

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА ПРИ ОСАЖДЕНИИ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

*Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина*

На протяжении всех этапов развития метода испарения и конденсации металлов [1, 2] и сплавов [3, 4] в вакууме одной из основных проблем при выдаче рекомендаций по внедрению технологий металлизации малоуглеродистых сталей было решение двух взаимоисключающих задач. Первая – очистка поверхности сталей от различных загрязнений, препятствующих формированию прочного адгезионного контакта. Вторая – наличие оксидных пленок на поверхности и поиск оптимальных режимов обработки с учетом возможного дополнительного образования оксидов в процессе обработки, которые, по многочисленным литературным данным, снижают, как правило, прочность адгезионного контакта [5].

В зависимости от конструктивного решения практической реализации процесса получения конденсационных покрытий различного функционального назначения для предварительной подготовки поверхности стали с целью ее очистки и обеспечения прочного адгезионного контакта наиболее часто применяют термический нагрев в вакууме [1, 2, 3] и обработку поверхности стали в плазме тлеющего разряда [4, 6–8]. При термическом нагреве образцов стали в атмосфере остаточных газов на ее поверхности происходит взаимодействие материала подложки с остаточным кислородом. Результат – кроме процессов очистки поверхности от макрозагрязнений фиксируется формирование дополнительных оксидных слоев. При этом толщина оксида, его структура и фазовый состав, некоторые электрофизические свойства определяются и зависят от температуры нагрева стали и времени прогрева. Авторы работ [9, 10], анализируя один из возможных механизмов формирования адгезионного контакта, предположили, что прогрев стали в вакууме в атмосфере остаточных газов может сопровождаться двумя конкурирующими процессами на поверхности: дополнительным окислением железа при взаимодействии с кислородом (внешняя граница поверхностная пленка–вакуум) и восстановлением оксидной пленки углеродом, растворенным в железе (смежная поверхность «оксид – основной металл»). Важным параметром в определении преимущественного процесса является температура T , абсолютные значения которой определяют в конечном итоге увеличение или уменьшение толщины оксида.

Если сталь нелегированная или малолегированная, то процесс формирования оксидной пленки сводится к процессу окисления чистого железа; кинетику этого процесса можно оценить с использованием известных уравнений [11] и данных о физико-химических свойствах оксидов [12]:

$$\alpha = 8,95 \cdot 10^6 \cdot \sqrt{\tau} \cdot \exp\left(-\frac{16500}{T}\right), \quad (1)$$

где τ – время окисления, α – толщина оксида железа.

Расчеты по формуле (1) иллюстрируют кинетику оксида (табл. 1) в предположении, что константа скорости окисления K меняется по параболическому закону [11].

Таблица 1. Скорость окисления оксида

T, K	473	573	673	773	873
$\frac{\alpha}{\sqrt{\tau}}, \text{ нм/с}^{1/2}$	0,24	4,42	40,3	216,5	714,0

В практике вакуумной металлзации, особенно при использовании термовакuumного напыления на термовакuumной подложке, технологический этап подготовки поверхности стали прогревом определяет необходимость оценки кинетики формирования оксида не при фиксированной температуре T , а при нагреве стали от начальной температуры T_1 (как правило, комнатной) до температуры начала осаждения покрытия T_2 . При этом следует учитывать, что процесс осаждения начинается сразу же по достижении температуры T_2 , дополнительной выдержке образцов при температуре T_2 до начала осаждения не требуется [2, 3].

Предположим, что термический нагрев поверхности стали (железа) от T_1 до T_2 происходит по линейному закону:

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\tau_1}, \quad (2)$$

где τ_1 – время нагрева от T_1 до T_2 .

На основе методики расчета закономерностей роста толщины оксида при нагреве в вакууме [10] была рассчитана кинетика роста оксида на железе при его нагреве до температуры T_2 с различной скоростью. Результаты расчетов приведены в табл. 2 ($T_1 \approx 293$ К). Экспериментальная проверка (рис. 1) показала точные совпадения теории (сплошная кривая) и эксперимента (точки), а также совпадения с известными литературными данными [10].

