияние концентрации ионов осаждаемого металла проявляется в том, что по мере разбавления раствора значение предельного тока уменьшается, что приводит к большему смещению потенциала катода и создает условия, необходимые для образования мелкокристаллических покрытий.

Не следует, однако, думать, что покрытия удовлетворительного качества могут быть получены при любом способе снижения концентрации ионов осаждаемого металла в электролите, например при простом разбавлении. Чрезмерное разбавление не улучшает, а наоборот, ухудшает качество покрытий, которые обычно получают рыхлыми (например, у медных покрытий) или игольчатыми (например, у свинцовых).

Получить покрытия удовлетворительного качества можно только из таких растворов, в которых при малой концентрации свободных катионов осаждаемого металла имеется достаточно высокая концентрация этого металла в виде недиссоциированных молекул или комплексных ионов, служащих резервом, пополняющим убыль катионов в процессе электролиза.

Осаждение металлов из растворов комплексных солей характеризуется повышенной поляризацией катода и приводит к образованию катодных покрытий, которые отличаются равномерностью и имеют мелкокристаллическую структуру. Особенно выделяются в этом отношении цианистые комплексы, нашедшие благодаря высокому качеству получающихся покрытий широкое распространение в гальванотехнике.



Добавление в раствор данного электролита *посторонних электролитов*: кислот и солей, переносящих ток, но не участвующих в катодном процессе, наряду с увеличением электропроводности раствора приводит к повышению катодной поляризации и способствует улучшению качества покрытий.

Например, если к раствору сернокислого никеля добавить раствор сернокислого натрия, то ток будет переноситься обоими электролитами, играющими в данном растворе роль двух параллельных проводников. Ток между ними распределяется в первом приближении пропорционально электропроводности чистых растворов: сернокислого никеля и сернокислого натрия. Но поскольку ионы натрия не могут разряжаться на катоде, то концентрация ионов никеля у поверхности катода уменьшается и вследствие этого происходит увеличение катодной поляризации. Катионы же натрия, не разряжаясь на катоде, накапливаются в прикатодном слое электролита и повышают его электропроводность, что позволяет применять более высокие плотности тока.

3.7. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Явление электролиза с количественной стороны впервые было изучено М. Фарадеем, открывшим следующих два важнейших закона электрохимии:

– *первый закон*: количество вещества, которое окисляется на аноде или восстанавливается на катоде, пропорционально количеству протекшего электричества:

$$m = a \cdot Q, \quad (3.2)$$

где a – коэффициент пропорциональности, зависящий от эквивалентного веса; m – количество граммов вещества, которое окисляется или восстанавливается у электродов при прохождении Q кулонов электричества.

– *второй закон*: количества окисляющихся или восстанавливающихся на электродах веществ при прохождении одного и того же количества электричества пропорциональны эквивалентным весам:

$$m = b \cdot M, \quad (3.3)$$

где b – коэффициент пропорциональности, зависящий от величины Q ; M – эквивалентный вес данного вещества.



Общим выражением для обоих законов служит уравнение

$$m = c \cdot M \cdot Q, \quad (3.4)$$

где c зависит только от единиц измерения величин m и Q .

Если m выражено в граммах, а Q – в кулонах, то c представляет собой количество вещества, окисляющегося на аноде или восстанавливающегося на катоде при прохождении единицы количества электричества, и носит название *электрохимического эквивалента*.

При $m = M$ из уравнения (3.4) следует, что

$$Q = \frac{1}{c} = F, \quad (3.5)$$

где F – количество электричества, при прохождении которого у каждого из электродов окисляется или восстанавливается один грамм-эквивалент вещества; это количество электричества, равное 96 500 К (26,8 А·ч), называется *постоянной Фарадея*, или *фарадеем*.

Из уравнений (5.3 и 5.4) следует:

$$m = \frac{MQ}{F} = c \cdot Q = c \cdot I \cdot t, \quad (3.6)$$

где I – сила тока; t – время.

Уравнение (3.6) позволяет найти m для данного вещества при прохождении через электролизер Q кулонов электричества или найти Q , если известно m .

На электродах при электролизе часто протекают два или несколько электрохимических процесса, один из которых в зависимости от назначения электролиза рассматривается как главный, а остальные – как побочные. Так, например, при электроосаждении металлов, стоящих в ряду напряжений выше водорода, часть электричества расходуется на выделение водорода. Для этих процессов главным является осаждение металла, а побочным – выделение водорода.

Законы Фарадея не указывают, какое из веществ в растворе подвергается при электролизе изменению, а только выражают зависимость между прошедшим количеством электричества и количеством грамм-эквивалентов всех веществ, претерпевающих химические изменения в результате электролиза. Следовательно, при применении законов Фарадея требуется учитывать как главные, так и побочные процессы.



Однако поскольку электролиз ведется с целью получения какого-либо конкретного продукта, появляется необходимость в том, чтобы определить долю израсходованного на этот процесс электричества. Для этого было введено понятие *выхода по току* η , являющегося отношением количества вещества, фактически полученного при электролизе m_{ϕ} , к его теоретическому количеству m_T , рассчитанному по закону Фарадея в предположении, что побочные процессы отсутствуют:

$$\eta = \frac{m_{\phi}}{m_T}. \quad (3.7)$$

Подставляя в (3.7) вместо m_T эквивалентную ему величину из уравнения (3.6) и выражая η в процентах, получим:

$$\eta = \frac{m_{\phi}}{c \cdot Q} 100 \%. \quad (3.8)$$

В электрохимических расчетах часто пользуются величинами катодной и анодной плотности тока, определяя их как силу тока, приходящуюся на единицу площади данного электрода:

$$D_k = \frac{I}{S_k}, \quad (3.9)$$

$$D_a = \frac{I}{S_a}, \quad (3.10)$$

где D_k и D_a – катодная и анодная плотности тока, А/дм²; S_k и S_a – площади катода и анода, дм; I – сила тока, идущего через ванну, А.

В ряде случаев, например, если продукты реакции при электролизе остаются растворенными в электролите, важно знать силу тока, приходящуюся на единицу объема электролита. Эта величина называется концентрацией тока, или объемной плотностью тока, и определяется соотношением:

$$i = \frac{I}{V}, \quad (3.11)$$

где I – сила тока, А; V – объем электролита, л; i – объемная плотность тока, А/л.



Если анод отделен от катода пористой перегородкой, то различают концентрацию тока в катодном i_k и анодном i_a пространстве (католите и анолите):

$$i_k = \frac{I}{V_k}, \quad (3.12)$$

$$i_a = \frac{I}{V_a}, \quad (3.13)$$

где V_k и V_a – соответственно объемы католита и анолита.

Таким образом, для управления процессом электролиза достаточно регулировать следующие параметры: силу тока, соотношение анодной и катодной составляющей, время протекания процесса, площадь поверхности детали и объемов электролита.

3.8. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

К основным параметрам электрохимического процесса относятся плотность тока, объемная плотность тока, выход по току, рассеивающая способность, рН электролита.

Плотность тока – это отношение силы тока (А) к единице поверхности (дм²). Эта величина является основным параметром процесса и оказывает большое влияние на структуру и свойства покрытий. Существует минимальная плотность тока для каждого процесса, ниже которой покрытие не осаждается. При увеличении плотности тока выше оптимальных значений происходит образование порошкообразных и губчатых покрытий. Для повышения рабочей плотности тока и получения качественных покрытий необходимо изменять условия осаждения: повышать температуру электролита, вводить перемешивание, увеличивать концентрацию компонентов, входящих в электролит, изменять рН, благодаря чему можно повысить плотность тока в два-три раза и соответственно увеличить скорость осаждения.

Объемная плотность тока – это отношение силы тока к объему электролита (л). Эта величина необходима для оценки работоспособности ванны (при определении максимальной поверхности ее загрузки) с заданной рабочей плотностью тока. В случае ее превышения происходит нагрев электролита и изменение его рабочих характеристик.

Выход по току – это отношение фактически выделившегося на катоде вещества при прохождении электрического тока к количеству вещества, которое должно было бы выделиться по законам Фарадея.



Выход по току зависит от состава электролита, его природы и условий осаждения. На катоде может происходить несколько реакций одновременно: осаждение металла, выделение водорода, промежуточное восстановление и др. Так, в стандартном электролите для хромирования 85...90 % всего пропускаемого электричества расходуется на выделение водорода и только 10...15 % на выделение металла. Выход по току металла приближается к 100 % в кислых электролитах, в комплексных электролитах он составляет 70...80 %, что связано с затратой энергии на разложение комплекса.

Рассеивающая способность – это свойство электролита давать равномерные по толщине покрытия. Рассеивающая способность выражается в процентах. Практически толщина покрытия на разных участках поверхности различна: на краях и выступах она больше, в углублениях меньше. Это объясняется тем, что силовые линии электрического поля распределяются по поверхности катода неравномерно, концентрируясь на краях и выступах. Для получения более равномерных покрытий необходимо увеличивать катодную поляризацию (за счет введения комплексообразователя) и электропроводность электролита. Повышение рассеивающей способности достигается регулированием межэлектродного расстояния, применением специальных анодов и экранов, а также созданием специальной оснастки, обеспечивающей более равномерное распределение силовых линий по покрываемой детали.

Водородный показатель (pH) электролита определяется как отрицательный логарифм концентрации ионов водорода и характеризует кислотность раствора. Это один из основных параметров, определяющих работоспособность электролита. Заданное значение pH поддерживается введением в электролит различных буферных добавок.

3.9. ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Процесс нанесения электрохимических покрытий включает те же технологические операции, что и процесс химического нанесения покрытий, описанный в п. 3.3:

- предварительную подготовку поверхности изделий;
- приготовление рабочих растворов электролитов;
- нанесение покрытий на изделие;
- термическую и механическую обработку поверхности.



Ванны для нанесения покрытий подразделяют на стационарные, колокольные, барабанные и полуавтоматические.

Ванна представляет собой, как правило, сварную прямоугольную емкость из листовой стали, имеющую в верхней части отбортовку в виде уголка, которая придает ей жесткость и предназначена для крепления на ней различной оснастки (электродных штанг, опор-ловителей, и др.). Ванны больших размеров имеют ребра жесткости, размещаемые на внешней стороне стенок.

Электродные штанги являются обязательной принадлежностью электрохимических ванн. Они предназначены для крепления подвесок или анодов. Изготавливают штанги из меди или латуни, их поперечное сечение может быть круглым или прямоугольным. Штанги длиной более 200 мм должны иметь ребра жесткости или дополнительное крепление к борту ванны.

Опоры-ловители предназначены для удерживания подвески в заданном положении и состоят из чугунного корпуса, медной шины, текстолитового корпуса и токопроводящих пластин. При прохождении тока свыше 600 А применяют специальные опоры-ловители, имеющие более сложную конструкцию.

Основание подвесок, используемое для крепления самих подвесок, представляет собой сварную раму, состоящую из продольных труб и поперечины, обеспечивающей жесткость конструкции.

Ванны для щелочных электролитов изготавливают из стали без футеровки. Ванны для щелочных цианистых электролитов рекомендуется футеровать внутри резиной или винипластом, так как это облегчает уход за ними. Ванны, в которых находятся кислые или слабокислые электролиты, снабжают кислотоупорной футеровкой либо изготавливают из кислотостойких материалов.

Ванны для электрохимических процессов оснащают различным набором комплектующих узлов, таких как электронагреватели (змеевики и ТЭНы), барботеры и механические мешалки и др. Ванны, работающие при повышенной температуре, теплоизолируют для уменьшения потерь теплоты в окружающую среду.

Змеевики и трубчатые электронагреватели (ТЭНы) применяют для нагревания растворов.

Наиболее часто используют змеевики, изготовленные из углеродистой стали (для щелочных растворов), титана, коррозионно-стойкой стали или фторопласта (для агрессивных растворов). Змеевики быва-



ют двух типов: с расположением на дне ванны или по боковой стенке (пароводяные рубанки). Каждая из конструкций имеет свои достоинства и недостатки. Расположение змеевика на дне обеспечивает большую теплоотдачу, но затрудняет чистку ванны, а расположение вдоль стенки – значительно уменьшает теплоотдачу, но облегчает обслуживание ванны. Пароводяные рубашки медленнее набирают заданную температуру, но позволяют поддерживать ее с большей точностью, они не мешают обслуживанию ванны и в то же время их греющая система не подвергается воздействию агрессивных сред, так как изолирована от рабочей емкости.

Трубчатые электронагреватели используют в тех случаях, когда отсутствуют другие виды источников энергии и необходимо поднять температуру раствора выше 100 °С или поддерживать ее с высокой точностью.

Барботеры и механические мешалки применяют для перемешивания раствора электролита. В качестве рабочего газа в барботерах используют сжатый воздух.

Все оборудование, входящее в состав линии электроосаждения, обычно подразделяют на основное и вспомогательное. К основному оборудованию относят агрегат для подготовки поверхности, установку для окрашивания электроосаждением и сушильный агрегат, к вспомогательному – установки для приготовления рабочих растворов лакокрасочных материалов, установки для ультрафильтрации и деминерализации воды, а также насосно-фильтрующие установки.

Основное оборудование связано в линию единым конвейером. В зависимости от типа конвейера различают линии непрерывного и периодического действия. На линиях непрерывного действия погружение изделий в ванну электроосаждения осуществляется за счет перегиба пути конвейера, а в установках периодического действия – специальным механизмом вертикального перемещения (автооператором, опускной секцией монорельса и т. п.).

Линии непрерывного действия высокопроизводительны, полностью автоматизированы, надежны в работе и просты в техническом обслуживании, но при их использовании требуются ванны большого объема.

Линии периодического действия менее производительны и имеют сложные транспортирующие устройства. Объем ванн электроосаждения и площадь, занимаемая линией, как правило, меньше, чем у линий непрерывного действия.



Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение понятия «электрохимический способ получения покрытия».
2. Охарактеризуйте метод химического нанесения покрытий.
3. Укажите пределы толщины покрытия, получаемые методом химического восстановления.
4. Какие технологические операции включает в себя процесс нанесения металлических покрытий химическим способом?
5. Назовите операции, которыми обеспечивают чистоту поверхностей при нанесении покрытий.
6. Каким должен быть состав раствора электролита при химическом нанесении покрытия?
7. Опишите механизмы образования и роста кристаллов при электрокристаллизации.
8. Какой фактор определяет скорость возникновения кристаллических зародышей при кристаллизации твердого тела из раствора?
9. Какие особенности наблюдают при росте уже возникших на катоде кристаллических зародышей?
10. Перечислите основные параметры электролитических процессов.
11. Какое влияние оказывает на структуру и свойства электролитических покрытий состав электролита?
12. Перечислите стадии процесса электрокристаллизации.
13. Сформулируйте важнейшие законы электрохимии (законы Фарадея).
14. Укажите основные параметры электрохимического процесса.
15. Перечислите основные технологические операции получения электрохимических покрытий.
16. Какое оборудование применяется для нанесения электрохимических покрытий? Дайте его характеристику.
17. Какое оборудование для нанесения электрохимических покрытий является основным?



4. ВАКУУМНОЕ КОНДЕНСАЦИОННОЕ НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

4.1. ОБОБЩЕННАЯ СХЕМА ВАКУУМНОГО КОНДЕНСАЦИОННОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Вакуумные методы осаждения базируются на физико-химических процессах испарения и конденсации. Среди других методов нанесения покрытий их выделяет практически неограниченная возможность управления структурой и свойствами получаемых слоев, поскольку паровая фаза не имеет ограничения во взаимной растворимости компонентов. Одновременное испарение нескольких металлов, сплавов или тугоплавких соединений, смешивание их паровых потоков и последующая конденсация позволяют получать различные сочетания металлических и неметаллических материалов. Термическое испарение материалов осуществляется с помощью различных способов нагрева и соответствующих устройств – испарителей.

В методах и технологических особенностях вакуумного конденсационного нанесения покрытий (ВКНП) встречается много общего, в связи с этим целесообразно рассмотреть обобщенную схему процесса (рис. 4.1).

Известно, что покрытия при вакуумном конденсационном нанесении формируются из потока частиц, находящихся в атомарном, молекулярном или ионизированном состоянии. В покрытия переходят нейтральные и возбужденные частицы (атомы, молекулы, кластеры) с нормальной и высокой энергией и ионы с широким диапазоном энергий. Поток частиц получают испарением или распылением материала посредством воздействия на него разными энергетическими источниками.

Процесс нанесения покрытия проводят в жестких герметичных камерах при давлении $13,3 \dots 13,3 \cdot 10^{-3}$ Па, благодаря чему обеспечивается необходимая длина свободного пробега частиц и защиту процесса от взаимодействия с атмосферными газами. Перенос частиц в направлении к поверхности конденсации осуществляется в результате разности парциальных давлений паровой фазы. Наиболее высокое давление пара (13,3 Па и более) вблизи поверхности распыления (испарения) обуславливает перемещение частиц в направлении поверхности изделия, где давление паров минимально. Другие силы пе-



рениса действуют в потоке частиц в ионизированном состоянии; ионизированные частицы обладают большей энергией, что облегчает формирование покрытий.

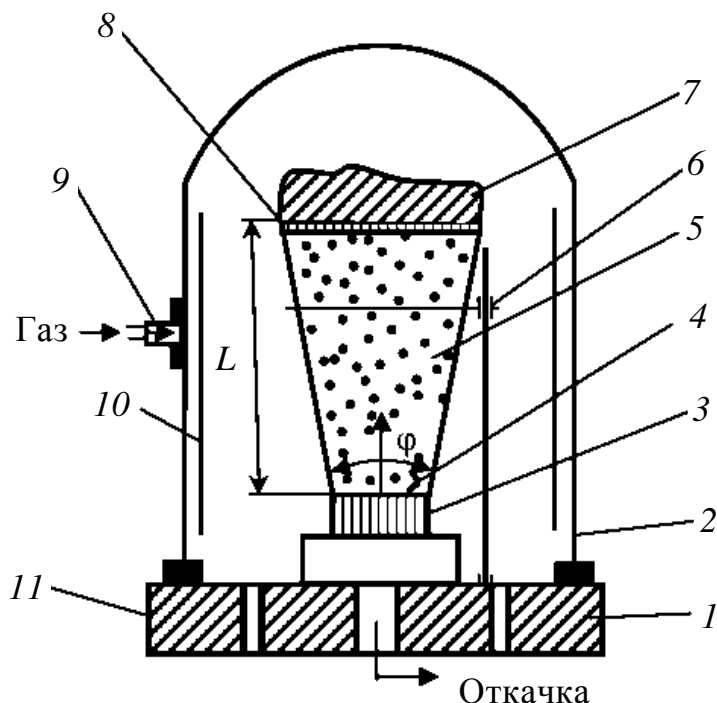


Рис. 4.1. Схема процесса вакуумного конденсационного нанесения покрытий:

1 – базовая плита; 2 – камера; 3 – испаряемый (распыляемый) материал; 4 – подвод энергии для распыления материала; 5 – поток конденсирующихся частиц; 6 – заслонка; 7 – обрабатываемое изделие; 8 – покрытие; 9 – натекаль рабочего газа; 10 – экран; 11 – коммуникационные отверстия; L – дистанция переноса; φ – угол расхождения потока частиц

К изделиям, полученным вакуумным конденсационным нанесением покрытий, предъявляются следующие основные требования:

- соответствие размеров требованиям, предъявляемым промышленностью;
- невысокое давление насыщенных паров материала изделия при температуре процесса;
- возможность нагрева поверхности для повышения адгезионной прочности покрытий.

Вакуумное конденсационное нанесение покрытий широко применяют в различных областях техники для создания износостойких



покрытий на изделия различного назначения: пары трения, прессовый и режущий инструмент и др.

Вакуумное конденсационное нанесение позволяет получать покрытия с высокими физико-механическими свойствами, из синтезированных соединений (карбидов, нитридов, оксидов и др), тонкие и равномерные, с использованием широкого класса неорганических материалов.

Технологические процессы, связанные с вакуумным конденсационным нанесением, не загрязняют окружающую среду и являются экологически чистыми. В этом отношении они выгодно отличаются от химических и электрохимических методов нанесения покрытий.

К недостаткам метода вакуумного конденсационного нанесения следует отнести невысокую производительность процесса (скорость конденсации – около 1 мкм/мин), повышенную сложность технологии и оборудования, низкие энергетические коэффициенты распыления, испарения и конденсации.

