

Повышение эксплуатационных свойств тонкоплёночных кремнийсодержащих покрытий за счёт оптимизации работы системы газового питания плазмохимической установки

Рассмотрены аспекты повышения эксплуатационных свойств тонкоплёночных кремнийсодержащих покрытий за счёт оптимизации работы системы газового питания плазмохимической установки для их осаждения из дуговой плазмы при атмосферном давлении. Для повышения эксплуатационных свойств наносимых тонкоплёночных покрытий, за счёт оптимизации конструкции питателя и режима его работы, проведён полнофакторный эксперимент с целью определения влияния расходов транспортирующего газа, насыщенного парами дополнительных реагентов, на микротвёрдость композиции «покрытие – подложка», влияющей на эксплуатационные свойства (прочность, износостойкость). Автором на основании экспериментальных исследований определены границы интервалов расходов основного и транспортирующего газов для создания необходимой концентрации реагентов в плазменной струе. В результате проведённого полнофакторного эксперимента и исследования математической модели получены новые данные о соотношениях потоков транспортирующего газа в питателе, содержащего необходимые для процесса реагенты. На основании полученных данных оптимизирована работа системы газового питания плазмотрона за счёт введения в конструкцию питателя специальных дюз, обеспечивающих заданные соотношения расходов. Это позволило упростить и повысить быстродействие и точность процессов регулирования и настройки, а также стабильность поддержания режимов, и повышения за этот счёт эксплуатационных свойств получаемых тонкоплёночных покрытий.

Ключевые слова: тонкоплёночные кремнийсодержащие покрытия; плазмохимическая установка; плазмотрон.

Актуальность темы. Плазмохимическое нанесение тонкоплёночных кремнийсодержащих покрытий (ТП) из дуговой плазмы при атмосферном давлении – относительно новая область в науке и технике. Но за счёт высокого качества обработки изделий, производительности и малых затрат этот метод приобретает все большее распространение. Плазмохимический метод нанесения ТП позволяет наносить износостойкие коррозионные покрытия на материалы, не отвечающие этим требованиям, и получать изделия с высокими прочностными характеристиками, экономя при этом дорогостоящие коррозионно-износостойкие материалы. Немаловажными достоинствами плазмохимического нанесения ТП являются простота аппаратного обеспечения процесса и малая стоимость оборудования (в качестве источников питания дугового плазмотрона используются серийно выпускаемые сварочные аппараты) [1, 3, 7, 8].

Использование дуговых плазмотронов позволяет значительно упростить технологию и повысить производительность процесса за счёт высокой маневренности плазмотрона, имеющего низкую стоимость, малый вес (1,2 кг) и размеры [1, 9, 12]. Особую перспективность использование плазмы газового разряда приобретает при реализации химических реакций, имеющих следующие особенности: смещение равновесия в сторону высоких температур, резкое возрастание скоростей с повышением температуры, использование неустойчивого по составу сырья [6].

Учитывая способ подачи МОС в реакционную камеру плазмотрона – парообразное состояние, наиболее приемлемым является дуговой плазмотрон косвенного действия. Генерируемая в таком плазмотроне плазма свободно истекает из канала, что обеспечивает некоторый промежуток времени, 10^{-1} – 10^{-3} с, необходимый и достаточный для протекания процесса термического разложения МОС (10^{-5} – 10^{-7}) [7, 8].

Существует две схемы транспортирования реагентов в плазму дугового газового разряда: подача в разрядную камеру (плазмотрон совмещен с реактором) и подача в плазменную струю вне зоны разряда – плазмоструйные реакторы. Одна из особенностей плазмохимических реакций – их зависимость от газодинамических факторов. Плазмохимические процессы протекают с большой скоростью, поэтому наличие вредных завихрений, зон застоя, плохого смешения компонентов приводит к снижению показателей процесса. В этом случае могут происходить нежелательные побочные реакции и процесс становится трудноуправляемым. Поэтому при проектировании плазмотрона особую значимость приобретают вопросы количества и качества подаваемых в плазмотрон газов [3, 7].

Процессы получения нитридов, карбидов, монокристаллов и других продуктов являются гетерогенными. Для протекания им необходим непрерывный подвод реагирующих веществ. Для гетерогенных реакций лимитирующей стадией процесса обычно является диффузия молекул к поверхности твёрдого вещества. Так как с повышением температур скорость реакции увеличивается быстрее, чем скорость диффузии, то, следовательно, при повышении температуры диффузии лимитирующий фактор – скорость химической реакции [6].

