

О.М. Берегова, А.І. Костржицький, Т.В. Чебан

Оксидні плівки на поверхні сталі та їхня роль у формуванні адгезійного контакту при осадженні конденсаційних покриттів

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, м. Одеса, вул. Канатна, 112,
тел. (0482) 29-11-63, 29-11-31, E-mail: kapitaskay@rambler.ru

Пояснюється механізм формування контакту, що визначається температурним режимом конденсації і технологічними параметрами процесу. Проведено теоретичні розрахунки і їх експериментальна перевірка показала, що у випадку звичайного термовакуумного напилювання попередній прогрів сталі у вакуумі в атмосфері залишкових газів визначає формування оксидної плівки, що відповідає структурі $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ключові слова: корозія, покриття, поруватість, іонне осадження.

Стаття поступила до редакції 20.09.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

Вступ

Протягом всіх етапів розвитку методу випарування і конденсації металів [1,2] і сплавів [3,4] у вакуумі однією з основних проблем при видачі рекомендацій із впровадження технологій металізації малоуглеродистих сталей було рішення двох взаємовиключних задач. Перша – очищення поверхні сталей від різних забруднень, що перешкоджають формуванню міцного адгезійного контакту. Друга – наявність оксидних плівок на поверхні і пошук оптимальних режимів обробки з обліком можливого додаткового утворення оксидів у процесі обробки, що по численним літературним даним знижують, як правило, міцність адгезійного контакту [5].

У залежності від конструктивного рішення практичної реалізації процесу одержання конденсаційних покриттів різного функціонального

призначення для попередньої підготовки поверхні сталі з метою очищення поверхні і забезпечення міцного адгезійного контакту, найбільш часто застосовують термічне нагрівання у вакуумі [1,2,3] і обробку поверхні сталі в плазмі тліючого розряду [4,6,7,8]. При термічному нагріванні зразків сталі в атмосфері залишкових газів на її поверхні відбувається взаємодія матеріалу поверхні з залишковим киснем. Результат – крім процесів очищення поверхні від макрозабруднень, фіксується формування додаткових оксидних шарів. При цьому товщина оксиду, його структура і фазовий склад, деякі електрофізичні властивості визначаються і залежать від температури нагрівання сталі і часу прогріву. Автори робіт [9,10], аналізуючи одним з можливих механізмів формування адгезійного контакту, припустили, що прогрівши сталі вакуумі в атмосфері залишкових газів може супроводжуватися

Таблиця 1

Кінетика оксиду

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

Таблиця 2

Кінетика росту оксиду на залізі

T ₂ , K	473	573	673	723	773	823	873
$\frac{\alpha}{\sqrt{\tau}}, \frac{\text{HM}}{\text{c}^2}$	0,14	1,16	12,0	24,0	36,0	101,0	184

двома конкуруючими процесами на поверхні: додатковим окислюванням заліза при взаємодії з киснем (зовнішня границя «поверхнева плівка – вакуум») і відновлення оксидної плівки вуглецем, розчиненим у залозі (суміжна поверхня «оксид – основний метал»). Важливим параметром у визначенні переважного процесу є температура T , абсолютні значення якої визначають, в остаточному підсумку, чи збільшення зменшення товщини оксиду.

I. Методика експерименту й обробка даних

Якщо сталь нелегована чи малолегована, то процес формування оксидної плівки зводиться до процесу окислювання чистого заліза; кінетика цього процесу може бути оцінена з використанням відомих рівнянь [11] і даних про фізико-хімічні властивості оксидів [12]:

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

де τ – час окислювання, α – товщина оксиду заліза.

Розрахунки по формулі (1) ілюструють кінетику оксиду (табл. 1) у припущенні, що константа швидкості окислювання K міняється по параболічному закону [11].

У практиці вакуумної металізації, особливо при використанні термовакуумного напилювання на термовакуумній поверхні технологічний етап підготовки поверхні сталі прогрівом визначає необхідність оцінки кінетики формування оксиду не при фіксованій температурі T , а при нагріванні сталі від початкової температури T_1 (як правило, кімнатної) до температури початку осадження покриття T_2 . При цьому варто враховувати, що процес осадження починається відразу ж при досягненні температури T_2 , додатково витримки зразків при температурі T_2 до початку осадження не потрібно [2, 3].