4.2. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Процесс вакуумного конденсационного нанесения покрытий целесообразно рассматривать состоящим из трех стадий:

- переход конденсированной фазы (твердой или жидкой) в газообразную (пар);
- формирование потока и перенос частиц на поверхность конденсации;
- конденсация паров на поверхности изделия и формирование покрытия.

Для получения качественных покрытий необходимо гибкое управление процессами посредством создания оптимальных условий их протекания.

В п. 4.1 было отмечено, что при вакуумном конденсационном нанесении покрытий на поверхность изделий поступают потоки частиц в атомарном, молекулярном или ионизированном состоянии. Наряду с ними в потоке присутствует и некоторое количество конденсированной фазы в виде кластеров или других образований. Формирование покрытий начинается с конденсации частиц на поверхности. Поступающие на поверхность конденсации частицы потока взаимодействуют с силовым полем поверхности, обусловленным по-



верхностным натяжением, вызванным некомпенсированными силами поверхностных атомов. Высокий уровень концентрации неуравновешенных поверхностных атомов облегчает закрепление конденсирующихся частиц, поступающих из потока. Не все частицы потока удерживаются поверхностью конденсации: некоторые из них отражаются, другие, мигрируя по поверхности, сосредоточиваются в наиболее благоприятных участках (потенциальных ямах) и образуют скопления с различной степенью термодинамической стабильности.

Процесс зарождения покрытия на поверхности конденсации схематически показан на рис. 4.2. Частицы из парового потока, поступающие на поверхность конденсации, имеют достаточно высокий энергетический уровень. В связи с этим частицы (атомы, ионы и др.) могут быть захвачены поверхностью или отражены. Захват частиц означает их конденсацию, т. е. переход из газообразного состояния в жидкое или твердое.

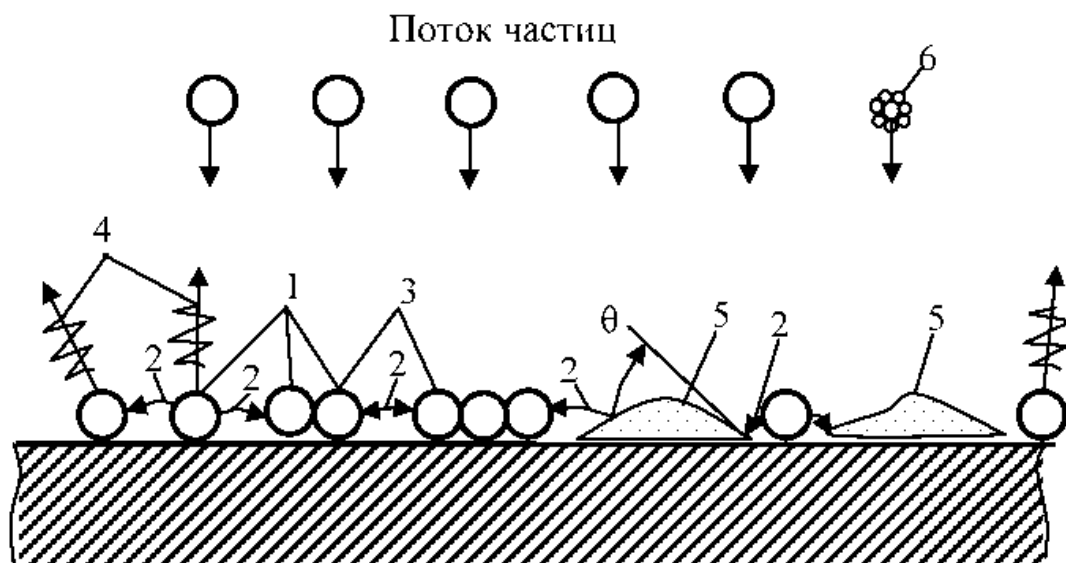


Рис. 4.2. Процессы взаимодействия частиц потока на поверхности конденсации:

1 – адсорбция; 2 – поверхностная диффузия (миграция); 3 – возникновение кластеров; 4 – отражение частиц (реиспарение); 5 – зарождение новой фазы (кристаллического зародыша); 6 – переход на поверхность конденсированной фазы потока

Вероятность такого перехода характеризует *коэффициент конденсации* a_k – отношение количества частиц, закрепившихся на поверхности, к общему количеству частиц, поступающих из потока на поверхность. Каждая частица, ударяющаяся о поверхность, обменива-



ется с ней энергией, и средняя доля энергии, обмениваемой при столкновении частиц с поверхностью, определяет коэффициент термической аккомодации a_T :

$$a_T = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_0},$$

где T_1 , и T_2 – средние эквивалентные температуры соответственно падающих и отраженных частиц потока; T_0 – средняя температура поверхности конденсации.

Экспериментально показано, что установление термодинамического равновесия происходит почти мгновенно. Адсорбированный атом (частица) мигрирует по поверхности до встречи с другими атомами (кластерами) или более стабильными образованиями. На десорбцию и миграцию атомов по поверхности влияют тип материала поверхности конденсации и уровень поверхностной энергии.

Адсорбированные атомы (адатомы), мигрируя по поверхности и взаимодействуя друг с другом, в результате флуктуации объединяются в термодинамически устойчивые зародыши новой фазы, называемые *критическими зародышами*. Наиболее вероятно образование таких зародышей в потенциальных ямах поверхности конденсации на расстояниях, кратных межатомным расстояниям. Между атомами в зародыше начинают действовать силы химической связи, в результате чего формируются кристаллы с плотной упаковкой атомов.

Образование критических зародышей связано с увеличением поверхностной энергии, что обуславливает их нестабильное состояние. В зависимости от условий конденсации возможен распад или образование термически стабильной новой фазы в виде микроскопических островков. Зародышевое образование может происходить и на базе конденсированной фазы (твердой или жидкой), поступающей из парового потока на поверхность формирования покрытия.

Механизм и кинетика образования критических зародышей при формировании покрытий из парового потока во многом аналогичны образованию критических зародышей при кристаллизации жидкостей, когда количество возникающих центров кристаллизации в объеме и скорость их роста определяют структурное состояние твердого тела.

Таким образом, возникновение на поверхности островков конденсированной фазы представляет начальную стадию роста покрытия. Контактное образование островков и их срастание (коалесценция) достигаются



за счет как миграции, так и разрастания без смещения сформировавшейся части островка. Питание растущих островков достигается в основном в результате поверхностной диффузии поскольку вероятность прямого попадания частиц на них мала. Между отдельными островками могут возникать новые зародышевые образования и при высоких температурах срастание островков подобно слиянию капель.

Теоретические и экспериментальные исследования позволили выделить четыре схемы формирования структурных покрытий:

– островковый рост (механизм Фольмера–Вебера) включает в себя возникновение трехмерных зародышей, изолированный (островковый) их рост и последующую коалесценцию. Образующая структура типична для тонких металлических покрытий и пленок, осажденных на поверхность диэлектриков и полупроводников;

– послойный рост (механизм Франка и Ван-дер-Мерве) характерен для родственных сочетаний основного материала и покрытия;

– послойный с последующим островковым ростом (механизм Крастанова–Странского) представляет собой двухмерное (послойное) зарождение с последующим ростом по островковому механизму формирования покрытия;

– столбчатый рост обуславливает вертикальный рост кристаллов благодаря последовательной кладке двухмерных слоев в результате ограниченной диффузии адсорбированных атомов.

Выявление закономерностей механизмов и кинетики формирования кристаллов позволяет изменением условий и параметров процесса регулировать структуру, а следовательно, и свойства осажденных покрытий. Особенно большое влияние на характер роста кристаллов из паровой фазы оказывает температура поверхности конденсации.

Покрытия из некоторых карбидов, нитридов, оксидов и других соединений трудно наносить обычными вакуумными конденсационными методами, так как происходит частичное или полное их разложение. Такие соединения для покрытий целесообразно получать с помощью реакций между атомами парового металла или неметалла и атомами специально введенных в камеру химически активных газов. Молекулы соединений образуются при столкновении атомов реагирующих элементов, например при столкновении атомов азота и титана образуются молекулы нитрида титана, кислорода и титана – оксида титана.



4.3. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВАКУУМНОГО КОНДЕНСАЦИОННОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

4.3.1. Конструктивные параметры установок для нанесения покрытий

Наибольшее влияние на эффективность процесса ВКНП оказывают размеры и конструкция рабочей камеры, средства откачки, конструктивные особенности распылителя (испарителя) и др.

Размеры рабочей камеры зависят от геометрии обрабатываемых изделий, одновременности их загрузки, конструктивных особенностей распылителей, технологической оснастки и др. Размер рабочей камеры в первую очередь влияет на колебание давления остаточных или рабочих газов в процессе нанесения покрытий. Увеличение объема камеры уменьшает это колебание, но приводит к росту газоотделения и времени вакуумирования камеры.

Качество осажденных покрытий в значительной мере зависит от способа создания вакуума в рабочей камере. Наиболее высокие результаты получаются при использовании безмасляной системы откачки с применением насосов сорбционного типа.

Эффективность процесса ВКНП также связана с конструктивными особенностями распылителя (испарителя). В частности, он должен обеспечивать минимально потери энергии, подводимой к распыляемому (испаряемому) материалу.

4.3.2. Энергетические параметры режима работы испарителя

Основным параметром режима испарения (распыления) можно считать удельную мощность, затрачиваемую на создание потока пара заданной плотности. С увеличением энергии, подводимой к распыляемому (испаряемому) материалу, парциальное давление паров и плотность потока напыляемых частиц будут расти. Часть энергии затрачивается на повышение энергетического уровня частиц в распыленном потоке. Таким образом, с увеличением энергии, подводимой к единице поверхности распыляемого материала повышается плотность потока частиц при конденсации, уменьшается критическая величина зародышей и увеличивается скорость их возникновения, что приводит к росту производительности процесса.

В условиях высокоскоростного осаждения пара возрастает возможность образования столбчатой структуры покрытия. В этом слу-



чае частица удерживается на поверхности напыления в точке столкновения без существенной поверхности диффузии. Регулирование подводимой мощности к распыляемому материалу получают покрытия с различной структурой и свойствами.

4.3.3. Параметры распыляемого материала и условий его ввода в зону распыления

Физико-химические свойства распыляемого материала и его температура оказывают большое влияние на процессы испарения и распыления. Эффективность этих процессов также зависит от формы и размеров распыляемого материала.

Выбор формы материала во многом определяется методом и способом распыления, условиями его подачи в зону распыления, физико-химическими свойствами и другими особенностями. Наиболее часто для распыления используют компактные материал в виде стержней, проволоки, таблеток, дисков. Применяют и диспергированные материалы в виде порошка, гранул и т. д.

Размеры материала выбирают из условий получения оптимальной площади распыления (испарения), максимального его (материала) использования, равномерной подачи в зону распыления.

Температура распыляемого материала имеет решающее значение при обычном термическом испарении, при высокоскоростных способах распыления ионами или дуговым разрядом ее влияние уменьшается.

4.3.4. Параметры, характеризующие условия нанесения покрытий

Основными параметрами являются дистанция переноса частиц, угол расхождения потока напыляемых частиц, угол встречи потока с поверхностью конденсации, давление, рабочая среда, температура и размеры обрабатываемого изделия и др.

Дистанция переноса частиц выбирается с соблюдением условия $L \ll l$, где L – дистанция переноса; l – длина свободного пробега частиц). Она оказывает большое влияние на равномерность покрытия при неизменных значениях угла встречи потока частиц с поверхностью изделия. Для определения дистанции переноса частиц паровых потоков применяются законы Ламберта–Кнудсена.

Первый закон Ламберта–Кнудсена констатирует, что интенсивность пара в направлении поверхности конденсации пропорциональна косинусу угла расхождения потока из точечного источника.



По второму закону количество осажденного материала в покрытии зависит от дистанции переноса частиц: оно обратно пропорционально квадрату расстояния от распылителя (испарителя) до поверхности конденсации. Так, например, при испарении материала с малой поверхности область равномерного покрытия при дистанции $L = 200$ мм распространяется на пятно диаметром 80...120 мм.

Дистанция переноса частиц оказывает влияние и на другие показатели эффективности процесса ВКНП. Так, увеличение дистанции свыше оптимальных значений снижает коэффициент использования материала, изменяет условия зарождения и роста покрытий, что приводит к снижению адгезионной прочности.

Для различных способов ВКНП дистанцию выбирают в широких пределах – от 20 до 500 мм.

На практике для получения равномерных покрытий увеличивают дистанцию, используют несколько распылителей, изменяют конфигурацию площади распыления, применяют различные траектории перемещения обрабатываемых изделий и др.

Давление в камере P_k в первую очередь влияет на длину свободного пробега частиц при их переносе. Максимальная степень разрежения (глубокий вакуум) облегчает процесс переноса частиц. Так, например, при $P_k = 0,10$ МПа длина свободного пробега частиц составляет около 1 000 мм, а при $P_k = 0,1$ Па – около 10 мм. Давление насыщенных паров мало зависит от величины P_k , однако диффузия частиц из пограничного слоя распылителя и скорость распыления (испарения) существенно снижаются при его повышении. Уменьшение давления в камере идет к снижению равномерности покрытия, поэтому и на практике иногда прибегают к увеличению давления в камере с целью получения покрытий с большой равномерностью по толщине.

Температура обрабатываемого изделия оказывается одним из наиболее значимых параметров процесса, с которым в первую очередь связана адгезионная прочность, структура покрытия, уровень остаточных напряжений и его свойства.

4.3.5. Параметры потока конденсирующихся частиц

Параметры потока конденсирующихся частиц оказывают решающее влияние на эффективность процесса вакуумного конденсационного осаждения.

К параметрам потока относят плотность потока частиц N , частиц/(см²·с), их энергию W , Дж/ат, степень ионизации потока час-



тиц n , %, скорость частиц в направлении поверхности конденсации $v_{\text{ч}}$, м/с, угол расхождения потока частиц φ , град.

Ориентировочное распределение плотности и энергии частиц для различных способов вакуумного конденсационного напыления покрытий приведены на рис. 4.3.

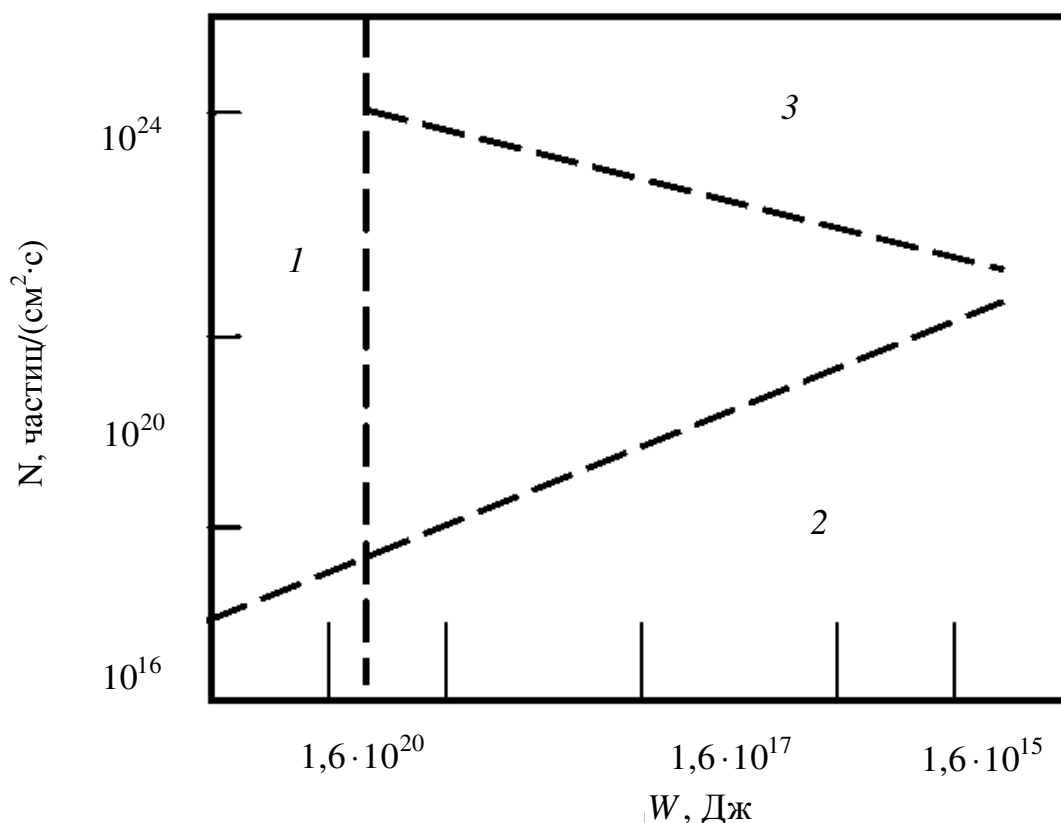


Рис. 4.3. Диаграмма распределения плотности потока частиц N и энергии W для различных способов ВКНП (обозначения см. в тексте)

Область I охватывает в основном способы распыления термическим испарением, характеризуется высокими плотностями потока частиц ($10^{16} \dots 10^{24}$) с малыми значениями энергий ($W < 0,8 \cdot 10^{-20}$ Дж). Область 2 характерна для ионного распыления материала с последующим ускорением заряженных частиц. Область 3 включает высокоскоростные способы распыления с последующей ионизацией частиц и их ускорением.

Максимально допустимый поток энергии на поверхность ограничен условием возможности отвода теплоты в результате теплопроводности и излучения без существенного перегрева.

Степень ионизации потока частиц зависит от способа нанесения покрытия. Например, термическое испарение даже электронным лучом дает малую степень ионизации (0,01...10 %). Степень ионизации



любых потоков может быть увеличена с помощью дополнительных источников энергии. Так, дуговые способы испарения и распыления обеспечивают высокую степень ионизации потока (до 90 %).

Скорость частиц в направлении поверхности изделия зависит от способа получения потока пара, применения ускоряющих устройств и имеет значения 2 000 м/с и более.

Угол расхождения частиц при распылении колеблется в широких пределах и определяется способами распыления, поверхностью распыления и др.

4.4. МЕТОДЫ ВАКУУМНОГО КОНДЕНСАЦИОННОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

4.4.1. Классификация методов вакуумного конденсационного нанесения покрытий

Методы вакуумного конденсационного нанесения покрытий должны обеспечивать:

- получение потока пара достаточной плотности при минимальных энергетических затратах;
- возможность регулирования в широких пределах энергетического состояния конденсирующихся атомов и ионов;
- невысокий уровень конденсированной фазы в паровом потоке;
- проведение процесса с максимальной степенью разрежения при вакуумировании рабочей камеры с целью снижения количества остаточных активных молекул газа и паров воды;
- внутрикамерную очистку и активацию поверхности обрабатываемых изделий;
- регулирование и контроль поверхности конденсации;
- совмещение при необходимости процессов нанесения покрытий с последующей упрочняющей обработкой;
- осуществление реакционных процессов при нанесении покрытий из неметаллических соединений;
- отслеживание толщины покрытий в процессе их нанесения.

Методы вакуумного конденсационного нанесения классифицируют по следующим признакам (рис. 4.4):

- по способам получения потока пара из материала покрытия и формирования частиц: термическим испарением материала из твердого или расплавленного состояния, взрывным (интенсифицированным) испарением – распылением, ионным распылением твердого материала;



– по энергетическому состоянию частиц: нанесение нейтральными частицами (атомами, молекулами) с различным энергетическим состоянием, ионизированными частицами, ионизированными ускоренными частицами (в реальных условиях в потоке присутствуют различные частицы);

– по взаимодействию частиц с остаточными газами камеры: нанесение в инертной разреженной среде или высоком вакууме (13,3 МПа) и в активной разреженной среде (133...13,3 Па).

Выбор метода вакуумного конденсационного нанесения покрытий и его разновидностей (способов) определяется требованиями, предъявляемыми к покрытиям с учетом экономической эффективности, производительности, простоты управления, автоматизации и др. Наиболее перспективны способы вакуумного конденсационного нанесения с ионизацией потока напыляемых частиц (стимулирование плазмой). Часто эти способы называют *ионно-плазменными*.