Основным используемым реагентом (МОС) является полиорганосилазан – источник кремния в реакционноспособной плазме. Для повышения качества наносимого ТП (за счёт увеличения микротвёрдости и износостойкости) в аргоновую реакционноспособную плазму, содержащую продукты пиролиза полиорганосилазана, вводятся дополнительные неорганические реагенты – пары аммиака и изопропилового спирта, что способствует увеличению содержания в составе покрытия нитридов и карбидов кремния [10, 12].

Для повышения эффективности процесса нанесения ТП и качества покрытий возникла необходимость в уточнении предварительно принятых, на основании поисковых экспериментов, значений соотношений расходов транспортирующего газа (аргона) для дополнительных реагентов.

Изложение основного материала. Подача реагентов в реакционноспособную плазму должна соответствовать ряду условий:

- создание необходимой концентрации реагентов в плазменной струе;
- минимальное воздействие на режим истечения плазмы и ее температуру;
- максимально возможная равномерность распределения реагентов по сечению плазменной струи (гомогенность) [1, 6, 8].

Оптимальная концентрация реагентов в плазменной струе определялась из условий скорости осаждения покрытия. Экспериментальные исследования показали, что высокая скорость осаждения ТП (> 30 нм/с) приводит к образованию покрытия, имеющего низкие физико-механические свойства и адгезию. Такое покрытие не имеет достаточных свойств для обеспечения защитных функций.

Низкая скорость нанесения ТП (< 5 нм/с) сопровождается перегревом поверхностных слоев подложки и изменением характера осаждения покрытия. В этом случае покрытие образуется не на поверхности подложки, в результате протекания гетерогенной реакции осаждения по механизму пар – жидкость – аморфная фаза [7], а в результате конденсации в виде ультрадисперсного порошка в приповерхностной области плазменной струи [1].

Перегрев подложки сопровождается протеканием структурных и фазовых превращений в термоупрочненных подложках и ведет к снижению поверхностной твёрдости упрочняемой поверхности. Совместное действие этих двух факторов влечет за собой образование на поверхности подложки покрытия, не отвечающего эксплуатационным требованиям.

Появление первого слоя («первый красный цвет» – толщина $0,23 \pm 0,02$ мкм) на 10–15 секунде неподвижного экспонирования плазмотрона над подложкой являлось признаком качественного образования покрытия. Образованное при такой скорости нанесения покрытие обладает сплошностью, высокой адгезией, достаточными физико-механическими свойствами (для ТП на основе карбида кремния с содержанием оксидов в пределах 3–5 % $H_{\mu}^k = 20,0 - 24,8$ ГПа) и полностью отвечает предъявляемым требованиям [1, 4] (Рис. 1).

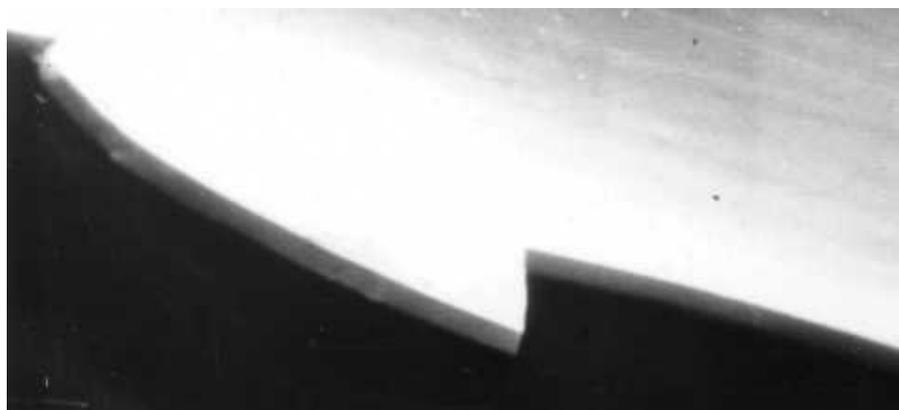


Рис. 1. Вид отделённого от подложки качественного ТП – покрытие сплошное и однородное без дефектов образования и роста (РЭМ «Nanolab-7», $\times 5000$) [1]

Минимальное воздействие на режим истечения плазмы и ее температуру можно обеспечить только снижением расхода транспортирующего газа, который также имеет нижний предел, определенный первым условием – необходимостью создания требуемой концентрации реагентов в плазменной струе. Минимальный расход связан с насыщенностью транспортирующего газа парами реагентов [1].