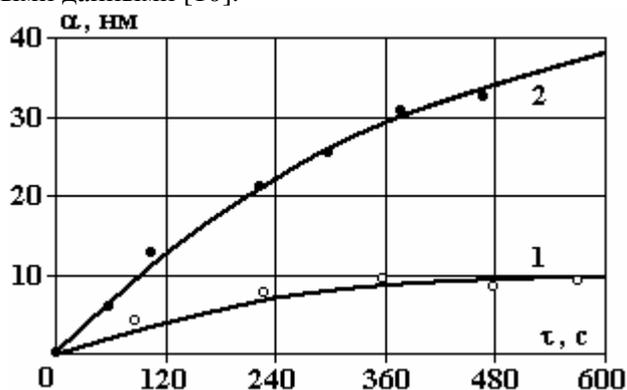


Рис. 1. Зависимость изменения толщины оксидной пленки от времени нагрева τ_1 (формула (2)) от $T_1 = 293$ К до $T_2 = 573$ К (1) и до $T_2 = 673$ К (2)

Таблица 2. Кинетика роста оксида на железе

T_2 , К	473	573	673	723	773	823	873
$\frac{\alpha}{\sqrt{\tau}}$, нм/с ^{1/2}	0,14	1,16	12,0	24,0	36,0	101,0	184

Следует отметить, что закономерности, приведенные в табл. 1 и 2 и на рис. 1, предусматривают избыточное содержание кислорода в остаточной атмосфере, контактирующей с нагреваемой поверхностью ($p > 1,013 \cdot 10^3 - 1,013 \cdot 10^5$ Па). Процесс предварительной подготовки поверхности стали и непосредственно нанесение конденсационных покрытий проходят при существенно более низких давлениях – порядка $10^{-2} - 10^{-4}$ Па. Ограниченное содержание кислорода в остаточной атмосфере оказывает существенное влияние на кинетику окисления и, в частности, на предельную толщину оксидной пленки, которая может сформироваться в процессе нагрева стали в вакууме. С учетом того, что нормальное давление кислорода в атмосфере и в вакуумной камере при различной степени вакуума не меняется и составляет 21% p_0 (p_0 – общее давление остаточной атмосферы), оценим расчетным путем предельную толщину пленки оксида железа $\alpha_{\text{пр}}$, которая сможет образоваться на поверхности образца площадью S , нагреваемого до температуры T , в вакуумной камере объемом V :

$$\alpha_{\text{пр}} = \frac{0,21 \cdot V \cdot \mu}{2 \cdot RT \cdot \rho \cdot S} \cdot p. \quad (3)$$

Здесь μ – молекулярный вес оксида; ρ – его плотность; α – число молекул кислорода, идущего на образование одной молекулы оксида; p – давление остаточных газов, Па.

Расчеты $\alpha_{\text{пр}}$ в предположении, что в результате окисления при термическом нагреве в вакууме формируется оксид $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3, 4, 13–16], приведены в табл. 3 ($V = 2 \cdot 10^{-2}$ м³, $S = 10^{-4}$ м², $T = 298$ К).

Таблица 3. Расчеты $\alpha_{пр}$

P , Па	$5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_{пр}$, нм	250,0	50,0	25,0	5,0

Анализ расчетов позволяет сделать следующие выводы. Уменьшение давления в вакуумной камере может существенно повлиять на характер зависимости $\alpha = f(\tau)$ только в том случае, если толщина оксида, образующегося при нормальном атмосферном давлении, превышает значения $\alpha_{пр}$ для данного давления. Например, при $T \approx 293$ К толщина оксида на железе не превышает 5,0 нм [11]; в соответствии с данными табл. 3 скорость окисления может измениться (уменьшиться) только при давлении остаточных газов $p < 10^{-2}$ Па. При $T \approx 573$ – 673 К толщина оксида на железе достигает 20–20 нм, и, следовательно, изменение кинетики окисления следует ожидать начиная с давлений $p \approx (1-2) \cdot 10^{-1}$ Па. Этот вывод хорошо согласуется с известными данными [1, 3, 13].

