

ПИРОЛИТИЧЕСКИЕ ХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОСАЖДЕНИЯ

В данной статье содержится краткий обзор по методам осаждения покрытий и рассматривается осаждение из паровой фазы с образованием износостойкого покрытия на деталях и режущем инструменте. Описываются структура, свойства, оборудование, а также новый способ осаждения пиролитического хромового покрытия.

Приоритетным направлением в области повышения износостойкости является создание материалов с покрытиями. Существует большое число методов получения покрытий на рабочих поверхностях режущих инструментов. К ним относятся такие, как методы химико-термического образования покрытий (методы ХТМ), методы химического осаждения покрытий из парогазовой фазы (методы ХОП), получившие в мировой практике наименование CVD (Chemical vapor deposition), методы физического осаждения покрытий (методы ФОП) (1).

Методы кристаллизации из газовой фазы дают возможность создавать покрытия из разнообразных материалов: металлов, неметаллов, химических соединений с высокой прочностью сцепления с подложкой.

Для осаждения покрытий используют металлоорганические соединения (МОС), обладающие высокими давлениями пара при невысоких (от 30 до 250°C) температурах, а также низкими температурами диссоциации. Это прежде всего бис-ареновые соединения металлов. Из бис-ареновых соединений наиболее широко используются бис-ареновые соединения хрома с общей формулой Ar_nCr (где Ar_n – бензол, толуол, этилбензол, диэтилбензол и т. д.). Хромовые покрытия являются коррозионно стойкими, имеют высокую износостойкость, а также обладают большой микротвердостью (от 14000 до 16000 МПа), имеют отличный декоративный вид (2; 3).

Наиболее широкое применение пиролитические хромовые покрытия нашли в обрабатывающей отрасли машиностроения на режущем инструменте. Покрытия наносят на сверла, фрезы, метчики, детали пресс-форм. Толщина покрытия при этом составляет от 3 до 5 мкм. Так, например, покрытие на стали Р6М5 увеличивает стойкость сверла при резании в 5 раз.

Хромовое покрытие хорошо зарекомендовало себя в качестве коррозионной защиты деталей. Толщина покрытия при этом должна быть не менее 10 – 15 мкм. Защите подвергают такие детали, как шаровые пальцы опор и рулевых тяг автомо-

биля, детали швейного оборудования, которые подвергаются действию агрессивной среды.

Равномерность покрытия может регулироваться изменением условий осаждения. Изменением температуры, давления, концентрации реагентов и других параметров можно плавно регулировать и точно контролировать скорость осаждения.

Микроструктура является отражением тех условий, в которых происходило образование покрытия. Изменение этих условий сказывается на процессе формирования покрытий и его микроструктуре. Процессы кристаллизации из газовой фазы весьма сложны и подвержены влиянию многих факторов.

При осаждении покрытий термическим разложением МОС тип получаемой структуры пиролитического покрытия является областью протекания процесса осаждения. Основным технологическим фактором, влияющим на переход из одной области протекания процесса в другую, является температура осаждения. В результате осаждения

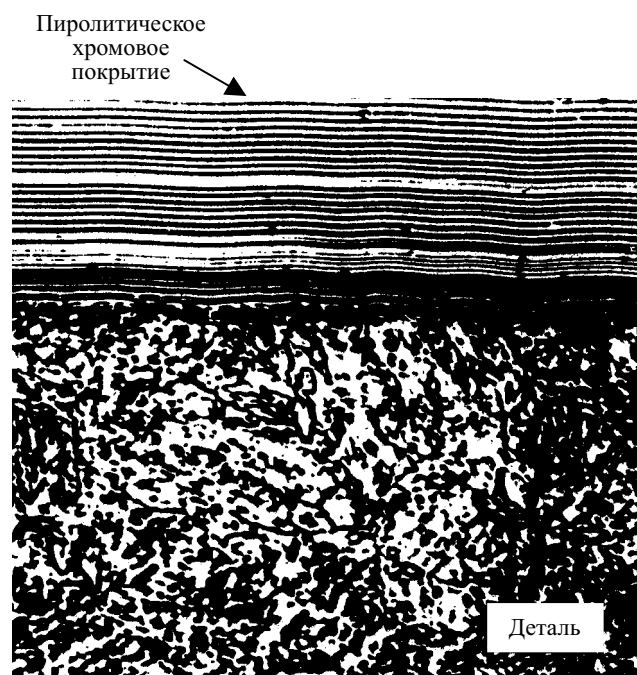


Рисунок 1. Микроструктура пиролитического хромового покрытия, полученного при осаждении в вакууме.