Насыщенность транспортирующего газа парами реагентов зависит как от испаряемости реагента, так и от объемного расхода транспортирующего газа, проходящего через полость питателя, насыщенную парами реагента. Увеличение степени насыщения транспортирующего газа парами реагента возможно за счёт повышения температуры реагента или изменения схемы подачи транспортирующего газа. Подогрев реагента, находящегося в жидкой фазе, может быть осуществлен установкой системы нагревания, работающей по принципу теплопередачи. Учитывая способность основного реагента к самовоспламенению (температура воспламенения полиорганосилазана +93 °С), данное направление является опасным, так как в случае возникновения внештатных ситуаций возможен перегрев жидкости и ее воспламенение или взрыв непосредственно в питателе, и поэтому, с точки зрения автора, не может быть рекомендовано к применению [1].

Изменение схемы подачи транспортирующего газа касается возможности применения принципа барботирования транспортирующего газа через объем жидкого реагента вместо существующей продувки над поверхностью. Недостатком этого способа является возможность захвата капель жидкого реагента транспортирующим газом и, как следствие, нарушение режима питания плазмотрона [7].

Исходя из изложенного была принята схема насыщения транспортирующего газа парами реагента, основанная на принципе насыщения при продувке через полость, содержащую испаряемый реагент в жидкой фазе.

Дальнейшая оптимизация касалась уточнения соотношения расходов транспортирующего газа для дополнительных неорганических реагентов (концентраций дополнительных реагентов в реакционноспособной плазме).

В процессе эксперимента тонкоплёночное покрытие наносилось на поверхность подложки из твёрдого сплава ВК8. Предварительно поверхность подложки обрабатывалась до шероховатости, $R_a \leq 0,2$, что соответствует чистовой шлифовке с последующим полированием поверхности. Тонкоплёночное покрытие наносилось по двум вариантам: в качестве основного реагента использовался полиорганосилазан; в качестве дополнительных реагентов использовались аммиак и изопропиловый спирт [10]. Нанесение тонкоплёночных покрытий по двум вариантам производилось попарно на различные участки поверхности подложки с целью повышения точности проводимых измерений микротвёрдости [4]. После обработки поверхности подложки исследовалась поверхностная микротвёрдость композиции «покрытие – подложка» для двух вариантов нанесения тонкоплёночного покрытия.

В качестве управляющих факторов принимались расходы транспортирующего газа через емкости (независимые отсеки питателя), содержащие дополнительные неорганические реагенты. При этом общий расход транспортирующего газа (по результатам поисковых экспериментов) находился в определенном интервале, который определялся из условия ламинарного истечения плазменной струи не только внутри плазмотрона, но и на расстоянии 15–20 мм за срезом сопла плазмотрона, для обеспечения защиты зоны осаждения ТП от влияния кислорода атмосферы. Опытным путем, для применяемого дугового плазмотрона косвенного действия, была определена верхняя граница расхода транспортирующего газа, которая составила 12–15 л/ч [1].

В качестве функции отклика (параметра оптимизации) была принята микротвёрдость композиции «покрытие – подложка», в полной мере характеризующая эксплуатационные свойства упрочняемых поверхностей. Следует отметить, что непосредственной целью проведения полнофакторного эксперимента являлось выявление причинно-следственной связи между расходами дополнительных реагентов и функцией отклика, а не определение абсолютных значений микротвёрдости ТП, чему посвящена отдельная работа [1]. Микротвёрдость композиции «покрытие – подложка», с точки зрения оценки свойств ТП, является качественной характеристикой, которая вместе с тем позволяет достоверно судить о направлении изменения свойств ТП с целью получения покрытий лучшего качества [1].

Проведение ПФЭ и обработка экспериментальных данных проводились по методике [2, 11]. Первоначально принимаем, что рассматриваемый процесс описывается линейной математической моделью. Обработка результатов эксперимента по определению математической модели в зависимости от факторов X_1, X_2 :

$$Y_i = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2. \quad (1)$$

Количество опытов – $N = 2 \cdot 2 = 4$. Количество параллельных опытов – $n = 3$. Факторы и интервалы варьирования приведены в таблице 1.

Таблица 1

Факторы и интервалы варьирования

Уровни	Факторы	
	$Q_{1\text{реак}}$, л/ч (аммиак)	$Q_{2\text{реак}}$, л/ч (изопропиловый спирт)
Верхний уровень	4	4
Нулевой уровень	3	3
Нижний уровень	2	2
Интервал варьирования	1	1

План-матрица эксперимента приведена в таблице 2.