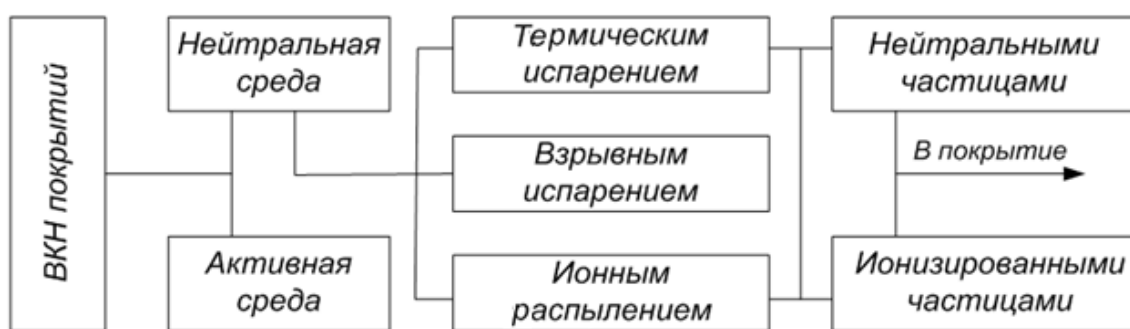


Рис. 4.4. Классификация методов и способов вакуумного конденсационного нанесения покрытий

4.4.2. Вакуумное конденсационное нанесение покрытий термическим испарением

Распыление материала покрытий осуществляется посредством термического испарения (рис. 4.5, а). Наиболее высокая эффективность испарения достигается при нагреве материала выше температуры плавления. Возможно образование потока с достаточной концентрацией частиц и при испарении твердого материала (хрома и др.).

Для нагрева испаряемого материала применяют различные источники теплоты: резистивные, электронный и световой луч, индукционные и дуговые. Соответственно этому различают и способы нанесения покрытий термическим испарением (рис. 4.5, б–г).



Для реализации любого способа термического испарения необходим испаритель. Его назначение состоит в удерживании расплавленного материала при температуре, достаточной для получения требуемого давления паров (1...100 Па). Для большинства материалов, представляющих практический интерес, эти температуры превосходят 1 000...2 000 °С.

Наиболее чистый поток пара обеспечивается при локальных способах нагрева и удержания расплавленного материала (рис. 4.5, б). При других способах нагрева неизбежно контактирование расплавленного материала либо с материалом тигля (рис. 4.5, з), либо с материалом нагревателя (при прямом резистивном нагреве) (рис. 4.5, в). При контактном нагреве необходимо обеспечивать минимальную степень взаимодействия расплавленного материала с тиглем или нагревателем. Кроме того, материал тиглей и нагревателей следует выбирать, учитывая значительное давление насыщенных паров и высокую стабильность их состава.

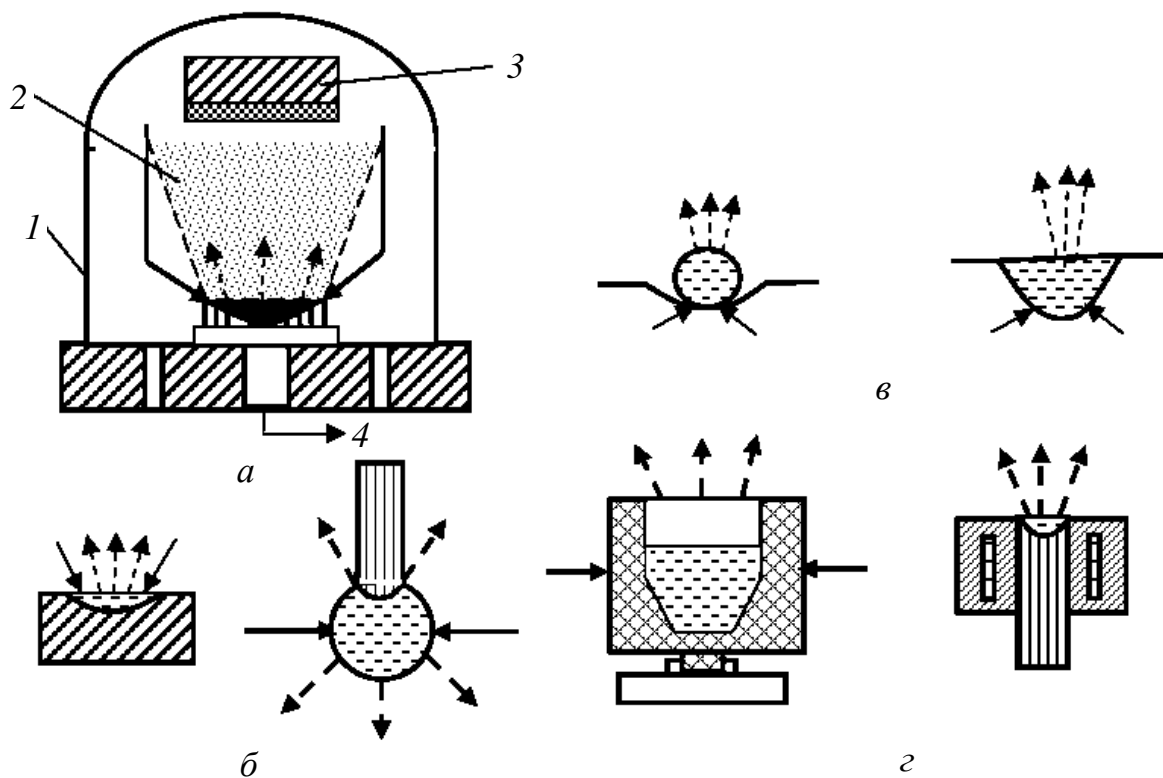


Рис. 4.5. Обобщенная схема вакуумного конденсационного напыления покрытий термическим испарением (а) и способы испарения материала (б–г) (сплошными стрелками показано подведение теплоты к испаряемому материалу, пунктирными – поток пара):
 1 – камера; 2 – поток пара; 3 – конденсация покрытия;
 4 – вакуумирование



Наиболее значимым показателем эффективности процесса ВКНП является скорость испарения материала покрытия. В общем случае все материалы способны к испарению при температуре выше абсолютного нуля. Условно принято считать температурой испарения температуру, при которой давление насыщенных паров составляет 1,33 Па.

Давление насыщенных паров P_0 определяется *уравнением Клапейрона–Клаузиуса*:

$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{\Delta H_{и}}{t(V_{и} - V_{ж})},$$

где $\Delta H_{и}$ – теплота испарения; $V_{и}$, $V_{ж}$ – молярные объемы пара и жидкости соответственно; t – температура поверхности испарения.

Для расчетов обычно пользуются уравнением

$$\lg P_0 = A \cdot T^{-1} + B \lg T + C \cdot T + D, \quad (4.1)$$

где A , B , C , D – константы.

При испарении в высоком вакууме скорость испарения $V_{и}$, г/см³, определяют с помощью *соотношения Люнгмера*:

$$V_{и} = 4,44 \cdot 10^{-4} \cdot P_0 \sqrt{\frac{M}{T}}, \quad (4.1)$$

где M – молекулярная масса материала.

Рассмотрим влияние параметров вакуумного конденсационного нанесения термическим испарением на показатели эффективности процесса.

Конструктивные параметры испарителя. Большое влияние на скорость испарения, эффективный КПД, состав потока частиц и качество покрытий оказывает конструкция испарителя. Прежде всего, испаритель должен обеспечивать минимальные тепловые потери от испаряемого материала, благодаря чему сокращается количество энергии, необходимой для испарения материала. Например, применение керамических тиглей при электронно-лучевом испарении снижает мощность источника теплоты для испарения материала в четыре-шесть раз по сравнению с медным водоохлаждаемым тиглем. В то же время из медных водоохлаждаемых тиглей можно испарять многие материалы и получать покрытия без изменения исходного состава.

Энергетические параметры режима работы испарителя. Эти параметры определяют энергию, подводимую к испаряемому материалу, и уровень ее использования.



Основной параметр режима работы испарителя – электрическая мощность, подводимая к источнику теплоты: резистору, электронному лучу, индуктору, дуге и др. С увеличением мощности источника электропитания возрастает и мощность источника теплоты. Регулирование мощности источника электропитания осуществляется за счет изменения силы тока или напряжения. От мощности источника теплоты и ее распределения по поверхности нагрева зависит температура испаряемого материала и поверхности испарения. Эти показатели в наибольшей мере ответственны за производительность процесса. На практике используют мощности источника электропитания от 0,5 до 200 кВт.

Параметры распыляемого материала и условий его ввода в зону испарения. Давление насыщенных паров и скорость испарения при выбранном материале зависят от температуры поверхности испарения. Регулируя мощность источника теплоты, получают температуру испаряемого материала, при которой $P_0 > 1,33$ Па. С увеличением температуры испаряемого материала давление насыщенных паров резко возрастает. Так, при испарении алюминия и хрома увеличение температуры на 10...15 % приводит к возрастанию P_0 почти на порядок.

Давление насыщенных паров и скорость испарения существенно зависят от состояния испаряемой поверхности. Посторонние включения, наличие оксидной пленки и других дефектов затрудняют протекание процесса испарения. Также недопустима высокая концентрация газообразных примесей в испаряемом материале. Большое значение для стабилизации процесса имеют форма и размеры поверхности испарения, которую регулируют различными способами, в частности подпиткой при тигельном испарении или подачей стержневого материала по мере его расходования. Для подпитки тиглей применяют порошковые или проволочные материалы. Неравномерная подача приводит к колебанию уровня ванны, что влияет на характер распределения элементов при электронно-лучевом нанесении покрытий. Постоянство уровня ванны достигается с помощью различных систем слежения (например, с помощью лазерного луча).

Параметры, характеризующие внешние условия нанесения покрытий. Большое влияние оказывают следующие параметры: давление в камере, дистанция (расстояние от испарителя до поверхности конденсации), температура поверхности изделия, параметры потока осаждаемых частиц.

Давление в камере P_k не должно превышать 10 Па. При более высоких давлениях ($P_k > 1,33 \cdot 10^{-1}$ Па) скорость испарения падает.



Дистанцию выбирают в пределах 150...250 мм. Для оптимальных значений P_k это расстояние значительно меньше длины свободного пробега частиц. Увеличение дистанции положительно влияет на равномерность покрытий.

Температура поверхности изделий наибольшее влияние оказывает на адгезионную и когезионную прочность покрытий и их структуру. Невысокие температуры (менее 0,3 от температуры плавления распыляемого материала) способствуют формированию на поверхности изделий слабо сцепленных покрытий с низкой когезионной прочностью.

Параметры потока осаждаемых частиц должны иметь следующие значения: плотность потока – $10^{16} \dots 10^{22}$ частиц/(см²·с); средняя кинетическая энергия – $(0,32 \dots 0,8) \cdot 10^{-19}$ Дж; степень ионизации – 0,01...1,2 %. Высокая плотность потока частиц обеспечивает повышенную производительность процесса: скорость роста покрытий достигает 1 мкм/мин и выше.

Существует несколько способов получения паровых потоков:

- резистивный нагрев;
- высокочастотный индукционный нагрев;
- электронно-лучевой нагрев;
- дуговой нагрев.

Резистивный нагрев. Нагрев распыляемого материала осуществляется джоулевым теплом (рис. 4.6). Передача теплоты от резистора к распыляемому материалу происходит непосредственно (рис. 4.6, а, б) или через стенку тигля (рис. 4.6, в, г). Часто в качестве резисторов используют лодочки с различным рабочим объемом (рис. 4.6, в).

Простейшими резистивными испарителями можно считать проволоку (см. рис. 4.6, а) или ленту (см. рис. 4.6, б) с углублениями, в которые укладывают навески с испаряемым материалом покрытия. Такие испарители пригодны для малых доз испаряемого материала. При использовании резистивного испарителя с косвенным нагревом (см. рис. 4.6, г) испаряемый материал укладывают в тигель из тугоплавкого материала. Тигельные испарители обычно применяют для нанесения покрытий на большие поверхности.

Большим достоинством способов вакуумного конденсационного нанесения покрытий с резистивным нагревом распыляемого материала можно считать простоту конструкции испарителя, несложные схемы электропитания, удобство контроля и регулирование режима работы испарителя. Основные недостатки испарителей с резистив-



ным нагревом – ограничение максимальной температуры испарения, высокая энергоемкость, низкая удельная мощность и малая производительность.

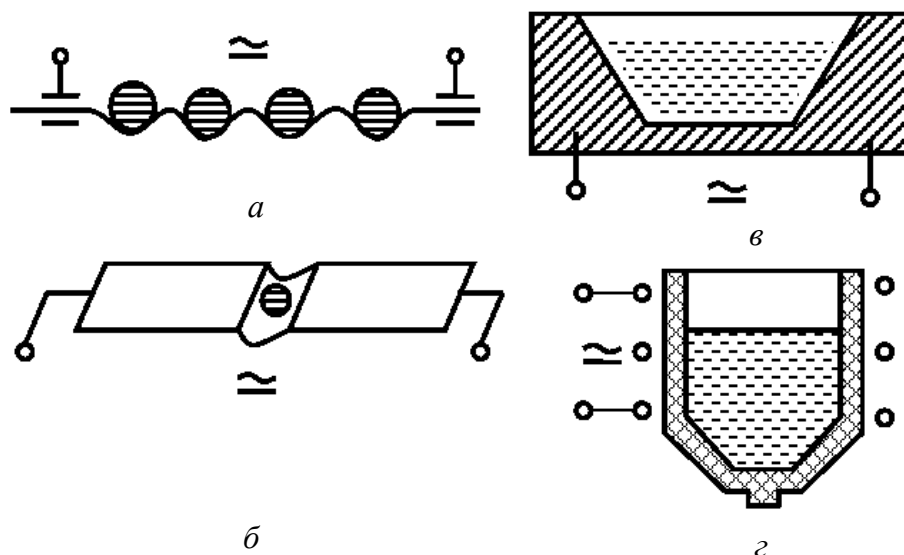


Рис. 4.6. Способы резистивного нагрева распыляемого материала:
 а – проволочный; б – ленточный; в – лодочный; г – тигельный

Высокочастотный индукционный нагрев. Тигель с распыляемым материалом устанавливают на теплоизоляционной подставке. Нагрев и испарение материала осуществляют высокочастотным индуктором. Переменное электромагнитное поле вызывает колебательные движения полярных молекул и заряженных частиц в нагреваемом материале. Энергия, получаемая частицами, передается другим атомам и молекулам, благодаря чему и происходит непосредственный нагрев материала в тигле.

По сравнению с резистивным нагревом индукционный нагрев более эффективен, существенно повышается коэффициент использования энергии.

Недостатком такого нагрева является достаточно высокая сложность оборудования и высокая стоимость.

Электронно-лучевой нагрев. Этот способ получения тепловых потоков получил наибольшее распространение для испарения материала покрытия, особенно при создании покрытий из неэлектропроводных материалов, например оксидной керамики. Известно много различных схем испарителей и установок для вакуумного конденсационного нанесения покрытий с применением электронно-лучевого нагрева.



К основным достоинствам способа нанесения покрытий электронно-лучевым испарением относятся высокая производительность, повышенные свойства покрытий и др.

Недостатки заключаются в сложности установок при изготовлении и эксплуатации; наличие жесткого излучения при высоких ускоряющих напряжениях.

Дуговой нагрев. Работы, выполненные в Институте материаловедения имени А. А. Байкова РАН, показали возможность использования для испарения материала дугового разряда. Первоначально для нагрева и расплавления материала применяли электронный луч, аналогичный описанному выше, а затем источник теплоты заменяли на дуговой разряд с фиксацией анода на поверхности расплава.

Способ дугового нагрева обеспечивает высокую производительность осаждения покрытия, не уступающую только электронно-лучевому нагреву. Степень ионизации потока пара достигает до 100 %, благодаря чему возможно управление энергией частиц посредством их ускорения в направлении поверхности конденсации. Практически полностью ионизированный поток пара позволяет формировать покрытия с высокой адгезионной и когезионной прочностью без дополнительного нагрева изделия.

4.4.3. Вакуумное конденсационное нанесение покрытий взрывным испарением-распылением материала покрытия

Основное достоинство метода взрывного испарения-распыления состоит в получении потока пара и соответственно конденсата на поверхности изделий, достаточно приближенного по составу к исходному используемому материалу, при этом избирательное испарение элементов в сплавах или соединениях сводится к минимальным значениям. Первоначально для этих целей использовали подачу испаряемого материала в виде порошка на разогретый до высокой температуры диск.

Для успешного применения метода взрывного испарения-распыления необходимо обеспечить:

- условия, при которых скорость подачи порошка равна скорости его испарения;
- регулируемую температуру нагрева;
- надежную, равномерную, регулируемую подачу порошка.

В настоящее время наибольшее распространение получило взрывное испарение-распыление локальным воздействием на поверхность компактного материала энергетических импульсов. В результате этого



на микроучастках создаются условия для высокоскоростного испарения твердого материала. При плотности энергии $10^7 \dots 10^9$ Вт/см на поверхности материала реализуется испарительно-распылительный процесс с образованием потока атомарных частиц. В большинстве случаев продукты распыления изотропно разлетаются в пределах полусферы. Практически всегда процесс испарения-распыления сопровождается образованием мельчайших частиц конденсированной фазы. Твердые или жидкие частицы имеют размер до десятков микрон и разлетаются со скоростью $1 \dots 10$ м/с (часто их называют *капельной фазой потока*).

Уровень современной техники позволяет осуществлять взрывное испарение-распыление с применением различных импульсных источников теплоты, перемещающихся по поверхности испаряемого материала (электронный или лазерный луч, электрические разряды).

Наиболее эффективно процесс испарения-распыления материала осуществляется при подаче на него отрицательного потенциала источника питания в дуговом разряде (рис. 4.7). Такой разряд называют *дугой обратной полярности*, или *катодной формой дуги*.

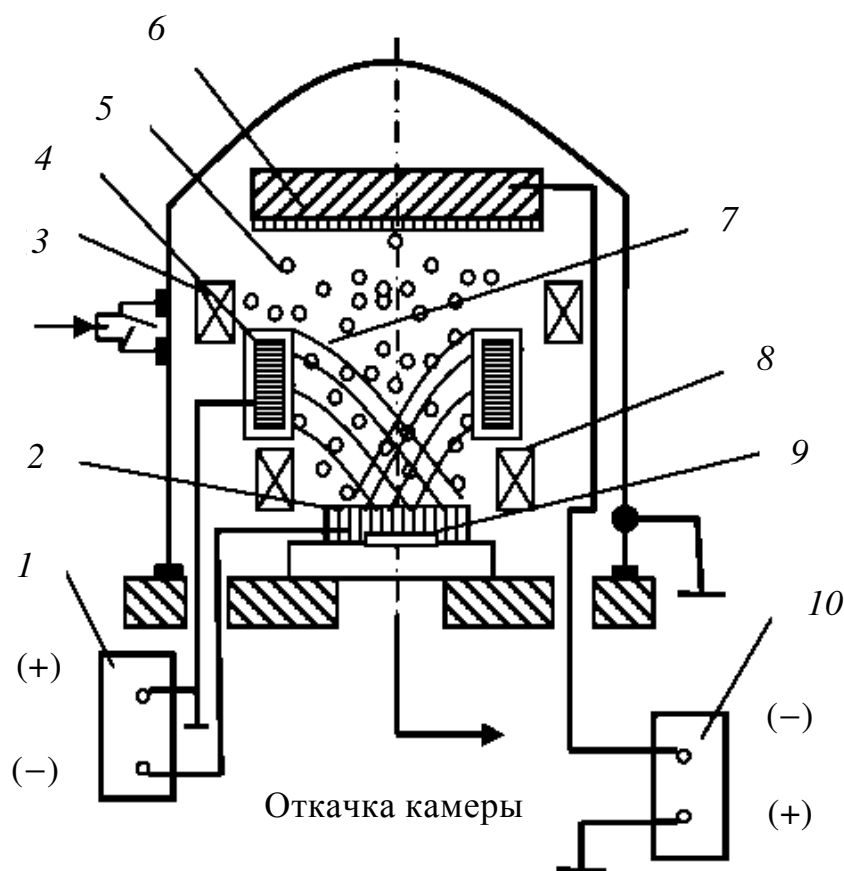


Рис. 4.7. Схема электродугового испарителя (обозначения см. в тексте)



Для ведения процесса вакуумного нанесения покрытий распылением катода дугой низкого давления в камере создается вакуум $10 \dots 10^{-1}$ Па. Между испаряемым материалом – катодом 2 – и медным водоохлаждаемым анодом 4 возбуждается дуговой разряд, для чего применяют силовые источники питания постоянного тока 1 с напряжением холостого хода 60...80 В. Для первоначального зажигания дуги (пробоя межэлектродного пространства) используют различные схемы возбуждения (вспомогательный электрод, плавкие вставки и др.). Для стабилизации катода в пределах площади испаряемого материала предусмотрена электромагнитная катушка 8. Дуговой разряд 7 существует в парах материала катода.