Припустимо, що термічне нагрівання поверхні сталі (заліза) від T_1 до T_2 відбувається по лінійному законі

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

де τ_1 – час зразка від T_1 до T_2 , τ – поточна координата.

Скориставшись методикою розрахунку закономірностей росту товщини оксиду при нагріванні у вакуумі [10], була розрахована кінетика росту оксиду на залозі при його нагріванні до температури T_2 з різною швидкістю. Результати

розрахунків приведені в табл. 2 ($T_1 \approx 293 \text{ K}$). Експериментальна перевірка (рис. 1) показала гарні збіги теорії (суцільна крива) і експерименту (крапки), а також гарні збіги з відомими літературними даними [10].

Слід зазначити, що закономірності, приведені в табл. 1 і 2 і на рис. 1 передбачають надлишковий зміст кисню в залишковій атмосфері, що контактує з нагріваючою поверхнею, ($p > 1,013 \cdot 10^3 \dots 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Процес попередньої підготовки поверхні сталі і безпосередні нанесення конденсаційних покриттів проходить при істотно більш низьких тисках – порядку $10^{-2} \dots 10^{-4} \text{ Па}$. Обмежений зміст кисню в залишковій атмосфері впливає на кінетику окислювання і, зокрема, на граничну товщину оксидної плівки, що може сформуватися в процесі нагрівання сталі у вакуумі. Вважаючи, що нормальний тиск кисню в атмосфері й у вакуумній камері при різному ступені вакууму не міняється і складає 21 % p_0 (p_0 – загальний тиск залишкової атмосфери), можна оцінити розрахунковим шляхом граничну товщину плівки оксиду заліза $\alpha_{\text{гр}}$, що зможе утворитися на поверхню зразка площею S , що нагрівається до температури T в вакуумній камері обсягом V :

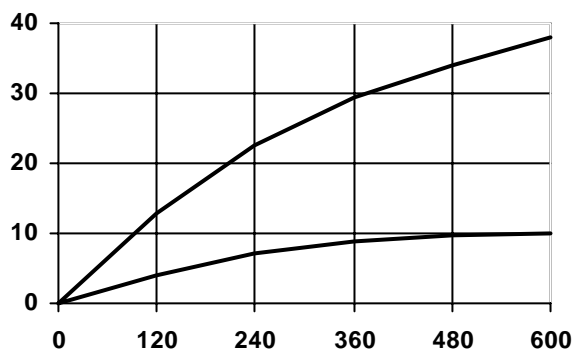


Рис. 1. Зміна товщини оксидної плівки від часу нагріву від $T_1 = 293 \text{ K}$ (1) до $T_2 = 673$ (2).

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

Тут μ – молекулярна вага оксиду, ρ – його густина, α – число молекул кисню, що йде на утворення однієї молекули оксиду, p – тиск залишкових газів, Па.

Розрахунки $\alpha_{\text{гр}}$ у припущенні, що в результаті окислювання при термічному нагріванні у вакуумі формується оксид $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3,4,13-16], приведені в табл. 3

Таблиця 3

Розрахунки $\alpha_{\text{гр}}$				
$p, \text{ Па}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_{\text{гр}}, \text{ нм}$	250,0	50,0	25,0	5,0

Таблиця 4

Швидкість реакції відновлення оксидної плівки на залізі					
T, K	573	623	673	723	773
$\vartheta, \frac{\text{нм}}{\text{с}}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-2}$	0,24	2,13	13,77

($V = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$, $S = 10^{-4} \text{ м}^2$, $T = 298 \text{ К}$)

Аналіз яких дозволяє зробити наступні висновки. Зменшення тиску в вакуумній камері може істотно вплинути на характер залежності $\alpha = f(\tau)$ тільки в тому випадку, якщо товщина оксиду, що утвориться при нормальному атмосферному тиску, перевищує значення $\alpha_{\text{гр}}$ для даного тиску. Наприклад, при $T \approx 293 \text{ К}$ товщина оксиду на залізі не перевищує 5,0 нм [11]; відповідно до даних табл. 3 швидкість

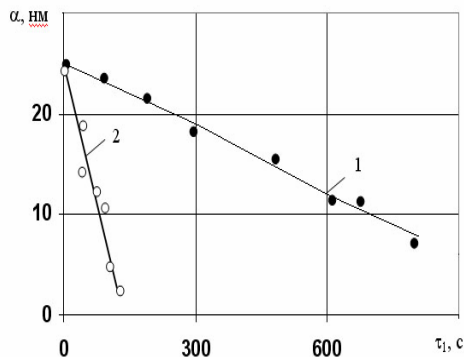


Рис. 2. Зміна товщини оксидної плівки на сталі при віджигу в атмосфері аргону: 1 – 623 К; 2 – 673 К.