образуется покрытие с горизонтально-слоистой структурой.

Механизм образования слоистой структуры объясняется колебаниями концентрации МОС и газообразных продуктов распада на поверхности подложки. Термораспад сопровождается выделением продуктов распада, давление паров которых превышает давление паров исходного МОС. В результате изменяется концентрация МОС вблизи подложки, на поверхность подложки десорбируются углеводороды. Скорость осаждения при этом уменьшается, и повышается содержание углерода в покрытии. Это сопровождается уменьшением концентрации выделяемых продуктов распада и приводит к повышению концентрации МОС на поверхности подложки и повторению предлагаемого механизма осаждения.

Широкая область применения метода осаждения из газовой фазы обуславливает и разнообразие аппаратного оформления процесса.

В зависимости от рабочего давления в системе различают установки для осаждения материалов при атмосферном и пониженном давлениях. Установки первого типа несколько проще как в аппаратном оформлении, так и в эксплуатации, в частности для них не так важно требование полной герметичности. К достоинствам их следует отнести возможность достижения больших скоростей осаждения металла (1 мкм/мин), что обеспечивает высокую производительность процесса.

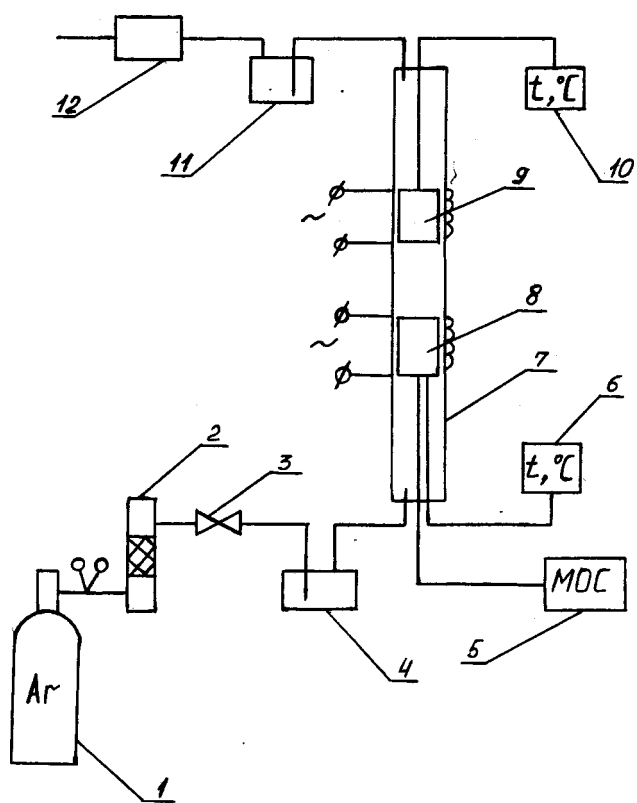
В установках, работающих при пониженном давлении, при условии возможности достижения перед началом эксперимента высокого вакуума (от 10^{-2} до 10^{-3} Па) качество получаемых материалов, а также сцепление покрытия с подложкой достаточно высокое. Установки, предназначенные для осаждения металлов из газовой фазы термическим разложением карбониллов и галогенидов как при атмосферном, так и при пониженном давлениях и водородным восстановлением галогенидов тугоплавких металлов, в зависимости от назначения могут быть как простыми, так и довольно сложными. Однако всегда в них можно выделить основные необходимые элементы: реакционную камеру (реактор); генератор – испаритель металлосодержащего соединения или несколько генераторов в случае получения многокомпонентных материалов; систему очистки газов; систему конденсирующих устройств; устройство для нагрева образца; измерительный комплекс, рисунок 2.

Для установок, работающих при пониженном давлении, необходимо производить нагрев детали. Существуют различные методы нагрева.

Основными являются такие, как радиационный, а также радиационный нагрев в совокупности с тлеющим разрядом. Большой практический интерес представляет метод нагрева детали (подложки) токами высокой частоты. При индукционном нагреве теплота выделяется непосредственно в нагреваемом теле, благодаря чему тепло используется более эффективно за счет быстрой скорости нагрева.

В целях упрощения аппаратного оформления процесса осаждения представляется возможным проводить осаждение без применения вакуума, т. е. в среде инертного газа. На кафедре «Материаловедение и технология материалов» ОГУ разработана и изготовлена лабораторная установка для осаждения хромовых покрытий. Разложение МОС происходит в среде газа-носителя при требуемой температуре. При этом длина пробега атома металла значительно меньше, чем в вакууме.