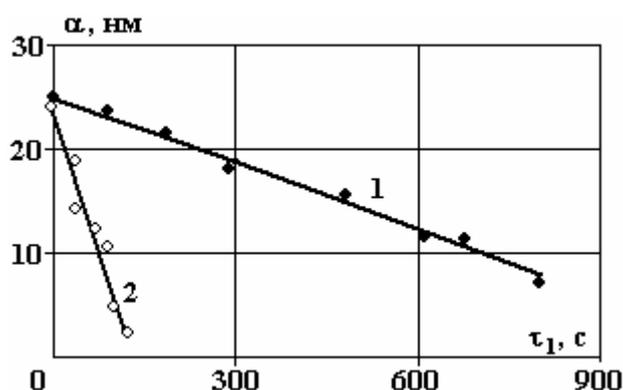


Рис. 2. Изменение толщины оксидной пленки на стали при отжиге в атмосфере аргона: 1 – 623 К; 2 – 673 К

Начиная с определенной температуры подложки заметную роль играют процессы восстановления оксидной пленки углеродом, растворенным в подложке. Этот процесс является конкурирующим процессу окисления, а суммарный результат обоих процессов выразится либо в увеличении, либо в уменьшении толщины оксида во времени. Экспериментальная проверка закономерностей кинетики восстановления оксидных пленок на поверхности железа показала (рис. 2), что уменьшение толщины оксида α (использована методика работы [10]) при отжиге в атмосфере инертного газа происходит по линейному закону. Скорости восстановления пленки в ходе отжига при показаниях двух температур $T_1 = 623$ К и $T_2 = 673$ К определены путем графического дифференцирования зависимости $\alpha = f(\tau)$. Согласно расчетам для кривых 1 и 2 (рис. 2) скорости восстановления соответственно равны $V_1 = 1,97 \cdot 10^{-2}$ нм/с и $V_2 = 0,24 \cdot 10^{-2}$ нм/с. Скорости химической реакции, соответствующие рассчитанным значениям, соответствуют известному уравнению кинетики химической реакции:

$$\mathcal{Q} = K \cdot C_{MeO} \cdot C_C, \quad (4)$$

где C_{MeO} и C_C – концентрации оксида и углерода на смежной границе металл–оксид в момент времени $\tau = 0$ (исходные концентрации), K – константа скорости реакции восстановления, температурная зависимость которой определяется уравнением Аррениуса:

$$K = k_0 e^{-\frac{B}{RT}}, \quad (5)$$

причем параметр B имеет смысл энергии активации процесса восстановления. Экспериментально установленный линейный характер зависимости $\alpha = f(\tau)$ (рис. 2) позволяет предположить, что концентрация углерода в зоне реакции на смежной границе металл–оксид либо постоянна, либо меняется незначительно, то есть $C_C \approx 1 = \text{const}$. Тогда формулу (4) с достаточной степенью достоверности можно переписать в виде

$$g = K_1 \exp\left(-\frac{B}{RT}\right). \quad (6)$$

Используя приведенные выше значения для скоростей реакции восстановления при двух температурах, можно рассчитать значения K_1 и B : $K_1 \approx 8,5 \cdot 10^{12}$ нм/с; $B \approx 175 \cdot 10^3$ Дж/моль. По этим данным рассчитана скорость реакции восстановления оксидной пленки на железе при различных температурах (табл. 4).

Сравнение скоростей окисления (табл. 1) и восстановления (табл. 4) показывает, что при нагреве подложки до температур 673–723 К преобладает процесс окисления: фиксируется увеличение толщины оксидной пленки. При температурах 673–873 К и выше преобладающей является реакция восстановления оксида, фиксируется резкое снижение толщины оксида во времени вплоть до его полного исчезновения. В практике металлизации низкоуглеродистых сталей [3, 4, 6, 8] рекомендованные температурные режимы осаждения различных покрытий соответствуют полному устранению поверхностных оксидных пленок и переходу формирования адгезионного контакта в системе покрытие–подложка от Ван-дер-Ваальсовского механизма [9] к более надежному, например к диффузионному [3, 5]. Преимущества этого механизма формирования адгезионного контакта в сравнении с другими проанализированы в работе [5].