окислювання може змінитися (зменшитися) тільки при тиску залишкових газів $p < 10^{-2} \text{ Па}$. При $T \approx 573 \dots 673 \text{ К}$ товщина оксиду на залізі досягає 20 ... 30 нм і, відповідно, зміна кінетики окислювання варто очікувати починаючи з тисків $p \approx (1 \dots 2) \cdot 10^{-1} \text{ Па}$. Цей висновок добре погодиться з відомими даними [1,3,13].

Починаючи з визначеної температури підкладки, помітну роль грають процеси відновлення оксидної

плівки вуглецем, розчиненим на поверхні зразка. Цей процес є конкуруючим процесу окислювання, а сумарний результат обох процесів виразиться або в збільшенні, або в зменшенні товщини оксиду в часі. Експериментальна перевірка закономірностей кінетики відновлення оксидних плівок на поверхні заліза показала (рис. 2), що зменшення товщини оксиду α (використана методика роботи [10]) при віджигу в атмосфері інертного газу відбувається по лінійному закону. Швидкості відновлення плівки в ході віджигу при двох температурах $T_1 = 623 \text{ К}$ і $T_2 = 673 \text{ К}$ визначені шляхом графічного диференціювання залежності $\alpha = f(\tau)$. Розрахунки показують, що для кривих 1 і 2 по рис. 2 швидкості відновлення відповідно рівні $V_1 = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ нм/с}$ і $V_2 = 0,24 \cdot 10^{-2} \text{ нм/с}$. Швидкості хімічної реакції, що відповідають розрахованим значенням, відповідають відомому рівнянню кінетики хімічної реакції у вигляді:

$$\vartheta = K \cdot C_{\text{MeO}} \cdot C_C \quad (4)$$

де C_{MeO} і C_C – концентрації оксиду і вуглецю на суміжній границі «метал-оксид» у момент часу $\tau = 0$ (вихідні концентрації), K – константа швидкості реакції відновлення, температурна залежність якої визначається рівнянням Арреніуса

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

причому параметр B має сенс енергії активації процесу відновлення. Експериментально встановлений лінійний характер залежності $\alpha = f(\tau)$ (рис. 2) дозволяє припустити, що концентрація вуглецю в зоні реакції на суміжній границі «метал-оксид» або постійна, або змінюється незначно, тобто $C_C \approx 1 = \text{const}$. Тоді формула (4) з достатнім ступенем вірогідності може бути переписана у виді

Таблиця 5

Можливе рівняння хімічної реакції з урахуванням фазової сполуки оксиду [2, 3, 8, 14]	Зміна ΔG ($\Delta G \cdot 10^{-6}$, Дж/кмоль) при температурах конденсації:		
	298 К	473 К	623 К
$8\text{Al} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	-3248	-3148	-3116
$2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-840	-815	-802
$8\text{Ti} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 9\text{Fe} + 4\text{Ti}_2\text{O}_3$	-2664	-2653	-2634
$2\text{Ti} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Ti}_2\text{O}_3$	-694	-690	-687
$8\text{Cr} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 9\text{Fe} + 4\text{Cr}_2\text{O}_3$	-1108	-1141	-1135
$2\text{Cr} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	-305	-314	-308
$4\text{Cd} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CdO}$	100	88	106
$3\text{Cd} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CdO}$	46	38	56
$4\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CuO}$	514	489	500
$3\text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CuO}$	355	338	351

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

Використовуючи приведені вище значення для швидкостей реакції відновлення при двох температурах, можна розрахувати значення K_1 і B : $K_1 \approx 8,5 \cdot 10^{12}$ нм/с; $B \approx 175 \cdot 10^3$ Дж/моль. По цим даним розрахована швидкість реакції відновлення оксидної плівки на залозі при різних температурах (табл. 4).