Таблица 2

План-матрица эксперимента

№ опыта	Уровни факторов			Значения Y_i (H_μ , ГПа)			Среднее значение Y_i
	X_0	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3	
1	+	-	-	7,88	7,82	7,86	7,85
2	+	+	-	8,65	8,73	8,61	8,66
3	+	-	+	9,32	9,44	9,27	9,34
4	+	+	+	9,92	9,95	10,22	10,03

В результате проведения ПФЭ 2² было получено уравнение зависимости микротвёрдости композиции «покрытие – подложка» в зависимости от расхода транспортирующих газов, насыщенных парами дополнительных реагентов.

$$H_\mu = 8,973 + 0,3742(Q_{1\text{реак}} - 3) + 0,7143(Q_{2\text{реак}} - 3). \quad (2)$$

Анализ полученного позволяет сделать вывод, что учитывая одинаковый нулевой уровень можно судить о соотношении расходов транспортирующих газов дополнительных реагентов по коэффициентам линейной математической модели, которые показывают, что расходы транспортирующих газов для аммиака и изопропилового спирта должны находиться в соотношении соответственно 1:2.

Выводы. Полученные на основании проведённого ПФЭ результаты являются важными исходными данными для оптимизации работы системы газового снабжения установки для нанесения тонкоплёночных кремнийсодержащих покрытий. Установленные в ходе анализа математической модели соотношения расходов дополнительных реагентов позволили оптимизировать работу системы газового снабжения. Для усовершенствования системы подачи реагентов в реакционноспособную плазму была принята новая схема смешивания потоков транспортирующего газа до их поступления в плазматрон, но после насыщения их парами реагентов. Таки образом, подаваемая смесь в дальнейшем транспортируется в плазматрон по одному каналу, что значительно упрощает конструкцию плазматрона. Кроме этого, регулирование количества реагента в реакционной плазме (степень насыщенности транспортирующего газа и его расход) осуществляется не ротаметрами с местными показаниями, а установкой специальных дюз (проходных сечений заданного диаметра), обеспечивающих необходимое соотношение расходов. Это позволило значительно упростить конструкцию питателя, повысить быстроту и точность процессов регулирования и настройки, а также стабильность поддержания режимов.

Оптимизированная работа системы газового питания плазмохимической установки за счёт совершенствования конструкции питателя дала возможность повышения эксплуатационных свойств – прочности и износостойкости, зависящих от микротвёрдости наносимого тонкоплёночного покрытия.

Список использованной литературы:

1. Голозубов А.Л. Теоретические и технологические аспекты осаждения защитных тонкоплёночных кремнийсодержащих покрытий из дуговой низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении / А.Л. Голозубов. – Мозырь : Белый ветер, 2012. – 218 с.
2. Барабашук В.И. Планирование эксперимента в технике / В.И. Барабашук, Б.П. Креденцер, В.И. Мирошниченко ; под ред. Б.П. Креденцера. – Киев : Техника, 1984. – 200 с.
3. Металлоорганические соединения в электронике / В.Г. Разуваев, Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев и др. – М. : Наука, 1972. – 479 с.

4. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов. Справочное пособие : в 2 т. / под общ. ред. чл.-корр. АН СССР А.Т. Туманова. – М. : Машиностроение, 1974. – Т. 2. Методы исследования механических свойств металлов. – 319 с.
5. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. С.Морис. – М. : Metallurgiya, 1985. – 408 с.
6. Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы / под ред. Л.С. Полака. – М. : Наука, 1971. – 434 с.
7. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / отв. ред. В.Г. Разуваев. – М. : Наука, 1981. – 322 с.
8. Осипов К.Л. Осаждение пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков / К.Л. Осипов, Г.Э. Фолманис. – М. : Наука, 1973. – 81 с.
9. Пат. 2306 Респ. Беларусь, С1 ВУ, МКИ6 Н 05Н 1/26. Плазмотрон для плазмохимического нанесения покрытий / А.Л. Голозубов, Э.М. Пархимович, О.В. Иванина, А.Р. Андреев ; заявитель Могил. машиностр. институт. – № а 950023 ; заявл. 10.01.1995 ; опубл. 16.03.1998 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1998. – № 3. – С. 222.
10. Пат. 1136315 ФРГ, МКИ С 01 В. Verfahren zur Hestealung von Silicium Nitriden / Dr.J. Herbert, H.-V. Schmidt, N.V. Jiserman Hagen. – Заявл. 13.09.1962 ; опубл. 4.04.1963.
11. Спиридонов А.А. Планирование эксперимента при исследовании и оптимизации технологических процессов / А.А. Спиридонов, Н.Г. Васильев. – Свердловск, 1975. – 140 с.
12. Пат. 20453 Респ. Беларусь, МПК Н 05Н 1/26 С23С 8/38 (2006.01). Способ нанесения упрочняющих тонкопленочных кремнийсодержащих покрытий осаждением из дуговой плазмы при атмосферном давлении / А.Л. Голозубов, А.А. Голозубова ; заявитель УО МГПУ им. И.П. Шамякина. – № а 20130745 ; заявл. 06.05.2013 ; опубл. 30.10.2016 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2016. – № 4. – С. 124.