К преимуществам метода взрывного испарения-распыления относятся простота реализации, универсальность по испаряемым материалам и покрытиям, высокая производительность процесса (1...3 мкм/мин и выше), высокое качество покрытий, особенно адгезионная прочность, повышенное количество параметров процесса и гибкость их регулирования, упрощенное получение покрытий с равномерной толщиной, слабое проявление эффекта избирательного испарения элементов. Энергетический КПД процесса составляет 0,1...0,2 и выше.

Недостатком метода является наличие в потоке значительного количества конденсированной фазы, что усложняет конструкцию установок за счет введения новых узлов для сепарации потока.

4.4.4. Вакуумное конденсационное нанесение покрытий ионным распылением

При нанесении покрытий распылением материал бомбардируется ускоренным потоком положительно заряженных ионов (рис. 4.8). Чаще всего для этих целей используют тлеющий разряд при невысоком разрежении в камере ($1 \dots 1 \cdot 10^{-1}$ Па).

На материал покрытия подается отрицательный потенциал источника питания, поэтому в литературе часто встречается другое название метода – *нанесение покрытий катодным распылением*. Для образования положительных ионов в разряде используют аргон или другие газы, которые подают в камеру через специальный натекаТЕЛЬ. Если в камеру поступают активные газы (азот, оксид углерода и др.), то происходит процесс реакционного нанесения покрытий.

При распылении диэлектриков их располагают на токопроводящем электроде.

Распыление катода происходит в основном выбиванием частиц (атомов, молекул) в результате прямой передачи импульса положи-



тельного иона поверхности распыления. Выделяющаяся в зоне удара энергия создает условия, сходные со взрывным испарением распыляемого материала.

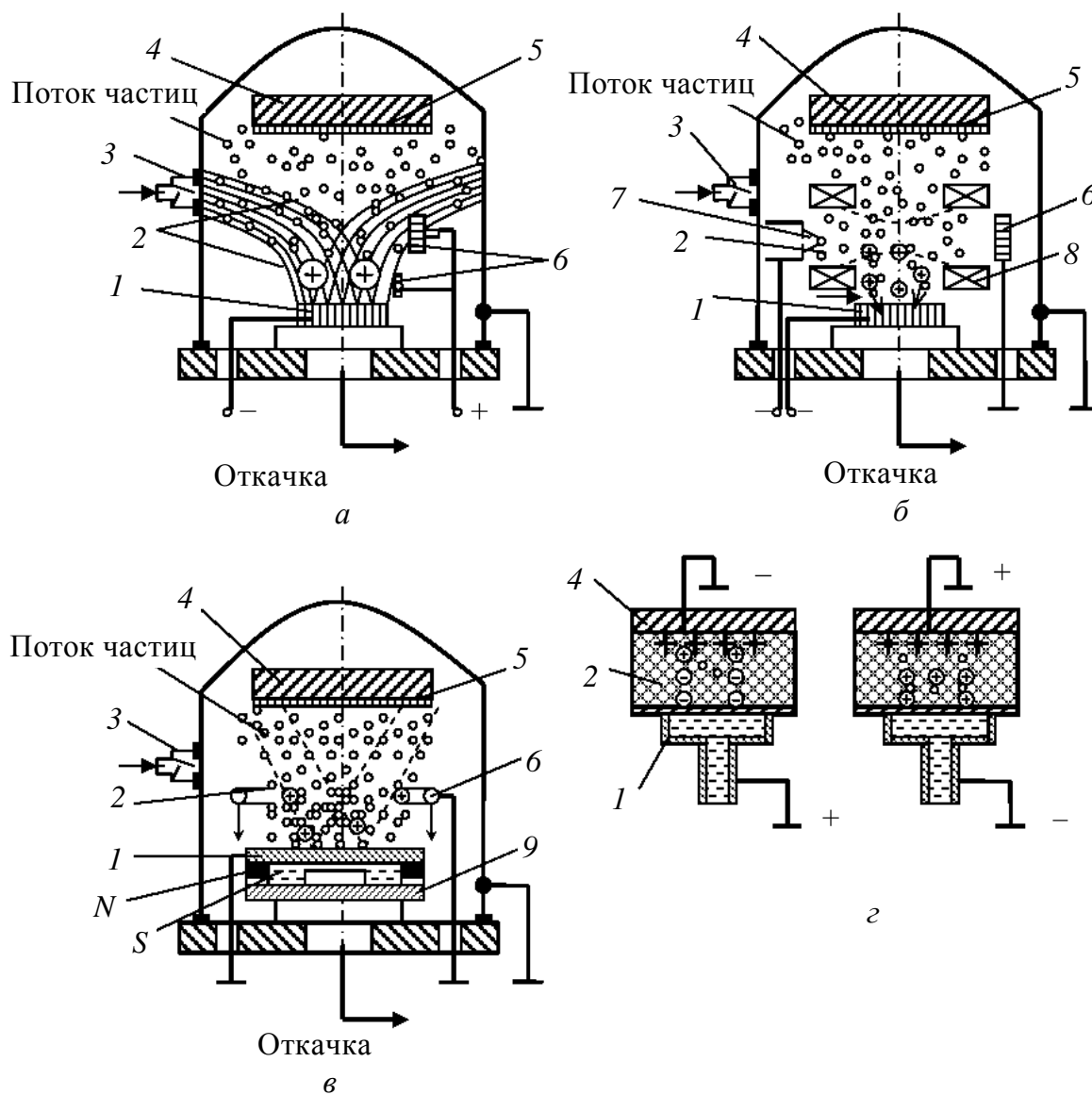


Рис. 4.8. Схемы напыления покрытий катодным распылением:
а – диодная; *б* – триодная; *в* – магнетронная; *г* – диодная с высокочастотным разрядом; 1 – распыляемый материал (холодный катод); 2 – тлеющий разряд; 3 – натекатель; 4 – напыляемое изделие; 5 – покрытие; 6 – анод; 7 – горячий катод; 8 – магнитная катушка; 9 – постоянные магниты

В момент соударения с распыляемым материалом ион передает часть энергии кристаллической решетке, атом кристаллической решетки выйдет из равновесного состояния и перейдет в междоузлие, т. е. сместится. Аналогичным образом может образоваться целый каскад смещенных атомов.



Распыление происходит, если энергия иона превышает некоторое пороговое значение, которое для большинства материалов находится в интервале $(1...160) \cdot 10^{-19}$ Дж. По мере увеличения энергии ионов распыление усиливается и наблюдается выход атомов из распыляемого материала с глубины до 8 нм (около 20 атомных слоев). Продуктами распыления являются нейтральные атомы (молекулы). Доля заряженных частиц (положительных и отрицательных ионов) составляет около 1 %.

Эффективность ионного распыления характеризует коэффициент распыления S :

$$S = \frac{N_a}{N_{и}},$$

где N_a число распыленных атомов, приходящихся на один бомбардируемый ион $N_{и}$.

Величину S также можно выразить через потерю массы распыляемого материала Δm , ионный ток j и время τ :

$$S = \frac{K \cdot \Delta m}{A \cdot j \cdot \tau},$$

где K – коэффициент, зависящий от выбора единиц; A – масса распыленных атомов.

На практике скорость распыления материала v_p , г/(А ч), часто рассчитывают по формуле

$$v_p = 3,7 \cdot 10^{-2} \cdot AS, \text{ или } v_p = 6,15 \cdot 10^{12} \cdot Sj.$$

Одним из наиболее значимых показателей эффективности процесса ионного распыления следует считать коэффициент распыления. В основном этот показатель определяется энергией бомбардирующих ионов, значение которой E_i должно быть выше порогового $E_{ин}$ для каждого распыляемого материала.

На практике широкое распространение получили следующие схемы катодного распыления, отличающиеся условиями образования плазмы тлеющего разряда: диодная (рис. 4.8, а), триодная (рис. 4.8, б) и магнетронная (рис. 4.8, в).

Диодная схема ионного распыления. Распыляемый материал в виде пластины (диска) толщиной несколько миллиметров с размером поверхности, близким к размеру поверхности обрабатываемого изделия, укрепляют на водоохлаждаемом электроде – катоде, к которому подводят отрицательный потенциал от источника питания (см. рис. 4.8, а).



Второй электрод анод – помещают на расстоянии нескольких сантиметров от катода. В ряде случаев анод может служить опорой для установки и закрепления изделия. На анод подается положительный потенциал источника. Вместе с камерой анод заземляют.

Существование тлеющего разряда при диодной схеме процесса затруднено, поэтому процесс ведут при максимально высоком доступном давлении рабочего газа (1...10 Па) и повышенном напряжении источника питания (5...10 кВ). При этом реализуемые плотности ионного тока не превышают 0,1...5,0 МА/см², скорости распыления катода, а следовательно, конденсации невелики и составляют 0,2...2,0 нм/с. Образующиеся вторичные высокоэнергетические электроны бомбардируют поверхность конденсации, способствуя перегреву изделия.

Диодная схема ионного распыления применяется в основном для нанесения тонких пленочных слоев при производстве интегральных схем и других изделий радиоэлектронной техники. Для нанесения защитных покрытий эта схема не эффективна.

Одной из разновидностей диодной схемы является высокочастотное катодное распыление (рис. 4.8, з). Обычные способы катодного распыления не позволяют производить нанесение покрытий из диэлектриков: в процессе ионной бомбардировки на поверхности распыляемого диэлектрика накапливается положительный заряд, вследствие чего поле концентрируется вблизи распыляемого материала, а не в распыляющей газовой среде. В результате плотность потока ионов и их энергия резко падают и распыление практически прекращается. При высокочастотном распылении благодаря попеременному воздействию на распыляемый материал электронов и ионов заряд не образуется. Положительный заряд, накапливающийся на распыляемом объекте, нейтрализуется электронами в течение положительного полупериода. Распыление материалов происходит только в отрицательные полупериоды. Разные подвижности ионов и электронов позволяют создать вокруг электродов оболочку, обогащенную ионами, которые бомбардируют поверхность, вызывая ее распыление.

Высокочастотное ионное распыление чаще всего применяют для нанесения тонких диэлектрических пленок.

Триодная схема ионного распыления. Стремление повысить степень ионизации рабочего газа в тлеющем разряде и тем самым увеличить количество бомбардирующих ионов способствовало созданию трехэлектродной схемы процесса (см. рис. 4.8, б).

Горячий катод 7 представляет собой дополнительный источник электронов. Для возбуждения разряда между горячим катодом и ано-



дом 6 прикладывают высокое напряжение (1,0...2,0 кВ). Наибольшая эффективность ионизации газа достигается за счет придания электронам сложного движения с помощью магнитной катушки 8. Магнитное поле, воздействуя на тлеющий разряд, изменяет главным образом характер движения электронов, на более тяжелые ионы магнитное поле воздействует слабо.

Величину магнитного поля выбирают с учетом существенного изменения траектории электрона и минимального искривления траектории иона. В основном применяют продольное магнитное поле, параллельное электрическому полю. Под воздействием магнитного поля электроны совершают более сложные движения вокруг магнитных линий, например по спирали. Возрастает эффективная длина пути электронов и, следовательно, увеличивается степень ионизации рабочего газа.

Горячий катод, анод и магнитная катушка составляют генератор плазмы, независимый от распыляемого материала и обрабатываемого изделия. Изделие для нанесения покрытия располагают вблизи плазмы или погружают в нее. Напряжение, подаваемое на распыляемый материал (холодный катод) 1, мало влияет на разряд между горячим катодом и анодом, образующим плазму, что позволяет регулировать ускоряющее напряжение, не прибегая к его высоким значениям.

На распыляемый материал (холодный катод) подается отрицательный потенциал 0,7...1,0 кВ. Создаются условия ускорения ионов из 1 области горячего катода в направлении распыляемого материала. На изделие подается отрицательный потенциал, что предотвращает движение электронов к поверхности конденсации и снижает опасность перегрева изделия.

Триодная схема процесса распыления катода в значительной мере устраняет недостатки, присущие диодной схеме. Допускается большая гибкость в выборе формы и положения распыляемого катода. Процесс распыления ведут при более низких давлениях рабочего газа (10^{-1} Па и ниже), в результате чего производительность распыления возрастает в несколько раз.

Магнетронная схема ионного распыления. Дальнейшее повышение плотности ионного потока, а следовательно и скорости распыления обеспечивают магнетронные системы (см. рис. 4.8, в).

Под распыляемым материалом (катодом) 1 располагают магниты 9. Силовые линии в виде дуг замыкаются между их полюсами N-S, образуя неоднородное магнитное поле. Над катодом помещают кольцевой анод 6. При подаче постоянного напряжения (300...1 000 В)



между катодом и анодом возникает электрическое поле напряженностью E и возбуждается тлеющий разряд. Силовые линии электрического поля пересекаются с магнитными силовыми линиями.

Электроны, эмитируемые катодом, под воздействием скрещенных полей движутся по циклоидальным траекториям. В плоскости, параллельной плоскости катода, образуется область замкнутого дрейфа электронов. При движении электроны испытывают многократные соударения с атомами рабочего газа, ионизируют их и потеряв большую часть своей энергии, попадают на анод. Сложное замкнутое движение электронов обуславливает возрастание концентрации бомбардирующих ионов вблизи распыляемого материала. Зона интенсивного распыления поверхности имеет вид замкнутой дорожки, размеры и форма которой определяются геометрией магнитной системы.

В кольцеобразной зоне степень ионизации рабочего газа приближается к 100 %, что позволяет получать высокие плотности ионного тока ($10 \dots 20 \text{ mA/cm}^2$). Благодаря высоким плотностям тока скорость распыления приближается к скоростям при электронно-лучевом термическом испарении или взрывном испарении-распылении катода дугой низкого давления. Предельная скорость распыления определяется теплопроводностью распыляемого материала и условиями его охлаждения. Водяное охлаждение материала катода предотвращает его высокий нагрев и оплавление.

Магнетронные системы с различными пространственными формами мишени позволяют наносить покрытия на сложные поверхности изделий, например наружные или внутренние цилиндрические.

Для нанесения покрытий в условиях высокого вакуума в рабочей камере нельзя применять тлеющие электрические разряды генерирования потока распыляющих ионов. Достижение высокого вакуума может быть реализовано при использовании для распыления направленных пучков частиц с высокой энергией. Для создания таких пучков с контролируемой энергией разработаны системы ионно-лучевого распыления (рис. 4.9).

Низковольтный разряд ($40 \dots 80 \text{ В}$) возбуждается в среде аргона. Наличие термоэлектронного катода обеспечивает стабильность разряда в широком интервале давлений ($100 \dots 10^{-1} \text{ Па}$). Магнитное поле, создаваемое в области цилиндрического анода, изменяет траекторию электронов, увеличивая вероятность столкновений с молекулами газа. Система фокусировки и ускорения позволяет получать практически моноэнергетические пучки ионов с энергией $1,6 \cdot 10^{-17} \dots 4,8 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}$ и плотностью тока $0,1 \dots 20 \text{ mA/cm}^2$. Возможны и более мощные систе-



мы. Например, имеются сведения о получении пучков ионов с плотностью тока до 30 мА/см^2 при ускоряющем напряжении 1 000 В и выше.

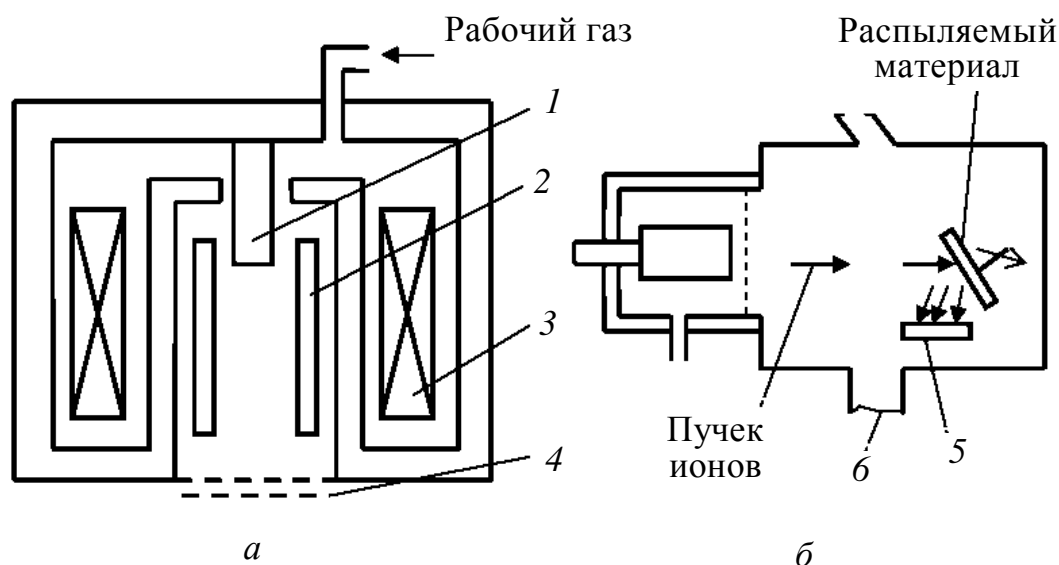


Рис. 4.9. Ионно-лучевое распыление:

a – ионная пушка; *б* – схема нанесения; 1 – термоэлектронный катод; 2 – анод; 3 – магнитная система; 4 – ускоряющий электрод; 5 – подложкодержатель; 6 – присоединение к вакуумной системе

К преимуществам метода ионного распыления следует отнести получение покрытий из многих материалов с небольшим изменением их состава при распылении, высокие значения коэффициента использования материала, высокую производительность, процесса при магнетронной схеме распыления, повышенный энергетический уровень распыленных атомов.

Недостатками являются низкий энергетический КПД процесса ($\approx 1 \%$), недостаточная степень ионизации потока распыленных частиц, особенно при диодной и триодной схемах процесса. Перспективным можно считать совершенствование магнетронной схемы распыления, способа распыления пучком ускоренных ионов, получаемых в отдельных камерах, и др.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте классификацию методов вакуумного конденсационного нанесения покрытий.
2. Приведите обобщенную схему процесса вакуумного конденсационного нанесения покрытий.



3. На какие стадии целесообразно делить процесс вакуумного конденсационного нанесения покрытий?
4. Сформулируйте общие закономерности формирования потока частиц.
5. Дайте определение понятия «коэффициент конденсации».
6. Опишите процесс формирования покрытий.
7. Дайте определение понятия «критический зародыш».
8. Назовите схемы формирования структурных покрытий.
9. Охарактеризуйте реактивные процессы при формировании конденсационных покрытий.
10. Назовите энергетические параметры режима работы распылителя.
11. Перечислите параметры распыляемого материала и условий его ввода в зону распыления.
12. Какие параметры характеризуют условия нанесения покрытий?
13. Укажите условия, обеспечивающие существование методов вакуумного конденсационного нанесения покрытий и пленок.
14. Приведите обобщенную схему вакуумного конденсационного напыления покрытий термическим испарением.
15. Какие параметры вакуумного конденсационного нанесения термическим испарением влияют на показатели эффективности процесса?
16. Назовите способы получения паровых потоков.
17. Расскажите о вакуумном конденсационном нанесении покрытий взрывным испарением-распылением материала покрытия.
18. Назовите технологические особенности вакуумного конденсационного нанесения покрытий ионным распылением.
19. Охарактеризуйте диодную и триодную схему ионного распыления.
20. Какие достоинства и недостатки имеет магнетронная схема ионного распыления и ионно-лучевого распыления.



5. ГАЗОТЕРМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Методы газотермического нанесения покрытий объединяют широкий класс технологий, при которых на поверхность обрабатываемых изделий наносят слой металлического или неметаллического вещества в виде распыленной жидкости или порошков с целью наращивания изношенных при эксплуатации участков поверхности детали, для повышения коррозионной стойкости или устойчивости к износу, а также с целью создания специальных свойств поверхности. Использование недорогих материалов с покрытиями, полученными методами газопламенного напыления, позволяет в ряде случаев отказаться от применения высокодефицитных высоколегированных сталей и сплавов. Этими методами оказываются возможным наносить на поверхность обрабатываемых деталей различные напыляемые материалы: от пластических масс до тугоплавких металлов и твердых и износостойких неорганических соединений, в том числе порошковых.

Распыляемый материал в виде порошка, проволоки (шнуров) или стержней подается в зону нагрева (рис. 5.1). Различают радиальную и осевую подачу материала. Нагретые частицы распыляют газом, основное назначение которого состоит в ускорении напыляемых частиц в осевом направлении, но наряду с этим он может выполнять и другие функции. При подаче в зону нагрева проволоки или стержней распыляющий газ диспергирует расплавленный материал. В ряде методов напыления этот газ выполняет и функцию нагрева.