Таблица 4. Скорости восстановления при нагреве подложки до температур 673–723 К

T, К	573	623	673	723	773
g , нм/с	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-2}$	0,24	2,13	13,77

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования и предлагаемая трактовка закономерностей протекания окислительно-восстановительных процессов в системе подложка–оксид при нагреве в вакууме позволяют сделать некоторые обобщения в плане прогнозирования ожидаемого механизма формирования адгезионного контакта при нанесении различных покрытий на малолегированную сталь. При температурах конденсации ниже 473 К практически ни один из металлов, применяемых для покрытий (например, Al, Cr, Ti, Cu, Cd, ферросплавы и т.д.), не образует заметного сцепления покрытия с подложкой [1–4, 6, 8]. Получение качественной с точки зрения адгезии металлопродукции с защитными покрытиями при низких температурах возможно только при замене обычной вакуумной технологии на ионно-плазменную [4, 6, 7]. В первую очередь это связано с тем, что одним из возможных механизмов образования адгезионного контакта является диффузионный механизм [4, 5, 8], условия реализации которого детально проанализированы в [5, 6, 17].

В случае реализации химического механизма образования адгезионного контакта в системе подложка–покрытие важную роль играет термодинамика процесса. Энергетический аспект формирования адгезионного контакта при осаждении чистых металлов на окисленную поверхность можно априори предсказать путем расчета изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG в процессе протекания возможных химических реакций. Для некоторых покрытий из чистых металлов, наиболее часто применяемых в качестве защитных [2, 4, 6], анализ рассчитанных значений ΔG в диапазоне температур 298–623 К (табл. 5) позволяет сделать следующие выводы.

Классический подход к анализу процессов взаимодействия паров металла с окисленной подложкой показывает, что химическое взаимодействие с оксидом железа реализуется для Al, Ti, Cr, в то время как для Cu и Cd этот процесс энергетически запрещен. Экспериментальные данные по изучению закономерностей формирования адгезионного контакта [1, 2, 6, 8] свидетельствуют о том, что ни один из приведенных в табл. 5 металлов не образует прочной связи с поверхностью стали до температур 623–673 К, кроме алюминия [2]. Подобное расхождение расчетов и эксперимента объясняется двумя причинами. Во-первых, в процессе вакуумной металлизации по стандартной технологии [2, 3] существует вероятность частичного окисления атомов испаряемого материала за счет взаимодействия с молекулами кислорода остаточной атмосферы. Во-вторых, в расчетах по стандартным реакциям (табл. 5) не учитывается вероятность наличия на поверхности металлируемой стали адсорбированных газов и паров воды. Устранить пары влаги и адсорбированные газы можно либо термическим нагревом подложки до температуры 623–673 К [2, 4], либо применив электрофизическую очистку подложки в плазме тлеющего разряда [1, 4, 6, 8] непосредственно перед началом осаждения.

Таблица 5. Расчеты изменения ΔG по стандартным реакциям

Возможное уравнение химической реакции с учетом фазового состава оксида [2, 3, 8, 14]	Изменение ΔG ($\Delta G \cdot 10^{-6}$, Дж/кмоль) при температурах конденсации (К)		
	298	473	623
$8Al + 3Fe_3O_4 \rightarrow 9Fe + 4Al_2O_3$	- 3248	- 3148	- 3116
$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$	- 840	- 815	- 802
$8Ti + 3Fe_3O_4 \rightarrow 9Fe + 4Ti_2O_3$	-2664	- 2653	- 2634
$2Ti + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Ti_2O_3$	- 694	- 690	- 687
$8Cr + 3Fe_3O_4 \rightarrow 9Fe + 4Cr_2O_3$	- 1108	- 1141	- 1135
$2Cr + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Cr_2O_3$	- 305	- 314	- 308
$4Cd + Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe + 4CdO$	100	88	106
$3Cd + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + 3CdO$	46	38	56
$4Cu + Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe + 4CuO$	514	489	500
$3Cu + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + 3CuO$	355	338	351

Что касается вероятного окисления паров испаряемого металла в атмосфере остаточных газов, то, по данным авторов работы [14], этот процесс можно считать достоверным, особенно на начальных стадиях процесса конденсации, когда формируются первые слои конденсата (5–10 монослоев). Формирование оксидов в паровой фазе приводит к тому, что адгезионный контакт по химическому механизму [5] происходит не по реакциям табл. 5, а между оксидом железа (подложка) и оксидом испаряемого материала (покрытие в присутствии TiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 и т.д.). Химическое взаимодействие в таких системах реализуется на практике при температурах свыше 1170 К. Исключение составляет только Al. Эксперименты по изучению характера температурной зависимости адгезии Al к Fe показали [14], что уже при температурах конденсации порядка 420–470 К формируется прочный адгезионный контакт, причем его фазовый состав соответствует сложному оксиду $FeO \cdot Al_2O_3$.