References:

1. Golozubov, A.L. (2012), *Teoreticheskie i tekhnologicheskie aspekty osazhdeniya zashchitnykh tonkoplennichnykh kremniisoderzhashchikh pokrytii iz dugovoi nizektemperaturnoi plazmy pri atmosfernom davlenii*, Belyi veter, Mozyr', 218 p.
2. Barabashchuk, V.I., Kredentser, B.P. and Miroshnichenko, V.I. (1984), *Planirovanie eksperimenta v tekhnike*, in Kredentser, B.P. (ed.), Tekhnika, Kiev, 200 p.
3. Razuvaev, V.G., Gribov, B.G., Domrachev, G.A. et al. (1972), *Metalloorganicheskie soedineniya v elektronike*, Nauka, M., 479 p.
4. Tumanov, A.T. (ed.) (1974), *Metody ispytaniya, kontrolya i issledovaniya mashinostroitel'nykh materialov. Spravochnoe posobie*, in 2nd vol., Mashinostroenie, M., Vol. 2, *Metody issledovaniya mekhanicheskikh svoistv metallov*, 319 p.
5. Moris, S. (ed.) (1985), *Mikroanaliz i rastrovaya elektronnyaya mikroskopiya*, Metallurgiya, M., 408 p.
6. Polak, L.S. (ed.) (1971), *Ocherki fiziki i khimii nizektemperaturnoi plazmy*, Nauka, M., 434 p.
7. Razuvaev, V.G. (ed.) (1981), *Osazhdenie plenok i pokrytii razlozheniem metalloorganicheskikh soedinenii*, Nauka, M., 322 p.
8. Osipov, K.L. and Folmanis, G.E. (1973), *Osazhdenie plenok iz nizektemperaturnoi plazmy i ionnykh puchkov*, Nauka, M., 81 p.
9. Golozubov, A.L., Parkhimovich, E.M., Ivanina, O.V. and Andreev, A.R., zayavitel' Mogil. mashinostr. institut (1998), *Plazmotron dlya plazmokhimicheskogo naneseniya pokrytii*, Resp. Belarus', Pat. 2306, S1 BY, MKI6 N 05N 1/26, No. a 950023, zayavl. 10.01.1995, opubl. 16.03.1998, *Afityiny byul. Nats. tsentr intelektual. Ulasnastsi*, No. 3, pp. 222.
10. Herbert, Dr.J., Schmidt, H.-V. and Jiserman Hagen, N.V. (1963), *Verfahren zur Hestealung von Silicium Nitriden*, FRG, Pat. 1136315 FRG, MKI S 01 V, zayavl. 13.09.1962, opubl. 4.04.1963.
11. Spiridonov, A.A. and Vasil'ev, N.G. (1975), *Planirovanie eksperimenta pri issledovanii i optimizatsii tekhnologicheskikh protsesov*, Sverdlovsk, 140 p.
12. Golozubov, A.L. and Golozubova, A.A., zayavitel' UO MGPU im. I.P. Shamyakina (2016), *Sposob naneseniya uprochnyayushchikh tonkoplennichnykh kremniisoderzhashchikh pokrytii osazhdeniem iz dugovoi plazmy pri atmosfernom davlenii*, Resp. Belarus', Pat. 20453, MPK N 05N 1/26 S23S 8/38 (2006.01), No. a 20130745, zayavl. 06.05.2013, opubl. 30.10.2016, *Afityiny byul. Nats. tsentr intelektual. Ulasnastsi*, No. 4, pp. 124.

Голозубов Андрей Леонидович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Инженерно-педагогического образования УО Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина.

Статья поступила в редакцию 17.03.2021.