Частицы, поступающие на поверхность формирования покрытия, должны обеспечивать образование прочных межатомных связей в процессе контактирования, для чего необходим их нагрев и соответствующая скорость. Известно, что температура частиц обуславливает термическую активацию в области контакта, а скорость частиц при ударе о поверхность создает условия для механической активации поверхностного контакта. Необходимо учитывать, что при высоких скоростях частиц в момент их контактирования часть кинетической энергии преобразуется в тепловую, что также способствует развитию термической активации.



Современные методы газотермического напыления позволяют в достаточных пределах регулировать температуры и скорости частиц, поступающих на поверхность формирования покрытия.

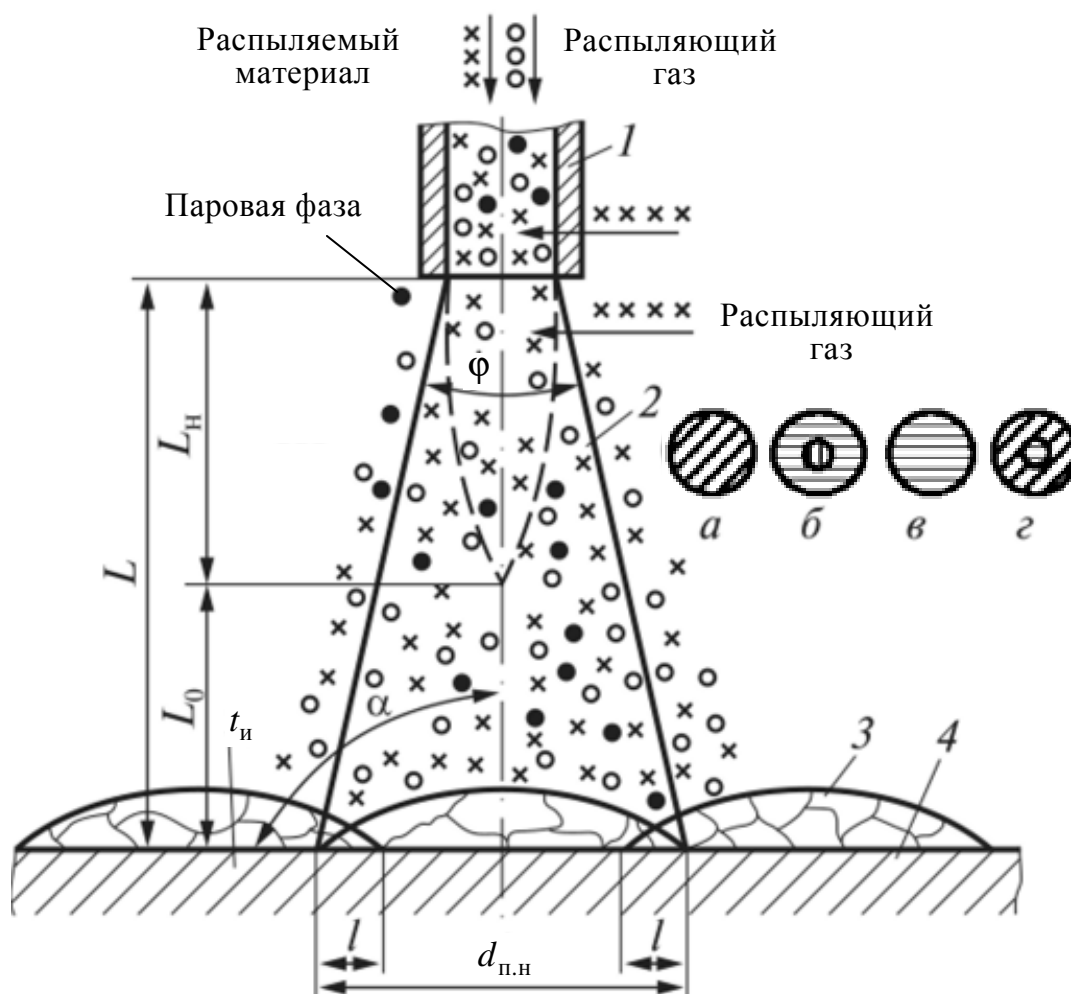


Рис. 5.1. Схема процесса газотермического напыления покрытий: ϕ – угол расхождения потока; α – угол встречи потока с поверхностью напыления; $d_{п.н}$ – диаметр пятна напыления; $t_{и}$ – температура напыляемого изделия; l – перекрытие проходов; L – дистанция напыления; $L_{н}$ – начальный участок; L_0 – основной участок струи; 1 – сопловая часть генератора частиц; 2 – двухфазная струя; 3 – покрытие; 4 – элемент поверхности напыления

Методы газотермического напыления классифицируют:

- по видам энергии;
- видам источника теплоты;
- видам распыляемого материала;
- видам защиты;
- степени механизации и автоматизации;
- периодичности потока частиц.



По *виду энергии* различают методы с использованием электрической энергии – газоэлектрические методы – и методы, в которых тепловая энергия образуется за счет сгорания горючих газов, – газопламенные методы.

Для нагрева распыляемого материала используют следующие *виды источника теплоты*: дугу, плазму, высокочастотные разряды и газовое пламя. В соответствии с этим методы напыления называют электродуговой металлизацией, плазменным напылением, высокочастотной металлизацией, газопламенным напылением, детонационно-газовым напылением. Первые три метода относятся к газоэлектрическим, два последних – к газопламенным.

По *виду распыляемого материала* методы газотермического напыления классифицируют на порошковые, проволочные (стержневые) и комбинированные. При комбинированных методах используется порошковая проволока.

Известны следующие методы газотермического напыления по *виду защиты*: без защиты процесса, с местной защитой и с общей защитой в герметичных камерах. При общей защите различают ведение процесса при нормальном (атмосферном) давлении, повышенном давлении и при разрежении (в низком вакууме).

В зависимости от *степени механизации и автоматизации процесса* выделяют разные механизированные и автоматизированные методы. При ручных методах напыления механизирована только подача распыляемого материала. В механизированных способах предусмотрено также перемещение распылителя относительно напыляемого изделия. Часто используют движение напыляемых изделий относительно неподвижного распылителя. Уровень автоматизации процессов напыления зависит от конструкции установки: в простейших вариантах автоматизация отсутствует, а в сложных комплексах возможна полная автоматизация процесса.

Если рассматривать методы газотермического напыления с точки зрения *периодичности потока частиц*, то большинство методов газотермического напыления осуществляется непрерывным потоком частиц. Для некоторых методов возможно только циклическое ведение процесса, при котором покрытие формируется в импульсном режиме напыления, чередуемого с паузами.

Газотермические методы напыления широко используются для нанесения покрытий различного назначения. К основным достоинствам методов газотермического напыления относят высокую производительность процесса при удовлетворительном качестве покрытий. Недостатками являются сложность оборудования, высокая пористость и низкая адгезионная прочность получаемых покрытий.



5.2. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОТОКА НАПЫЛЯЕМЫХ ЧАСТИЦ

Механизм и кинетика формирования газотермических покрытий в основном определяются состоянием частиц в процессе их нагрева, распыления и переноса. Напыляемые частицы генерируются в сопловых или аналогичных сопловым устройствах распылителей, куда подаются проволока, порошок или порошковая проволока.

При подаче проволоки в результате нагрева источником теплоты (дугой, плазмой, газовым пламенем) образуются расплавленные частицы различной дисперсности, также возможно формирование микрокапельной (кластерной) и паровой фазы. При прохождении дистанции напыления L состояние частиц в двухфазном потоке изменяется. Вблизи поверхности напыления появляются частично затвердевшие, и даже твердые частицы, особенно в периферийной зоне потока. Микрокапельная и паровая фазы, взаимодействуя с потоком активного газа, могут образовать различные твердые соединения, способные переходить в покрытие.

При порошковых способах напыления покрытий нагрев частиц осуществляется на начальной стадии переноса. Время нагрева зависит от скорости частиц в высокотемпературной части потока. Как правило, оно невелико и составляет сотые доли секунды. В связи с этим состояние частиц, поступающих на поверхность, может быть различным: наряду с расплавленными появляется значительное количество нагретых нерасплавленных частиц, вероятно присутствие и оплавленных порошковых частиц, особенно для материалов с низкой теплопроводностью. Порошковые частицы, перемещающиеся по периферийной части потока, в процессе переноса охлаждаются, расплавленные переходят в твердую фазу, а нерасплавленные теряют вязкопластическое состояние, необходимое для закрепления в формирующемся покрытии. При наличии перегретых порошковых частиц в потоке возможно образование некоторого количества паровой фазы.

Скоростной режим напыляемых частиц осуществляется в основном в газовых потоках – струях. Это могут быть струи, не связанные с нагревом частиц, выполняющие только функции распыления и ускорения, и струи, в которых совмещены нагрев, распыление и ускорение материала покрытия. Затопленными считаются струи, истекающие в плотную среду. При газотермическом напылении такой средой является окружающая атмосфера. На начальном участке струи L_n формируется потенциальное ядро. Температура и скорость струи в потенциальном ядре примерно одинакова. Вне потенциального ядра



и на основном участке струи L_0 скорость потока снижается. Таким образом, скорость напыляемых частиц в зоне формирования покрытия будет различной. Особенно следует обращать внимание на периферийные частицы в потоке с недостаточной скоростью.

От величины температуры и скорости порошковых частиц, поступающих на поверхность напыления, зависит получение качественных покрытий. Поэтому при разработке технологии напыления необходимо решать непростые задачи стабилизации температур и скоростей состояния частиц в двухфазном потоке, при этом целесообразно стремиться к минимальному разбросу по дисперсности порошка. Положительные результаты могут быть получены и при снижении уровня турбулентности истекающих струй, что позволит формировать двухфазные потоки с меньшими значениями угла расхождения потока φ .

При формировании потока напыляемых частиц необходим тщательный анализ термодинамической стабильности распыляемого материала. В первую очередь оцениваются процессы испарения, сублимации и диссоциации, обусловленные нагревом. Для термически стабильных материалов следует рассматривать процессы взаимодействия нагретых частиц с активной газовой фазой потока, представленной кислородом, азотом, водородом и углеводородами. Высокодисперсное состояние частиц предопределяет развитую поверхность взаимодействия и существенное изменение химического состава напыляемого материала.

Исходными для анализа процессов при формировании покрытий являются тепловое состояние ускоренных частиц в двухфазном потоке и состояние поверхности формирования. Физико-химические процессы определяются условиями взаимодействия в области контактирования частиц с поверхностью напыления. Принято считать, что каждая частица потока закрепляется на поверхности автономно, а процесс формирования покрытия имеет дискретный характер, хотя, в реальных условиях в ряде процессов дискретность нарушается. Механизм и кинетику формирования покрытий в основном можно рассматривать с точки зрения контактного взаимодействия единичных частиц потока, которое базируется на передаче ими поверхности тепловой и кинетической энергии. Акт взаимодействия происходит в момент соприкосновения (удара) частицы о поверхность.

Формирование газотермических покрытий возможно по трем граничным схемам:

- из расплавленных частиц;
- из твердых частиц, находящихся в вязкопластическом состоянии;



– с участием как расплавленных, так и твердых частиц в приблизительно равном соотношении.

Взаимодействие частиц с поверхностью напыления можно условно представить в виде трех последовательно протекающих стадий:

– образование физического контакта в момент контактирования частицы, на расстоянии, примерно близком к величине параметра решетки для взаимодействующих материалов;

– химическое взаимодействие материалов на границе раздела фаз;

– объемное развитие химического взаимодействия за счет диффузионных процессов, приводящих к взаимному проникновению материала частицы и материала напыляемой поверхности.

Обычно длительность активного взаимодействия частиц при формировании покрытий составляет $10^{-3} \dots 10^{-7}$ с. Такое исключительное малое время предопределяет образование прочных связей в месте контакта в основном в результате химического взаимодействия материалов, а их физический контакт должен обеспечивать наиболее полное протекание химического взаимодействия.

Для того чтобы создать оптимальные условия для химического взаимодействия, необходимо провести анализ процессов ударного взаимодействия напыляемых частиц (как расплавленных, так и твердых вязкопластичных) с поверхностью формирования покрытия и рассмотреть термические и гидродинамические процессы, происходящие при их взаимодействии.

5.3. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

Среди параметров газотермического напыления основными являются конструктивные и энергетические параметры распылителя, энергетические параметры режима распылителя, параметры распыляемого материала и условий его вывода, параметры, характеризующие внешние условия напыления.

Конструктивные и энергетические параметры распылителя. Распылитель должен обеспечивать максимальное использование подводимой энергии, возможность регулирования энтальпии, скорости напыляемых частиц и их плотности в потоке. Наиболее ответственными параметрами являются конструктивные особенности и размеры соплового устройства, в первую очередь диаметр и длина сопла (ствола), а также его профилирование. Эти параметры определяют скорость потока распыляемого газа и, соответственно, скорость напыляемых частиц.



Конструктивные параметры оказывают большое влияние на тепловой КПД распылителя $\eta_{т.р}$:

$$\eta_{т.п} = \frac{W_T}{W_p},$$

где W_T – мощность источника теплоты (дуги, плазмы, газового пламени); W_p – энергия, подводимая к распылителю.

В зависимости от метода и способа напыления тепловой КПД распылителя находится в пределах от 0,3 до 0,9. Конструкция распылителя в значительной мере определяет и параметры ввода распыляемого материала, например ввод порошка в газовое пламя, плазменную струю, детонационную камеру и др.

Энергетические параметры режима распылителя. Среди этих параметров наибольшее влияние на эффективность процесса оказывают энергия, подводимая к распылителю W_p , природа и расход распыляющего газа $G_{р.г}$ (рис. 5.2).

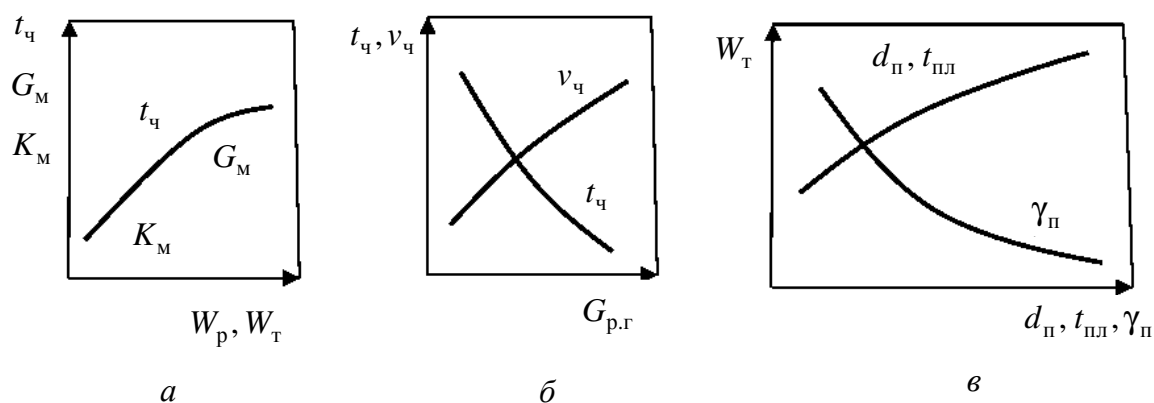


Рис. 5.2. Влияние параметров газотермического напыления W_p, W_T (а) и $G_{р.г}$ (б) на скорость $v_{ч}$ и температуру $t_{ч}$ напыляемых частиц, производительность процесса G_M , коэффициент использования материалов K_M и изменение требуемой мощности источника теплоты в зависимости от характеристик порошка $d_{п}, t_{пл}, \gamma_{п}$ (в)

Подводимая энергия используется в качестве источника теплоты для нагрева распыляемого материала: дугу, непосредственно плавящую материал, плазму, газовое пламя и др. Степень использования энергии определяется значениями $\eta_{т.р}$. От тепловой мощности источника нагрева зависит производительность процесса. При этом следует



учитывать, что только часть тепловой энергии источника расходуется на нагрев распыляемого материала и снижает эффективный КПД нагрева распыляемого материала, который рассчитывается по формуле

$$\eta_{и} = \frac{\Delta H_{ч}}{W_{т}} = \frac{\Delta H_{ч}}{W_{р} \eta_{т.р}},$$

где $\Delta H_{ч}$ – энтальпия напыляемых частиц. При газотермических методах напыления $\eta_{и} = 0,05 \dots 0,90$.

С увеличением $W_{р}$, $W_{т}$, $\eta_{т.р}$, $\eta_{и}$ возрастает производительность напыления, увеличивается температура напыляемых частиц и, соответственно, качество покрытий.

От расхода распыляющего газа зависит скорость газового потока и, соответственно, его эффективность при распылении материала, с увеличением расхода возрастает скорость напыляемых частиц и уменьшается их температура.

Параметры распыляемого материала и условий его ввода. Наиболее важными параметрами распыляемого материала являются физико-химические свойства распыляемых материалов, диаметр проволоки (стержней) и порошковых частиц, а также скорость их подачи в зону нагрева и распыления. Большое влияние на эффективность процесса оказывает характер ввода распыляемого материала. Например, осевая подача порошка в большинстве методов напыления более предпочтительна, поскольку она позволяет повысить температуру и скорость напыляемых частиц, а также компактность их потока.

При газотермическом напылении используют проволоку диаметром 0,5...5,0 мм. Скорость подачи проволоки выбирают максимальной при заданных режимах работы распылителя, обычно 2...10 мм/с. При напылении порошками применяют порошки с частицами диаметром 10...200 мкм. При увеличении размеров частиц для их прогрева требуется повышение мощности распылителя.

Тонкодисперсные порошки, обладающие малой инерционностью, трудно вводить в распылитель. Металлические порошки легко окисляются, поэтому перед напылением их рекомендуется прокалить в восстановительной атмосфере.

Скорость подачи порошка (массовый расход) выбирают исходя из условия несущественного снижения энтальпии источника теплоты. Этот параметр определяют экспериментально по максимальному значению коэффициента использования материала $K_{м}$. Обычно массовый расход порошка составляет 0,3...3,0 г/с.



В число параметров распыляемого материала также входят форма частиц порошка, морфология при использовании композиционных порошков и др.

Параметры, характеризующие внешние условия напыления. Наиболее значимыми параметрами внешних условий напыления являются:

- дистанция напыления;
- температура изделия в процессе нанесения покрытия;
- угол напыления;
- скорость перемещения пятна напыления;
- форма поверхности и размеры напыляемых изделий.

С увеличением *дистанции напыления* L снижается температура и скорость напыляемых частиц вблизи поверхности (рис. 5.3, *a*), что может быть связано с их окислением и насыщением газами. Положительное влияние увеличения дистанции особенно проявляется при напылении терморреагирующими композиционными порошками. Увеличение времени пребывания напыляемых частиц при переносе способствует завершению экзотермической реакции. При этом достигаются максимальные значения энтальпии потока напыляемых частиц. С увеличением дистанции возрастает диаметр пятна напыления, что позволяет получать более равномерные по толщине покрытия.

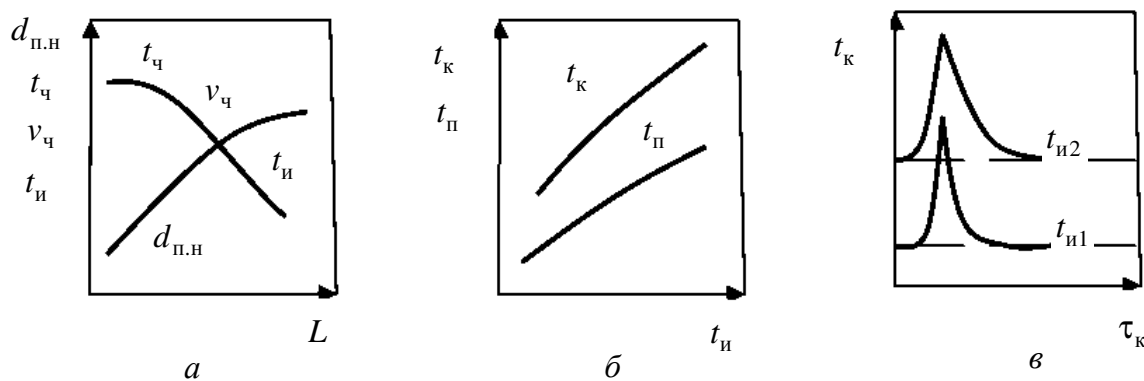


Рис. 5.3. Влияние дистанции напыления L (*a*), температуры напыляемого изделия t_n (*б*, *в*) на диаметр пятна напыления $d_{п.п}$, скорость $v_ч$ и температуру $t_ч$ частиц, температуру пятна напыления $t_п$, температуру $t_к$ и время $\tau_к$ контакта частиц

Температура изделия t_n в процессе нанесения покрытия оказывает большое влияние на эффективность процесса: с ее увеличением возрастает температура в пятне напыления $t_п$ и контакте частиц $t_к$



(рис. 5.3, б, в), а также время активного взаимодействия напыляемых частиц при их контактировании.