Этот недостаток устраняется специальной конструкцией испарителя, для получения равномерного покрытия по толщине и объему детали (4).



1 – баллон с аргоном, 2 – силикагелевый патрон, 3 – вентиль, 4 – барботер, 5 – дозатор МОС, 6 – прибор контроля температуры детали, 7 – реактор, 8 – испаритель, 9 – деталь, 10 – прибор контроля температуры детали, 11 – водный затвор, 12 – система очистки

Рисунок 2. Схема технологической установки осаждения покрытий.

Получены положительные результаты осаждения на образцах, и в настоящее время изучается кинетика осаждения покрытия.

Таким образом, возможность осаждения в инертном газе позволяет исключить дорогостоящее вакуумное оборудование, а применение высокотемпературного нагрева позволяет сократить время процесса осаждения в два раза, рисунок 3 и 4.

В результате проведения патентного поиска

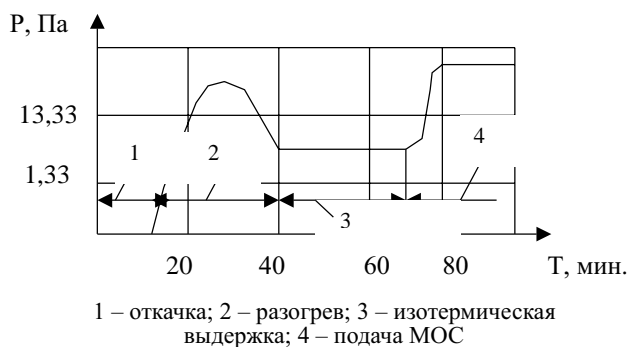


Рисунок 3. Циклограмма осаждения покрытия в вакууме.

аналогичного способа осаждения не обнаружено. (5, 6, 7, 8)

Перед осаждением покрытия камеру продувают аргоном, что исключает остаток воздуха в вакуумной камере. В результате получается покрытие с описанными выше свойствами.

Сокращение времени технологического процесса осаждения, отказ от вакуумного оборудования позволяет снизить себестоимость продукции.

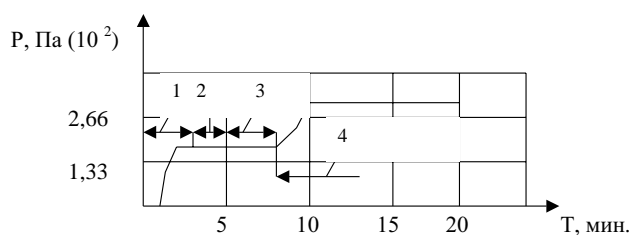


Рисунок 4. Циклограмма осаждения покрытия в среде аргона при нагреве в ТВЧ.

Список использованной литературы:

1. Бондаренко В.А., Богодухов С.И. Обеспечение качества и улучшение характеристик режущих инструментов. – М.: Машиностроение, 2000.
2. Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Криворучко В.М., Сагалович В.В. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. – М.: Атомиздат, 1974.
3. Сыркин В.Г. Карбонильные металлы. – М.: Metallurgy, 1978.
4. Н.К. Иванов-Есипович Технология микросхем. Учебник для радиотехнических вузов и факультетов. М.: Высшая школа, 1972.
5. Ю.А. Александров, Л.М. Дягилева, Е.И. Цыганова, В.С. Абрамов №1379338 МПК С23С 16/18 Способ нанесения кадмиевых покрытий на стальные изделия №4080267/31-02, 30.06.86, 07.03.88 БИ №9.
6. В.А.Пашкин, В.Н. Крашенинников, В. А. Костенков, Н.В. Мыркова №1798378 МПК С23С 16/32 Способ нанесения карбидохромового пиролитического покрытия №4805053/26, 25.01.09, 28.02.93 БИ №8.
7. М.Б. Катанджян, Г.Г. Гугунишвили, А.Г. Мдинарадзе, Д.Е. Карчава №607447 МПК С23С 16/50 Способ химического осаждения металлических покрытий №2330598/22-02, 01.03.76, 30.06.86 БИ №24.
8. А.И. Костылев, Ю.Г. Покровский, А.А. Михайлов, В.Г. Шумков №1453950 МПК С23С 16/18 Парогазовая смесь для пиролитического нанесения защитных покрытий на основе хрома №4177315/02 07.01.87, 30.06.94, БИ №12.