Выводы

1. Наличие оксидных пленок на поверхности железа не является препятствием для формирования качественных защитных покрытий, прочно сцепленных с подложкой. Механизм формирования контакта химический, определяется температурным режимом конденсации и технологическими параметрами процесса.

2. Теоретические расчеты и их экспериментальная проверка показывают, что в случае обычного термовакуумного напыления предварительный прогрев стали в вакууме в атмосфере остаточных газов определяет формирование оксидной пленки, соответствующей структуре γ - Fe_2O_3 . Оксид этой модификации является оптимальным с точки зрения формирования адгезионного контакта по химическому механизму.

3. В процессе термообработки стали в атмосфере остаточных газов вакуумной камеры одновременно протекают два процесса: окисление стали и восстановление оксида углеродом подложки. Преобладание того или иного процесса определяется соотношением температуры подложки и давления остаточных газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н. Защитные вакуумные покрытия на стали. М.: Машиностроение, 1971. 250 с.
2. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Федосов С.Н. Нанесение защитных покрытий в вакууме. М.: Машиностроение, 1976. 358 с.
3. Костржицкий А.И., Лебединский О.В. Многокомпонентные вакуумные покрытия. М.: Машиностроение, 1987. 205 с.
4. Костржицкий А.И. Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий / Автореф. дис... докт. техн. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1988. 37 с.
5. Костржицкий А.И., Калинин А.Ю., Наумова Е.Н. К вопросу о механизме адгезии конденсационных покрытий к металлическим подложкам // Холодильная техника і технологія. 2002. №1(75). С. 47–55.
6. Лебединский О.В. Исследование технологии нанесения и защитных свойств ионных покрытий из меди и железохромистых сплавов на стали / Автореф. дис... канд. техн. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1980. 27 с.

7. *Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Лебединский О.В.* Защитные покрытия, получаемые методом ионного осаждения в вакууме // *Защита металлов*. 1977. Т. 13. № 6. С. 649–661.
8. *Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / А.И. Кострицкий, В.Ф. Карпов, М.П. Кабанченко, О.Н. Соловьева.* М.: Машиностроение, 1991. 176 с.
9. *Ройх И.Л., Файнштейн А.И.* Влияние оксидной пленки на величину Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия между металлами // *Известия АН СССР, сер. Металлы*. 1974. № 2. С. 230–234.
10. *Файнштейн А.И., Кабанченко М.П.* Окислительно-восстановительные процессы на поверхности стали при нагреве в вакууме // *Известия АН СССР, сер. Металлы*. 1977. № 4. С. 183–188.
11. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. М.: Metallurgy, 1965. 482 с.
12. *Физико-химические свойства окислов.* Справочник. М.: Metallurgy, 1969. 386 с.
13. *Белорицкая Е.Л., Рафалович Д.М., Ройх И.Л., Рыбин Б.С.* Влияние оксидных пленок на адгезию вакуумных покрытий к стали // *Физика и химия обработки материалов*. 1968. № 1. С. 31–34.
14. *Файнштейн А.И., Ройх И.Л., Литовченко Н.А.* О химическом взаимодействии пленок, полученных методом испарения металлов в вакууме, с оксидом на подложке // *Журнал физической химии*, 1979. Т. LV. № 5. С. 1079–1082.
15. *Файнштейн А.И., Литовченко Н.А.* Изменение свойств оксидной пленки на железе в процессе роста // *Журнал физической химии*. 1980. Т. LIV. № 3. С. 801–803.
16. *Файнштейн А.И.* Исследование электропроводности тонких оксидных пленок на поверхности железа // *Известия АН СССР, сер. Металлы*, 1981. № 5. С. 168–171.
17. *Ройх И.Л., Карпов В.Ф., Пустотина С.Р.* Диффузионные процессы при формировании защитных вакуумных покрытий на магниевых сплавах // *Защита металлов*. 1979. № 1. С. 129–132.

Поступила 23.01.07

Summary

The mechanism of forming of contact, that concerns by the temperature condition of condensation and technological parameters of process is explained. Theoretical calculations are conducted and their experimental verification rotined that in the case of the ordinary termovakuum sawing the previous warming up of steel in a vacuum in the atmosphere of remaining gases determines forming of tape of oxide, that answers a structure $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