При ведении процесса напыления с общим высоким равномерным нагревом изделий, например в камерах с общей защитой, удается получать максимально высокое качество покрытий. Нагрев изделий положительно влияет и на другие показатели эффективности: адгезионную прочность, внутренние напряжения, пористость покрытия. При напылении покрытий в открытой атмосфере возможен перегрев изделий, что недопустимо. Обычно температура нагрева изделий не превышает 200...300 °С, при перегреве же наблюдается окисление поверхности и возникновение напряженного состояния, что часто приводит к отслаиванию покрытия.

Угол напыления выбирают в диапазоне 45...90°. Лучшие результаты получаются при воздействии струи нормально к поверхности напыления.

Скорость перемещения пятна напыления существенно влияет на эффективность процесса: ее увеличение позволяет получать более равномерные покрытия по толщине и уменьшить возможность перегрева изделий. Обычно скорость выбирают в пределах 0,1...0,5 м/с.

Большое влияние на эффективность процесса при газотермическом напылении оказывают *форма поверхности и размеры напыляемых изделий*. При небольших размерах резко снижается коэффициент использования материала K_m , наблюдается перегрев и т. д.

Рассмотренные параметры напыления определяют термодинамическое состояние системы «частицы порошка в газовом потоке (двухфазный поток) – напыляемая поверхность».

К параметрам двухфазного потока относят температуру, энтальпию, скорость газовой струи (по ее оси и в сечениях) и потока частиц (особенно вблизи поверхности напыления), углы расхождения струи и потока частиц, плотность потока частиц.

Методы газотермического напыления позволяют получить максимальные температуры газовых потоков от $2 \cdot 10^3$ до $20 \cdot 10^3$ К при максимальной скорости 100...2 000 м/с, угол расхождения потока 10...20°. Такие параметры позволяют удовлетворять требования, предъявляемые к потоку напыляемых частиц по температуре, скорости и углу расхождения. Параметры поверхности напыления обычно зависят от общей температуры напыляемого изделия и температуры пятна напыления: с повышением температуры в пятне напыления облегчается образование прочных связей при контактировании частиц.



5.4. УДАРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧАСТИЦ

Ударное взаимодействие расплавленных частиц относится к наиболее часто встречающимся процессам при нанесении газотермических покрытий.

В связи с этим необходимо рассмотреть механизм и кинетику поведения расплавленных частиц при ударном взаимодействии с поверхностью формирования покрытия.

Большинство публикаций в технической литературе посвящено взаимодействию с поверхностью неподвижной капли, причем основное внимание сосредоточено на растекании капель жидкостей при невысоких температурах. Исследования по растеканию расплавленных капель из неорганических материалов при повышенных и высоких температурах встречаются редко, тем более в систематизированном виде. Особенно это относится к ударному взаимодействию расплавленных капель, которое характерно для нанесения покрытий из расплавленных частиц при газотермическом напылении покрытий. При анализе взаимодействия таких частиц необходимо учитывать ряд особенностей:

- небольшие размеры расплавленных частиц (в пределах 30...150 мкм);
- высокотемпературное состояние расплава и, соответственно, невысокие значения вязкости;
- образование на поверхности частиц инородных пленок как результат взаимодействия с газовой фазой потока;
- наличие повышенных и высоких скоростей частиц в потоке от 50 м/с и более;
- состояние поверхности формирования, как тепловое, так и профильное (присутствие различных неровностей).

Растекание происходит в результате изменения свободной энергии системы «твердое тело – жидкость – газ», показателем чего является коэффициент растекания W_p , равный разности адгезионной W_a и когезионной прочности W_k :

$$W_p = W_a - W_k.$$

Для высокоэнергетических поверхностей коэффициент растекания можно представить в следующем виде:

$$W_p = \sigma_{т-г} - (\sigma_{ж-г} + \sigma_{т-ж}),$$

где $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{ж-г}$, $\sigma_{т-ж}$ – поверхностная энергия на границе между твердым телом и газом, жидким телом и газом и твердым телом и жидкостью соответственно.



Чем больше коэффициент растекания, тем полнее идет сам процесс нанесения покрытий.

Коэффициент растекания зависит от энергии смачивания (адгезии) и равен разности между энергией смачивания и противодействующим поверхностным натяжением жидкости на границе с газом, например воздухом. При рассмотрении кинетических процессов на поверхности исходят из того, что движущей силой процесса растекания является коэффициент растекания, а замедляющей – вязкость жидкости.

При определенных условиях наблюдается несмачивание капель поверхности твердого тела, называемое *автофобностью*. Часто автофобность может быть вызвана образованием первичной пленки при растекании, обладающей критическим поверхностным натяжением, отличным от поверхности натяжения исходной поверхности твердого тела. В этом случае $\sigma_{кр} < \sigma_{ж-г}$, $\sigma_k < \sigma_{т-г}$.

Степень растекания капли определяют по изменению радиуса площади контакта r_k со временем – скорости растекания $\frac{dr_k}{d\tau}$. Без учета гравитационной силы скорость растекания капли массой m в зависимости от времени можно оценить по уравнению:

$$\frac{dr_k}{d\tau} = \frac{2 \cdot \Delta E \cdot m}{\pi \cdot \gamma \cdot \eta \cdot r_k^3},$$

где ΔE – убыль энергии при растекании; γ – плотность; η – вязкость.

Механизм и кинетика растекания капель при ударном взаимодействии с твердой поверхностью отличаются от изложенных выше представлений о растекании неподвижной капли. При ударе расплавленной капли наблюдается мгновенное ее растекание. Можно предположить, что вся кинетическая энергия капли массой m , движущейся со скоростью v , расходуется на увеличение площади контакта S за счет деформации жидкости. Происходит превращение сферической капли (шара) в диск диаметром D и высотой h .

При газотермическом напылении покрытий расплавленные частицы, часто в перегретом состоянии и при больших скоростях ($v_{ч} > 50$ м/с), легко растекаются по поверхности со скоростями такого же порядка, при этом создаются условия для образования покрытий, имеющих микронные значения h и максимальную величину D . Очевидно, что механизм и кинетика растекания таких частиц будет отличаться от неподвижной капли. Адгезия и смачивание при ударном растекании, по-видимому, играют крайне незначительную роль. В момент растекания частиц происходит физический контакт, который наиболее явно проявляется непосредственно в центре удара и в меньшей мере на пе-



риферийных участках деформированной частицы. Химическое взаимодействие возможно только на площади контакта с температурой t_k , равной или превышающей температуру, необходимую для адгезионного смачивания (обычно в центральной части диска с соответствующей температурной изотермой). Таким образом, прочные связи при ударном растекании частиц возможны только на участках химического взаимодействия, например ограниченных средним диаметром d .

При растекании расплавленной частицы, особенно с высокими скоростями, может происходить дополнительная активация в области контакта, вызванная перемещением массы. Остальная площадь растекающейся частицы со средним диаметром D сохраняет первоначальную стадию физического контакта. Активное время существования частицы на поверхности формирования крайне мало и составляет тысячные доли секунды. За это время должны завершиться процессы растекания, смачивания и затвердевания. Вполне вероятно, что процессы смачивания и затвердевания проявляются уже на стадии удара и последующего растекания.

В процессе ударного взаимодействия частиц с поверхностью напыления возникает давление P , имеющее две составляющие: P_n – напорное давление, или динамическую составляющую P , и ударное давление P_y , возникающее вследствие эффекта гидравлического удара. Из-за кратковременности действия ударное давление часто называют импульсным давлением.

Благодаря *напорному давлению* P_n происходит образование прочного соединения напыленных частиц с поверхностью. Для оценочных расчетов P_n можно использовать *уравнение Бернулли*:

$$P_n = \gamma \cdot v_q^2.$$

Напорное давление в реальных условиях при $v_q = 100 \dots 150$ м/с может составлять 50...100 МПа при длительности действия $10^{-5} \dots 10^{-7}$ с. Именно это давление и создает условия для деформации и растекания напыленных частиц со скоростями v_p , близкими к скоростям частиц в потоке v_q . Продолжительность действия напорного давления по оси частицы (время деформации частицы при ударе)

$$\tau = \frac{d_q - h}{v_q},$$

где d_q – диаметр расплавленной частицы; h – высота затвердевшей частицы. Обычно h/d_q принимается равным 1/15...1/20).

Ударное давление возникает в результате движения упругих волн сжатия, которые распространяются в жидкой частице начиная



с момента ее контакта с поверхностью твердого тела. Для оценки максимального ударного давления может быть использовано выражение

$$P_y = \frac{\mu}{2 \cdot \gamma_{\text{ж}} \cdot c \cdot v_{\text{ч}}},$$

где μ – коэффициент жесткости частицы; $\gamma_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; c – скорость звука в жидкости; $v_{\text{ч}}$ – скорость частицы. Приближенными расчетами получены значения $P_y \approx 1\,000$ МПа.

Основная роль импульсного давления состоит в образовании физического контакта при ударном взаимодействии частиц, движение упругих волн сжатия должно оказывать положительное влияние и на интенсивность химического взаимодействия.

Рассмотренные механизм и кинетика растекания расплавленных частиц из двухфазного потока при напылении покрытий показывают, что процесс формирования покрытий напрямую зависит от скорости частиц. Очевидно, что скорость частиц в момент удара должна быть достаточной для деформирования и растекания расплава. Простейшая зависимость для расчета минимальной скорости ($v_{\text{ч}} = v_{\text{min}}$), необходимой для деформации и растекания частиц до значений $h/d_{\text{ч}} \approx \approx 1/15 \dots 1/20$, имеет вид

$$\frac{m \cdot v_{\text{ч}}^2}{2} = \sigma \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot D}{4} + 2\pi \cdot D \cdot h - \pi \cdot d_{\text{ч}}^2 \right).$$

После некоторого упрощения (если допустить, что вся кинетическая энергия движущейся со скоростью $v_{\text{ч}}$ сферической частицы массой m расходуется на увеличение ее поверхности при растекании) получим формулу

$$v_{\text{min}} \approx 2\sqrt{\frac{3 \cdot \sigma \left(\frac{d_{\text{ч}}}{3 \cdot h} - 1 \right)}{d_{\text{ч}} \cdot \gamma}} = 2\sqrt{\frac{\sigma \left(\frac{d_{\text{ч}}}{3 \cdot h} - 1 \right)}{d_{\text{ч}} \cdot \gamma}}.$$

Расчеты показывают, что при нанесении покрытий из металлических частиц ($d_{\text{ч}} = 10^{-4}$ м при поверхностном натяжении $\sigma \approx \approx 1,0$ Дж/м² и $\gamma = 10^4$ кг/м³) $v_{\text{min}} = 5 \dots 8$ м/с, при нанесении покрытий расплавленными оксидными частицами ($d_{\text{ч}} = 0,5 \cdot 10^{-4}$ м при поверхностном натяжении $\sigma \approx 0,7$ Дж/м² и $\gamma = 10^4$ кг/м³) $v_{\text{min}} = 9 \dots 15$ м/с.

Таким образом, для формирования газотермических покрытий не требуются высокие скорости расплавленных частиц. Обычно в практике



напыления скорость расплавленных частиц в зависимости от их физико-химических свойств поддерживается на уровне 50...250 м/с. При более высоких скоростях (более 300 м/с) коэффициент использования материала K_m существенно снижается за счет разбрызгивания при ударе.

Природа разбрызгивания может быть различной: отскок всей капли или ее части под действием импульса, вызванного избытком поверхностной энергии, либо разрушение периферийной части диска под действием инерционных сил растекания. Перегрев распыленных частиц приводит к снижению вязкости материала, при этом разбрызгивание усиливается.

Несмотря на это при выборе параметров режима нанесения покрытий не стремятся резко ограничивать скорость напыляемых частиц. Установлено, что при малых скоростях расплавленных частиц в покрытии образуется значительное количество несплошностей, обусловленных недостаточным деформированием и растеканием расплавленного материала по шероховатой поверхности формирования.

Ударное взаимодействие твердых вязкопластичных частиц из двухфазного потока с поверхностью характеризуется тем, что эти частицы способны образовывать прочные связи при формировании покрытий. Пластическая деформация частиц возможна при их высокой скорости и при температурах, близких к температуре расплавленного состояния. Предварительные оценки показывают необходимость использования скоростей порядка 500...1 000 м/с и более.

5.5. ФОРМИРОВАНИЕ ОДНОСЛОЙНЫХ И МНОГОСЛОЙНЫХ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Как было показано в п. 5.3, физико-химические свойства газотермического покрытия определяются механизмом и кинетикой взаимодействия напыляемых частиц с поверхностью формирования. В подавляющем большинстве газотермические покрытия образуются дискретно, поскольку каждая частица при взаимодействии с поверхностью ведет себя автономно. Однако температура в области контакта частиц может быть различной даже при одинаковой энтальпии и скорости, что обусловлено влиянием температурных условий на различных участках пятна напыления – его центральной части и периферийных участках.

При газотермическом напылении покрытий из расплавленных частиц возможно образование в пятне напыления небольших участков из нескольких расплавленных частиц, поступающих на поверхность



в отдельные точки практически одновременно. В этом случае происходит затвердевание небольшого конгломерата. Мгновенное затвердевание всего объема деформированной расплавленной частицы практически исключает влияние расплавленной фазы на процесс формирования других частиц потока. Одновременное затвердевание нескольких частиц в покрытии особенно возможно при высокой плотности в двухфазном потоке, что получило подтверждение на практике при напылении покрытий высококомпактными потоками частиц.

Схема формирования однослойных газотермических покрытий при прямолинейном расположении проходов ($a, б, в, \dots, n$) приведена на рис. 5.4.

Каждый последующий проход осуществляется с перекрытием предыдущего ($г$). Участки перекрытий формируются периферийными частицами потока с невысоким энергетическим состоянием. В связи с этим в участках перекрытий качество напыленного слоя более низкое по когезионной прочности и более высокое по дефектам формирования.

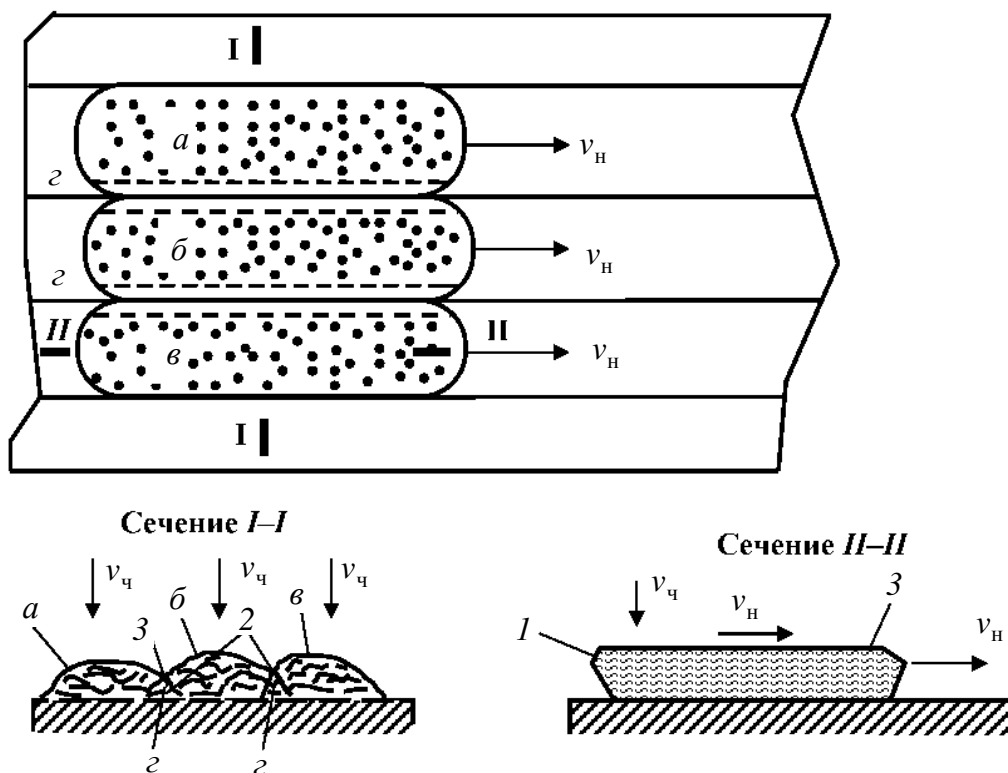


Рис. 5.4. Формирование однослойных газотермических покрытий при прерывном потоке частиц несколькими подходами ($a, б, в, \dots, n$) с перекрытиями – ($г$):

$v_H, v_ч$ – скорости движения пятна напыления и частиц;
 1 – границы между частицами; 2 – границы перекрытия проходов; 3 – границы покрытия с исходным материалом



Толщина однослойных покрытий, как правило, невелика и составляет около 0,1 мм. Нанесение однослойных покрытий большей толщины способствует перегреву напыляемой поверхности и увеличению неровностей при перекрытии.

При движении пятна напыления по поверхности передний фронт частиц в потоке имеет низкоэнергетическое состояние и образует слабые связи при контактировании, которые перекрываются последующими центральными высоконагретыми частицами. Завершают формирование слоя периферийные, также слабо нагретые частицы потока. Следовательно, при однослойном нанесении покрытий в приповерхностном слое формируются частицы с пониженным уровнем термического и механического взаимодействия.

Рассмотренные механизм и кинетика формирования однослойных покрытий со всей очевидностью указывают на неоднородность структуры, а следовательно, и свойств напыленных на изделия газотермических покрытий, что необходимо учитывать при оценках областей применения таких покрытий.

Имеются большие резервы для повышения качества однослойных покрытий в процессе их нанесения, например посредством экранирования периферийных частиц в двухфазном потоке, применения компактированных потоков с малым углом расхождения, ведения процесса с местной или общей защитой. Качество напыленных покрытий может быть повышено также в результате организации отсоса струи вблизи поверхности формирования, что позволяет иногда отбрасывать из потока пылевидную фракцию и частицы с малой скоростью. Существенно улучшить свойства напыленных покрытий можно последующей упрочняющей обработкой.

Наряду с однослойными покрытиями, напыляемыми за один технологический цикл без перерыва, применяют нанесение многослойных покрытий, которое в основном происходит с технологическими перерывами при перегреве напыляемых изделий, наращивании толщины покрытия и др. В многослойных покрытиях появляются дополнительные границы раздела – межслойные. Длительность перерывов при напылении должна быть по возможности минимальной, так как за период выдержки при межслойном нанесении поверхность ранее нанесенного слоя покрытия загрязняется: оседает пыль, появляются продукты взаимодействия с окружающей атмосферой, например адсорбция или хемосорбция влаги, происходит окисление металлических и металлоподобных поверхностей и др. В результате контактные процессы частиц с загрязненной поверхностью затрудняются, что является главным образом следствием возникновения межслойной



границы, которая приводит к снижению когезионной прочности напыленных покрытий. Экспериментально было установлено, что когезионная прочность покрытий в основном зависит от состояния этих границ, поэтому многослойные покрытия по качеству уступают однослойным и особенно однопроходным.

5.6. ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

5.6.1. Сущность метода плазменного напыления покрытий

Плазменная струя широко используется в качестве источника нагрева, распыления и ускорения частиц при напылении покрытий (рис. 5.5). Благодаря высокой скорости истечения и температуре, плазменная струя позволяет напылять практически любые материалы. Плазменную струю получают различными способами: дуговым прогревом газа, высокочастотным индукционным нагревом, электрическим взрывом, лазерным нагревом и др.

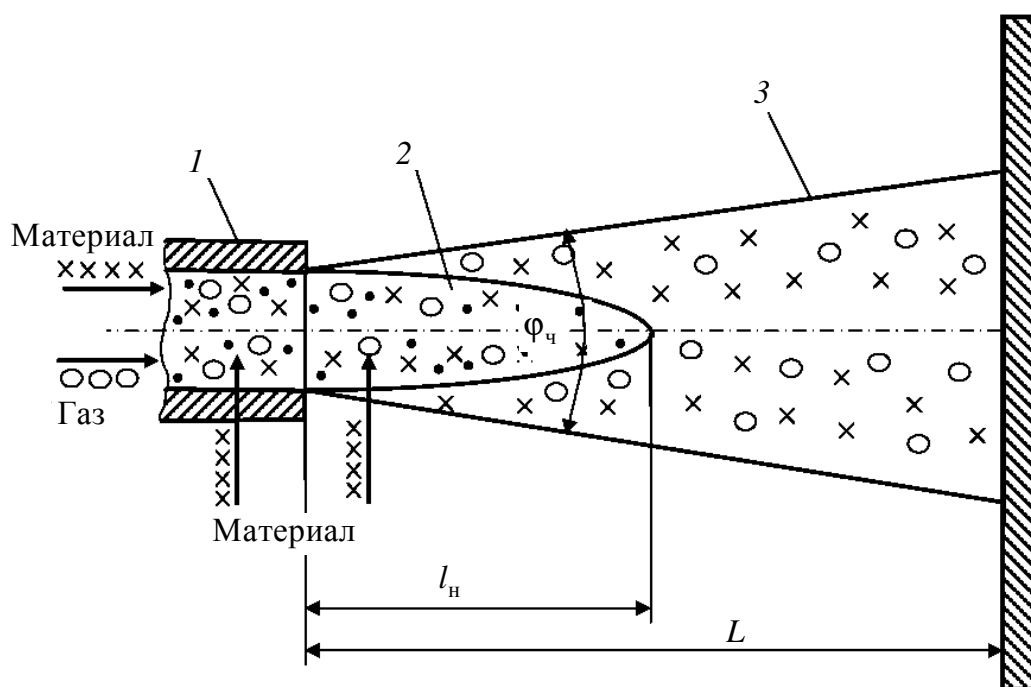


Рис. 5.5. Обобщенная схема процесса плазменного напыления покрытий:
 1 – плазмообразующее сопло; 2 – ядро плазменной струи (начальный участок l_n); 3 – основной участок плазменной струи L ;
 4 – напыленное покрытие

При плазменном напылении возможна как радиальная, так и осевая подача распыляемого материала в виде порошка или прово-



локи (стержней). Используются различные виды плазменных струй: ламинарные и турбулентные, дозвуковые и сверхзвуковые, закрученные и незакрученные, осесимметричные и плоскосимметричные, непрерывные и импульсные и др.

Ламинарные струи обеспечивают значительно большие значения длины истекающего потока, чем турбулентные, благодаря чему возрастает время нагрева напыляемых частиц, и характеризуются более высокими значениями отношения подводимой энергии к расходу плазмообразующего газа. Ламинарные струи следует относить к высокоэнтальпийным. Кроме того, для них характерна большая скорость истечения и меньший уровень шума (30...40 дБ). В настоящее время еще не найдены решения, позволяющие широко использовать ламинарные струи для напыления. Трудности связаны главным образом с подачей порошка.

Достаточно перспективны для напыления и сверхзвуковые плазменные струи. Высокие скорости напыляемых частиц (800...1 000 м/с и более) позволяют формировать покрытия преимущественно без их расплавления.

В настоящее время плазменное напыление в основном базируется на использовании дозвуковых и сверхзвуковых, турбулентных, осесимметричных, плазменных струй с широким диапазоном теплофизических свойств. На нагрев плазмообразующего газа расходуется около половины мощности, подводимой к распылителю. Обычно тепловой КПД распылителя составляет 0,4,0...0,75. Следует также отметить слабое использование плазменной струи как источника теплоты для нагрева порошковых частиц. Эффективный КПД нагрева порошковых частиц плазмой находится в пределах 0,01...0,15. При распылении проволоки эффективный КПД существенно выше и достигает 0,2...0,3.

К наиболее важным теплофизическим характеристикам плазменных струй, определяющих оптимальные условия нагрева, распыления и ускорения напыляемых частиц, относятся удельная энтальпия, температура и скорость в различных сечениях по оси потока. Гибкое управление теплофизическими параметрами струи позволяет повысить технологичность процесса и увеличить его возможности.

5.6.2. Порошковые и проволочные способы плазменного напыления

Для напыления применяются в основном плазменные струи, получаемые в дуговых плазматронах (рис. 5.6). В стадии разработки находятся плазмогенераторы с высокочастотным индукционным нагревом газа.



В дуговых плазменных распылителях источником нагрева газа является дуга 1, горящая между водоохлаждаемыми электродами. В верхней части плазмотрона располагается стержневой электрод 2, часто его выполняют в виде вставки из вольфрама или другого тугоплавкого металла. В нижней части находится электрод в виде соплового устройства 3, который в основном изготавливается из меди. К электродам подводится напряжение от источника постоянного тока. При этом чаще всего выбирают прямую полярность (минус на стержневом электроде), поскольку при обратной полярности значительно выше тепловые нагрузки на электрод. Наряду с однодуговыми плазмотронами для напыления покрытий могут быть использованы и более сложные схемы: двухструйные, трехфазные и др. Перспективна схема двухструйного плазмотрона с вращающимся анодом.

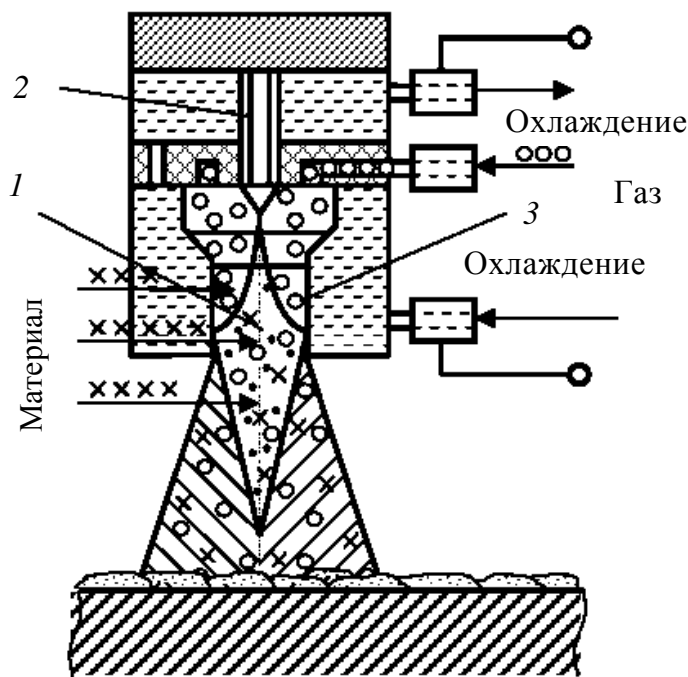


Рис. 5.6. Схема плазменного напыления однодуговым плазмотроном:
1 – дуга; 2 – стержневой электрод; 3 – сопловое устройство

Различают порошковые и проволочные способы плазменного напыления.

При *порошковых способах напыления* особенно большое значение имеет преобразование мощности дуги в тепловую мощность плазменной струи. Наибольшая эффективность нагрева газа достигается при максимальных значениях напряженности столба дуги и его длины. Поэтому в однодуговых плазмотронах различают схемы порошкового на-



пыления с самоустанавливающейся длиной дуги и с фиксированием по длине. Длина фиксированной дуги обычно значительно превосходит длину самоустанавливающейся дуги, что достигается посредством растяжки столба дугового разряда до максимальных значений.

Подача порошков в радиальном направлении осуществляется в различные участки плазменного распылителя. Введение порошка в плазменную струю производится ниже среза сопла (на срез сопла) или непосредственно в сопло. Наиболее эффективна подача в сопло выше расположения в нем анодного (или катодного) пятна. Такую подачу порошка называют *доанодной*, или *в столб дуги*. При высокой энтальпии плазменной струи порошок успевает прогреться при его подаче на срез сопла.

Известен ряд способов осевой подачи порошка. Несмотря на очевидные достоинства осевой подачи, она пока не получила широкого практического применения. В однодуговых плазменных распылителях осевая подача затруднена.

Плазменное напыление с распылением проволоки производится двумя способами (рис. 5.7): нейтральной проволокой (рис. 5.7, а) и проволокой-анодом (рис. 5.7, б). Подача радиальная, главным образом на срез сопла. Нагрев, расплавление и распыление нейтральной проволоки осуществляется плазменной струей. В случае проволоки-анода на него подается положительный потенциал источника питания дуги.

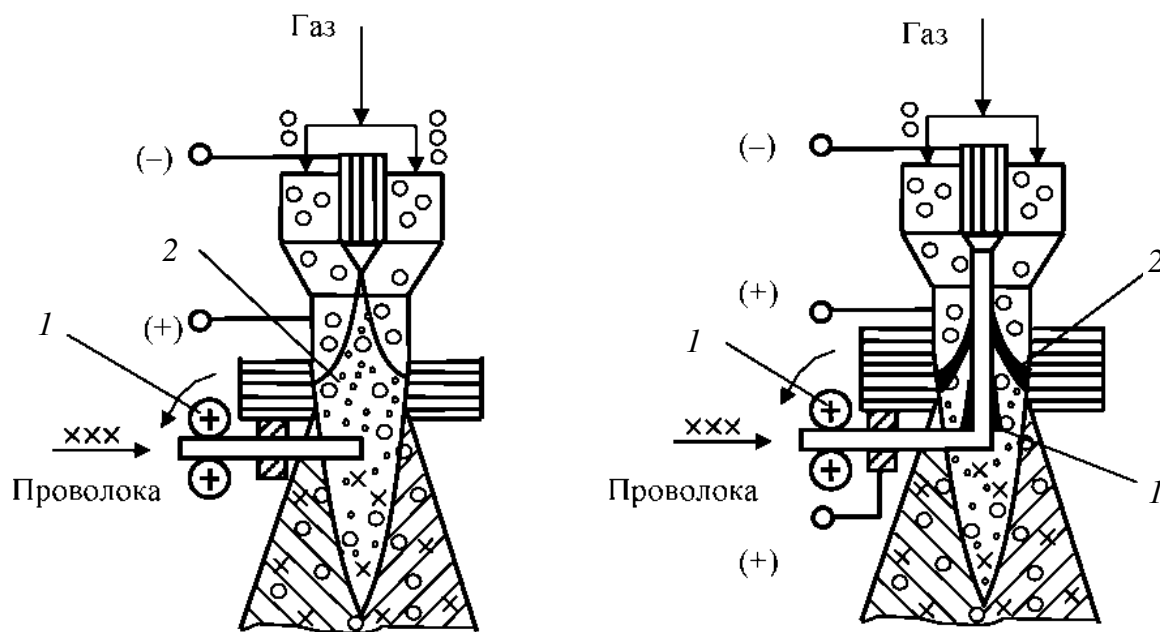


Рис. 5.7. Схема плазменного напыления распылением нейтральной проволоки (а) и проволоки-анода (б):

1 – механизм подачи проволоки; 2 – основная дуга; 3 – вспомогательная дуга



Нагрев и плавление проволоки происходят преимущественно за счет выделения тепла в анодном пятне. Плазменная струя в основном выполняет функции распыления. Наряду с радиальной подачей проволоки получают развитие способы с осевым вводом. Процесс плазменного напыления легко механизмуруется и автоматизируется. Наряду с ручными способами применяют механизированные с различной степенью автоматизации. Созданные комплексы позволяют напылять покрытия при автоматическом поддержании многих параметров процесса.

5.6.3. Степень защиты процесса плазменного напыления

По степени защиты процесса различают плазменное напыление без защиты, с местной защитой и общей защитой.

При *плазменном напылении без защиты* процесс ведется на воздухе без изоляции плазменной струи, потока напыляемых частиц и пятна напыления. Это создает благоприятные условия для попадания воздуха в зону протекания процесса, дает возможность окисления распыляемого материала и насыщения его азотом. При этом даже применение инертных плазмообразующих газов не обеспечивает защиту процесса от взаимодействия с воздухом.

Плазменное напыление с местной защитой (рис. 5.8) в большинстве случаев характеризуется недостаточной эффективностью этой защиты. Для этих целей применяют местные камеры (рис. 5.8, а) или кольцевую газовую защиту с использованием дополнительных сопловых устройств (рис. 5.8, б).

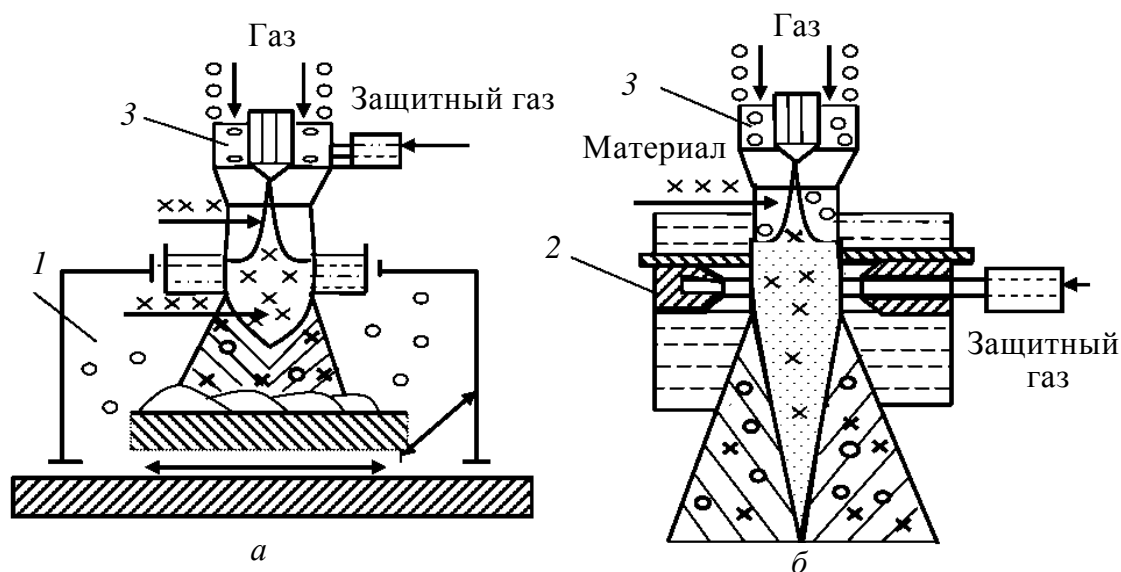


Рис. 5.8. Схема плазменного напыления с местной защитой:
 а – местная камера (стрелками показано перемещение напыляемого изделия); б – струйная защита из сопла; 1 – местная камера; 2 – сопло; 3 – плазменный распылитель



Достаточно надежен способ местной защиты при использовании насадок на сопловую часть распылителя. В насадке происходит нагрев и ускорение напыляемых частиц плазменной струей при полной их изоляции от воздуха. На выходе плазменная струя отбирается посредством ее отсоса. В этом случае поток напыляемых частиц и пятно напыления изолируются кольцевым газовым потоком защитного газа, создаваемого дополнительным сопловым устройством. Способ позволяет также устранять или регулировать термосиловое воздействие плазменной струи на поверхность напыления, что позволяет устранять перегрев напыляемых изделий.

При *плазменном напылении с общей защитой* (рис. 5.9) напыление покрытий ведется в специальной камере, процесс полностью изолирован от воздуха, атмосфера в камере формируется из плазмообразующего газа.

Применяются два способа для напыления с общей защитой покрытий, особенно ответственного назначения: при нормальном давлении газа в камере (небольшое избыточное давление); при пониженном давлении в динамическом вакууме (0,133...2,66 кПа).

Второй способ напыления позволяет получать покрытия лучшего качества благодаря более высокой чистоте атмосферы по активным газам; высоким скоростям напыляемых частиц, возможности активации поверхности напыления повышением температуры и газовыми разрядами.

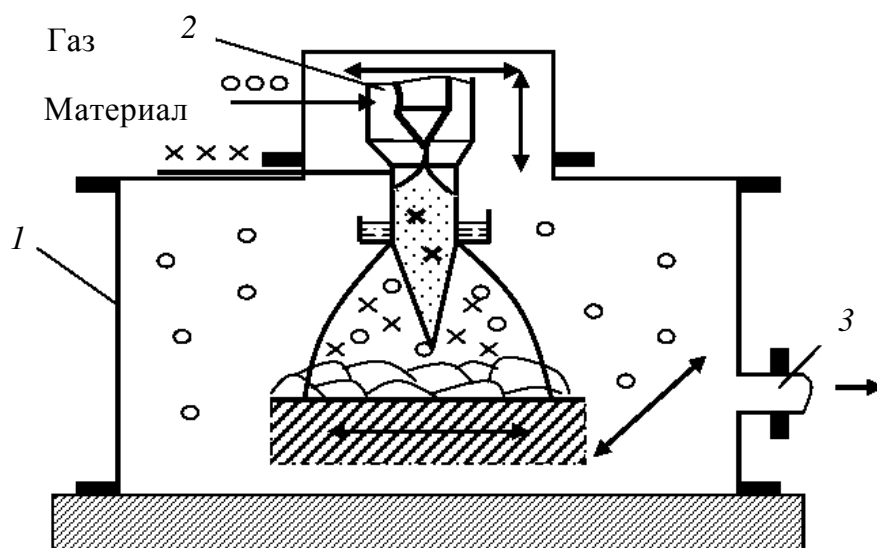


Рис. 5.9. Схема плазменного напыления с общей защитой в камерах (стрелками указаны перемещения распылителя и напыляемого изделия):

- 1 – камера; 2 – плазменный распылитель;
- 3 – откачка камеры перед напылением



При напылении в камере плазмообразующий газ сбрасывается в атмосферу либо поступает на регенерацию, процесс ведется по замкнутому циклу, что в ряде случаев экономически оправданно.

Способы плазменного напыления в камере перспективны, позволяют получать покрытия высокого качества при улучшении условий труда и без нарушения экологических требований.

5.6.4. Основные параметры режима плазменного напыления

К основным параметрам режима плазменного напыления относятся струи на срезе сопла распылителя, среднемассовая скорость плазменной струи на срезе сопла, конструктивные параметры плазменного распылителя, энергетические параметры, характеризующие режим работы распылителя.

Параметры режима плазменного напыления должны позволять регулировать термодинамические свойства плазменной струи в широких пределах, так как энтальпия, температура и скорость плазменной струи ответственны за температуру и скорость напыляемых частиц, и, соответственно, за качество покрытий.

Среднемассовая энтальпия ΔH и температура T плазменной струи на срезе сопла плазменного распылителя может приближенно быть определена по уравнению

$$\Delta H_{\text{ср}} = \frac{W_p \cdot \eta_{\text{т.р}}}{G_{\text{п.г}} \cdot K_{\text{п.г}}} = c_c \cdot H_{\text{ср}} = c_c \cdot T_{\text{пл}},$$

где W_p – мощность, подведенная к распылителю; $\eta_{\text{т.р}}$ – тепловой КДД распылителя; c_c – удельная теплоемкость газа при постоянном давлении; $G_{\text{п.г}}$ – расход плазмообразующего газа; $K_{\text{п.г}}$ – доля газа, участвующего в плазмообразовании.

Среднемассовая скорость плазменной струи на срезе сопла может быть определена из уравнения неразрывности течения и уравнения состояния:

$$\frac{v_{\text{п.г}}}{t_{\text{п.г}}} = \frac{v_{\text{п.с}}}{t_{\text{п.с}}}; \quad v_{\text{п.с}} = \frac{t_{\text{п.с}}}{t_{\text{п.г}}} \cdot v_{\text{п.г}},$$

где $v_{\text{п.г}}$, $v_{\text{п.с}}$ – скорость истечения из сопла холодного плазмообразующего газа и плазменной струи соответственно; $t_{\text{п.г}}$, $t_{\text{п.с}}$ – температура холодного плазмообразующего газа и плазменной струи.



Скорость газа в произвольной точке струи $v_{x,y}$ можно рассчитать по формуле

$$v_{x,y} = \left(\frac{0,17 \cdot P \cdot T}{m(1 + \varepsilon)} \right)^{0,5},$$

где P – динамический напор газа; T – молярная масса газа; ε – критерий, оценивающий физико-химические процессы в струе.

Из приведенных уравнений следует, что энтальпия, температура и скорость плазменных струй зависят от многих параметров и в основном определяют условия нагрева распыляемого материала и ускорения частиц.

Скорость частиц $v_{\text{ч}}$ может быть получена из выражения

$$v_{\text{ч}} = v_x \sqrt{\frac{3 \cdot \gamma_{\text{пл}} \cdot C_x}{2 \cdot \gamma_{\text{ч}} \cdot d_{\text{ч}}}},$$

где x – длина участка нагрева частицы в плазменной струе; C_x – коэффициент аэродинамического сопротивления частицы ($C_x = 24/\text{Re}$); $\gamma_{\text{пл}}$ – плотность плазмы; $d_{\text{ч}}$ – диаметр напыляемой частицы; $\gamma_{\text{ч}}$ – плотность частиц.

Конструктивные параметры плазменного распылителя включают диаметр сопла d_c , длину канала сопла l_c , параметры профилирования канала сопла; заглубление электрода в сопле l_3 , длину привязки самоустанавливающегося или фиксированного анодного пятна дуги l_d , характер и место ввода распыляемого материала относительно среза сопла; диаметр d_3 , угол заточки α_3 и диаметр притупления $d_{\text{пр}}$ электрода (рис. 5.10).

Диаметр d_c сопла оказывает основное влияние на скорость истечения плазменной струи и, соответственно, на скорость и температуру напыляемых частиц. Обычно $d_c = 3 \dots 8$ мм.

Длина канала сопла l_c выбирается минимальной для повышения теплового КПД распылителя $\eta_{\text{т.р}}$. В первом приближении $l_c \geq l_d$. При коротких соплах анодное пятно располагается на его торцевой части. Вместе с тем увеличение длины дуги повышает тепловой КПД.

Стремление максимально растянуть дугу привело к созданию удлиненных сопел. Для самоустанавливающихся дуг $l_c = (2 \dots 3)d_c$, в плазменных распылителях с фиксированной растянутой длиной дуги $l_c = (5 \dots 10)d_c$.



Фиксирование длины дуги целесообразно и по другим соображениям, в частности для устранения низкочастотной пульсации плазменной струи, характерной для самоустанавливающихся дуг.

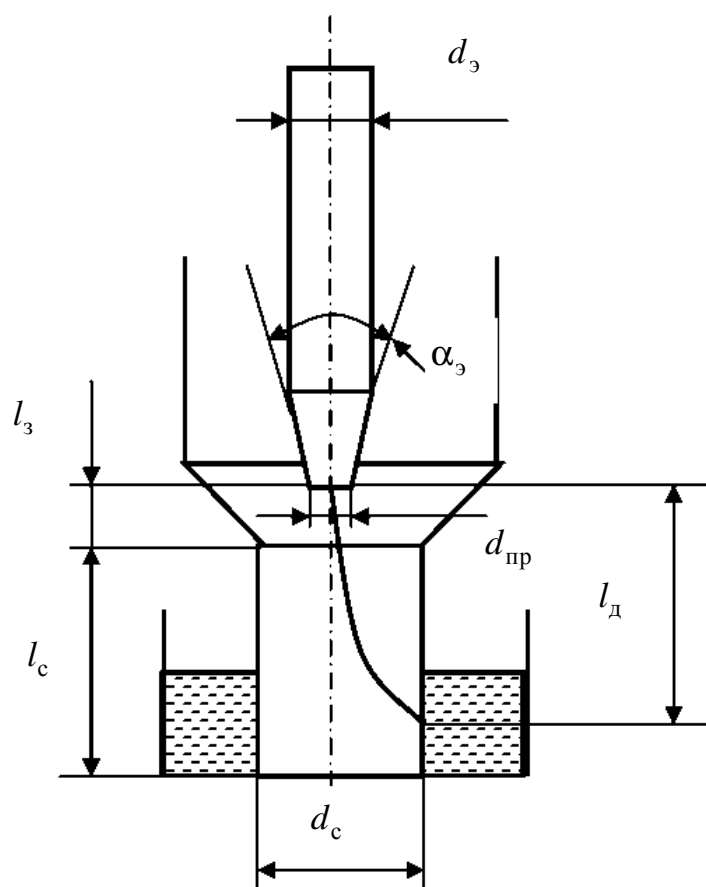


Рис. 5.10. Конструктивные параметры сопловой части плазменного распылителя

Параметры профилирования сопла чаще всего связаны с увеличением скорости плазменной струи. Так, применение сопел типа Лавая позволяет получить сверхзвуковое истечение, а заглубление электрода в сопло оказывает значительное влияние на процесс плазмообразования: при малых значениях заглубления электрода в сопло резко сокращается $\eta_{т.р}$ плазменного распылителя. Основная часть энергии дуги выделяется в электродах.

Большое значение для нагрева и формирования потока напыляемых частиц имеет место ввода распыляемого материала. Так, например, осевая подача распыляемого материала обуславливает получение компактного потока напыляемых частиц ($\varphi_ч = \min$) с высокими значениями скорости и температуры. Но конструкция осевой подачи усложнена, поэтому в основном применяют радиальную подачу. Наиболее высокие



значения КПД нагрева $\eta_{и}$ получают при введении порошка в доанодную область, а минимальные значения $\eta_{и}$ и коэффициента использования порошка (КИП) – при подаче порошка за срезом сопла.

От параметров, определяющих форму электрода ($d_э, \alpha_э, d_{пр}$), в основном зависит его стойкость. В плазменных распылителях используют электроды из торированного или лантанированного вольфрама с диаметром электрода $d_э = 4...10$ мм или из других металлов, угол заточки выбирают в пределах $45...60^\circ$, диаметр притупления $d_{пр} = 2...3$ мм.

В число энергетических параметров, характеризующих режим работы плазменного распылителя, входят мощность дуги, природа и расход плазмообразующего газа.

С увеличением мощности дуги в дуговых плазмотронах интенсивно возрастает температура и энтальпия плазменной струи как на срезе сопла, так и в других ее сечениях. Мощность дуги определяется двумя параметрами: величиной напряжения и тока. Напряжение дуги зависит от ее длины, которая в основном определяется конструкцией распылителя, а также природой и частично расходом плазмообразующего газа. При реализации заданной мощности дуги необходимо выбирать такой режим работы плазмотрона, при котором напряжение на дуге будет максимальным. При заданном напряжении мощность дуги регулируется весьма гибким параметром – током дуги.

Природа плазмообразующего газа оказывает особенно большое влияние на теплофизические характеристики плазменной струи и условия теплообмена при порошковом напылении. Несмотря на высокую температуру, аргоновая струя слабо разогревает порошковые частицы, что обусловлено низкими значениями критерия Био (Bi) и малой длиной высокотемпературной части плазменной струи. Более высокая степень прогрева напыляемых частиц достигается при использовании азота и особенно водородсодержащих газов. Добавки водорода к аргону, азоту или применение аммиака позволяют получать плазменную струю с высокой теплопроводностью, в результате чего интенсифицируется теплообмен между порошковыми частицами и плазмой. Кроме того, достаточно протяженная длина участка нагрева водородсодержащих струй увеличивает время нагрева напыляемых частиц и, соответственно, их энтальпию. На нагрев порошка в плазменной струе влияют ее пульсации: низкочастотные пульсации ухудшают условия теплообмена, высокочастотные, наоборот, улучшают прогрев порошка.

Для плазменного напыления могут быть использованы многие газы и их смеси. Наиболее общие требования к плазмообразующим газам следующие: высокие значения теплообменных критериев; пассивность к элементам плазменного распылителя; невысокая стои-



мость и дефицитность. В ряде случаев плазмообразующий газ должен быть инертным по отношению к распыляемому материалу, иметь высокие значения температуры и энтальпии, обеспечивать максимальные показатели $\eta_{т.р}$, $\eta_{и}$ и др.

На практике используют следующие группы плазмообразующих газов:

- инертные газы и их смеси (Ar, He, Ar + He);
- активные газы и их смеси (N₂, NH₃, воздух и др.);
- инертные газы в смеси с активными (Ar + H₂, Ar + N₂ и др.).

Аргоновые плазменные струи отличаются большей стабильностью в низкочастотном диапазоне по сравнению с азотными. Высокие значения КИП наблюдаются при использовании аргон-азотных смесей, например 70 % Ar и 30 % N₂, при которых наблюдаются незначительные пульсации при достаточно большой длине участка нагрева.

Расход плазмообразующего газа оказывает большое влияние на эффективность процесса напыления. С увеличением расхода возрастает распыляющая способность плазменной струи, ее скорость и, соответственно, скорость напыляемых частиц. При распылении проволоки увеличение расхода плазмообразующего газа способствует образованию более дисперсного потока напыляемых частиц. При неизменной мощности дуги увеличение расхода плазмообразующего газа снижает температуру нагрева порошковых частиц. Первоначально это снижение невелико и повышение скорости частиц при этом оказывается положительным и эффективность процесса в целом достаточно высока. При возрастании расхода плазмообразующего газа выше оптимальных значений существенно уменьшается плотность покрытий, КИП и другие показатели эффективности. При плазменном напылении расход плазмообразующего газа составляет 2,0...4,0 м/ч, или 0,5...2,0 г/с.

Тепловой КПД распылителя и эффективность нагрева порошковых частиц существенно возрастают при нагреве плазмообразующего газа диффузным дуговым разрядом. Для образования диффузионного дугового разряда изменяют конструкцию электродов, осуществляют подачу легко ионизирующихся веществ в область катода, понижают давление в камере дугового разряда плазмотрона и др.

5.6.5. Параметры распыляемого материала

Для плазменного напыления применяют порошок со средним диаметром частиц от 10 до 200 мкм. С увеличением размера частиц возникают трудности их нагрева до температуры плавления. При этом резко снижается эффективность процесса. Особенно сложно пропла-



вить крупные частицы тугоплавких материалов с низкой плотностью и теплопроводностью, например оксидов циркония, магния, карбида титана и др. Для этого требуются высокие мощности дуги и применение высокоэнтальпийных газов.

К параметрам, характеризующим ввод порошка в плазменный распылитель, относят массовый расход, составляющий 0,25...2,00 г/с и скорость частиц в транспортирующем канале. Большое количество порошка, подаваемого в плазменную струю, охлаждает ее, при этом снижаются показатели эффективности процесса. При определенной длине порошкового канала скорость частиц может приблизиться к скорости транспортирующего газа – 2,0...4,5 м/с. От этой скорости зависит глубина проникновения частиц в плазменную струю.

Для подачи порошка используют газы, аналогичные плазмообразующим, можно также применять и другие газы с различными физико-химическими свойствами.

Расход газа на подачу порошка составляет около 10 % от расхода плазмообразующего газа. Увеличение расхода транспортирующего газа $G_{т.г.}$, а следовательно, и его скорости, облегчает и стабилизирует подачу порошка, при этом наблюдается смещение потока напыляемых частиц относительно плазменной струи, падает температура, скорость частиц и КИП. На степень нагрева порошка в плазменной струе влияет и его начальная температура, поэтому в практике напыления иногда используют предварительный подогрев порошка.

Целесообразно использовать отбор транспортирующего газа на входе в плазменный распылитель, при этом существенно возрастает производительность напыления порошка.

При проволочных (стержневых) способах плазменного напыления применяют проволоку диаметром 0,8...2,5 мм. Увеличение диаметра проволоки приводит к возрастанию среднего размера распыляемых частиц. При ведении процесса напыления нейтральной проволокой на дисперсность распыленных частиц большое влияние оказывает заглубление проволоки в плазменной струе при ее подаче на срез сопла.

Малые заглубления ($l_3 < 1/2 d_c$) способствуют образованию крупных, слабо диспергированных капель, с увеличением скорости подачи проволоки величина заглубления возрастает ($l_3 > 1/2 d_c$) и формируется поток более дисперсных частиц. Эксперименты по распылению молибденовой проволоки диаметром 0,8...1,0 мм аргонной плазмой с мощностью дуги 10,0 кВт показали, что плазменное распыление нейтральной проволокой необходимо вести с максимальной скоростью ее подачи при



заданном режиме работы распылителя. Оптимальные скорости подачи проволоки при плазменном напылении составляют для нейтральной проволоки 10...25 мм/с, для проволоки-анода 30...70 мм/с. Для увеличения производительности может быть использован непосредственный подогрев проволоки. Аналогичные закономерности можно наблюдать и при распылении проволоки двухструйным плазмотроном.

В число *параметров, характеризующих внешние условия напыления*, входят дистанция напыления, температура в пятне напыления, расход защитного газа, давление и температура газа в камере.

Для плазменного напыления оптимальные дистанции L в зависимости от режима работы плазмотрона составляют 50...300 мм. Малые дистанции напыления, близкие к длине начального участка плазменной струи, не всегда обеспечивают прогрев порошковых частиц и придание им необходимой скорости, кроме того возрастает опасность недопустимого нагрева напыляемого изделия. С увеличением дистанции на основном участке струи резко падает ее температура и скорость, соответственно снижаются температура и скорость напыляемых частиц. Значения дистанции напыления наиболее важны при ведении процесса с использованием ламинарной плазмы или в низком вакууме. Дистанция напыления существенно возрастает с увеличением мощности дуги.

Следует также учитывать и изменение состава газа при увеличении дистанции напыления вблизи поверхности формирования покрытия газовая фаза содержит значительное количество воздуха.

Температура в пятне напыления зависит от скорости перемещения распылителя, и обычно находится в пределах 0,05...1,0 м/с. Высокие скорости увеличивают контактную температуру частиц, однако при этом возрастает опасность перегрева напыляемого изделия.

Для плазменного напыления характерны также специфические параметры, влияющие на эффективность процесса, как расход защитного газа при ведении процесса с местной защитой и давление и температура газа в камере.

Особенно большое влияние оказывает снижение давления в камере, при этом существенно меняются теплофизические свойства струи, характер ее истечения, а также температура и скорость напыляемых частиц. Так, угол расхождения аргонной струи снижается с 16...17° при нормальном давлении до 7...9° при 3,3 кПа, осевая скорость плазменной струи на расстоянии 200 мм возрастает примерно в четыре раза, а скорость напыляемых частиц увеличивается в два-пять раз, достигая максимума при давлении в камере 5,3...10,6 кПа.



Во всех вариантах напыления с уменьшением давления в камере КИП не снижается, несмотря на значительное удлинение высокотемпературной части плазменной струи.

К параметрам плазменной струи, зависящим от режима процесса, относят:

- среднемассовую температуру, энтальпию и скорость плазменной струи на срезе сопла распылителя;
- изменение этих параметров и состава газа по оси струи и в сечениях;
- тепловые и скоростные границы плазменной струи (угол расхождения);
- длину начального участка плазменной струи;
- длину высокотемпературного участка плазменной струи (условную длину струи).

В целом параметры плазменной струи определяют нагрев и ускорение напыляемых частиц, а также состояние поверхности напыления.

Параметры потока напыляемых частиц следует рассматривать во всем диапазоне их взаимодействия с плазменной струей. На эффективность напыления преимущественное влияние оказывают параметры потока частиц, характеризующие их состояние вблизи поверхности формирования покрытия: температура, энтальпия и скорость частиц по пятну напыления; результаты взаимодействия напыляемых частиц с газовой фазой; степень испарения, сублимации и диссоциации; плотность потока частиц по пятну напыления; угол расхождения потока напыляемых частиц.

Рассмотренные группы параметров: конструктивных, режима работы плазмотрона и других – определяют параметры плазменной струи и потока напыляемых частиц.

5.6.6. Преимущества и недостатки метода плазменного напыления

Основными достоинствами метода плазменного напыления являются:

- высокая производительность процесса – от 2...8 кг/ч для плазмотронов мощностью 20...60 кВт до 50...80 кг/ч при более мощных распылителях (150...200 кВт);
- универсальность по распыляемому материалу (проволока, порошок с различной температурой плавления);
- большое количество параметров, обеспечивающих гибкое регулирование процесса напыления;



– регулирование в широких пределах качества напыленных покрытий, в том числе получение особо качественных при ведении процесса с общей защитой;

– высокие значения КИМ: при напылении проволочных материалов – 0,7...0,85, порошковых – 0,2...0,8;

– возможность комплексной механизации и автоматизации процесса;

– широкая доступность метода, достаточная экономичность и невысокая стоимость простейшего оборудования.

К недостаткам метода следует отнести:

– невысокие значения коэффициента использования энергии: при проволочном напылении $\eta_k = 0,02...0,18$, при порошковом $\eta_k = 0,001...0,02,0$;

– наличие пористости и других видов несплошностей (2...15 %);

– сравнительно невысокая адгезионная и когезионная прочность покрытия: максимальные значения составляют 80...100 МПа;

– высокий уровень шума при открытом ведении процесса (60...120 дБ).

По мере совершенствования метода плазменного напыления количество его недостатков снижается.

Перспективны, например, разработки напыления со сверхзвуковым истечением плазменной струи, позволяющие формировать покрытия преимущественно из частиц без расплавления, находящихся в вязкопластическом состоянии. По сравнению с радиальной наиболее эффективна осевая подача распыляемого материала в дуговых плазменных распылителях.

Значительный интерес представляет плазменное напыление с использованием двухдуговых или трехфазных плазмотронов. Большие преимущества может дать применение высокочастотных плазмотронов. В этих случаях получается плазма, не загрязненная материалами электродов, упрощается осевая подача распыляемого материала.

Контрольные вопросы и задания

1. Какое влияние на процесс газотермического напыления оказывают конструктивные и энергетические параметры распылителя?

2. Перечислите основные характеристики распыляемого материала.

3. Опишите механизм и кинетику формирования газотермических покрытий.



4. Охарактеризуйте условия формирования потока напыляемых частиц.
5. Опишите основные схемы формирования газотермических покрытий.
6. Назовите стадии взаимодействия частиц с поверхностью напыления.
7. Какое влияние на адгезионную прочность покрытия оказывают температура и давление в области контакта «частица – подложка»?
8. Укажите необходимое условие для образования покрытий из твердых вязкопластичных частиц.
9. Какие параметры определяют прочность сцепления напыленного покрытия с подложкой?
10. Назовите стадии процесса образования однослойного газотермического покрытия.
11. Почему когезионная прочность многослойных покрытий меньше, чем однослойных?
12. Назовите основные способы получения плазменной струи.
13. Охарактеризуйте основные схемы плазменного напыления.
14. Опишите особенности порошкового способа напыления плазменных покрытий.
15. Какие особенности имеет проволочный способ напыления плазменных покрытий?
16. От каких параметров зависят условия нагрева распыляемого материала и ускорения частиц?
17. При каких условиях происходит повышение теплового КПД процесса плазменного напыления?
18. Какие материалы используют для изготовления электродов плазменных распылителей?
19. Опишите влияние энергетических параметров на режим работы плазменного распылителя.
20. Назовите основные параметры распыляемого материала.
21. Какое влияние на процесс плазменного напыления оказывают параметры плазменной струи и потока напыляемых частиц?
22. Перечислите основные преимущества и недостатки плазменного напыления.



ПОСЛЕСЛОВИЕ

Современное производство с учетом современных достижений науки и техники требует создания мощной базы для реализации новых методов нанесения покрытий из различных групп неорганических материалов с широким спектром физико-химических свойств: для защиты в различных средах, износостойких, оптических, теплозащитных и многих других. Не меньшее внимание следует уделять совершенствованию существующих и давно используемых методов нанесения покрытий.

Для решения этих задач требуется применение комплексного подхода, связанного не только с решением конкретных научно-технических задач по созданию новых технологий в области нанесения покрытий, но и задач оптимизации и скоординированного сохранения и распространения информации. Особенно это важно для подготовки высококвалифицированных кадров в области нанесения покрытий.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Биронт, В. С. Нанесение покрытий : учеб. пособие для студентов вузов / В. С. Биронт ; ГАЦМиЗ. – Красноярск, 1994. – 160 с.
2. Бобров, Г. В. Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование) : учеб. пособие для студентов вузов / Г. В. Бобров, А. А. Ильин. – М. : Интермет Инжиниринг, 2004. – 624 с.
3. Кудинов, В. В. Плазменные покрытия / В. В. Кудинов. – М. : Наука, 1977. – 184 с.
4. Пузряков, А. Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления / А. Ф. Пузряков ; МГТУ им. Н. Э. Баумана. – М., 2003. – 358 с.
5. Кудинов, В. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В. В. Кудинов, Г. В. Бобров. – М. : Metallurgia, 1992. – 327 с.
6. Синани, И. Л. Методы нанесения покрытий : учеб. пособие / И. Л. Синани, Е. М. Федосеева, Г. А. Береснев. – Пермь : Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008. – 110 с.
7. Хасуй, А. Наплавка и напыление / А. Хасуй, О. Моригаки. – М. : Машиностроение, 1985. – 240 с.



Учебное издание

Михеев Анатолий Егорович
Гирн Алексей Васильевич
Раводина Дарья Владимировна

**ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
УПРОЧНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ
И НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ**

Учебное пособие