Порівняння швидкостей окислювання (табл. 1) і відновлення (табл. 4), що при нагріванні поверхні до температур 673 ... 723 К переважає процес окислювання: фіксується збільшення товщини оксидної плівки. При температурах 673 ... 873 К и вище переважаючої є реакція відновлення оксиду, фіксується різке зниження товщини оксиду в часі аж до його повного зникнення. У практиці металізації низькоуглеродистих сталей [3,4,6,8] рекомендовані температурні режими осадження різних покриттів відповідають повному усуненню поверхневих оксидних плівок і переходу формування адгезійного контакту в системі «покриття-поверхня» від вак-дерваальсовського механізму [9] до більш надійного, наприклад, до дифузійного [3, 5]. Переваги цього механізму формування адгезійного контакту в порівнянні з іншими проаналізовані в роботі [5].

II. Обговорення результатів

Таким чином, проведені експериментальні дослідження і пропонуване трактування закономірностей протікання окислювально-відновних процесів у системі «поверхня-оксид» при нагріванні у вакуумі дозволяють зробити деякі узагальнення в плані прогнозування очікуваного механізму формування адгезійного контакту при нанесенні різних покриттів на малолеговану сталь. При температурах конденсації нижче 473 К практично жоден з металів, застосовуваних для покриттів (наприклад, Al, Cr, Ti, Cu, Cd, феросплави і т.д.) не утворить помітного зчеплення покриття з підкладкою [1-4,6,8]. Одержання якісної з погляду адгезії металопродукції з захисними покриттями при низьких температурах можливо тільки при заміні звичайної вакуумної технології на іоно-плазмену [4, 6,7]. У першу чергу, це зв'язано з тим, що одним з можливих механізмів утворення адгезійного контакту є дифузійний механізм [4,5,8], умови реалізації якого детально проаналізовані в [5,6,17].

У випадку реалізації хімічного механізму утворення адгезійного контакту в системі «поверхня-покриття» важливу роль грає термодинаміка процесу. Енергетичний аспект формування адгезійного контакту при осадженні чистих металів на окислену поверхню можна аргію пророчити шляхом розрахунку зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG у процесі протікання можливих хімічних реакцій. Для деяких покриттів з чистих металів, найбільше часто застосовуваних у якості захисних [2,4,6], аналіз розрахованих значень ΔG у діапазоні температур 298 ... 623 К (табл. 5) дозволяє зробити

наступні висновки.

Класичний підхід до аналізу процесів взаємодії парів металу з окисленою поверхнею показує, що хімічна взаємодія з оксидом заліза реалізується для Al, Ti, Cr, у той же час, як для Cu і Cd цей процес енергетично заборонений. Експериментальні дані по вивченню закономірностей формування адгезійного контакту [1,2,6,8] свідчать про те, що жоден із приведених у табл. 5 металів не утворить міцного зв'язку з поверхнею стали до температур 623 ... 673 К, крім алюмінію [2]. Подібна розбіжність розрахунків і експерименту ми пояснюємо двома причинами. По-перше, у процесі вакуумної металізації за стандартною технологією [2,3] існує імовірність часткового окислювання атомів матеріалу, що випаровується, за рахунок взаємодії з молекулами кисню залишкової атмосфери. По-друге, у розрахунках за стандартними реакціями табл. 5 не враховується імовірність наявності на поверхні металізуємої сталі адсорбованих газів і парів води. Усунути пари вологи й адсорбовані гази можна або термічним нагріванням поверхні до температури 623 ... 673 К [2,4], або застосувати електрофізичне очищення поверхні в плазмі тліючого розряду [1,4,6,8] безпосередньо перед початком осадження.

Що стосується ймовірного окислювання парів металу, що випаровується, в атмосфері залишкових газів, то за даними авторів роботи [14] цей процес можна вважати достовірним, особливо на початкових стадіях процесу конденсації, коли формуються перші шари конденсату (5 ... 10 монослоїв). Формування оксидів у паровій фазі приводить до того, що адгезійний контакт по хімічному механізму [5] відбувається не по реакціям табл. 5, а між оксидом заліза (поверхня) і оксидом матеріалу, що випаровується, (покриття в присутності TiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 і т.д.). Хімічна взаємодія в таких системах реалізується на практиці при температурах понад 1170 К. Виключення складає тільки Al. Експерименти по вивченню характеру температурної залежності адгезії Al до Fe показали [14], що вже при температурі конденсації порядку 420 ... 470 К формується міцний адгезійний контакт, причому його фазова сполука відповідає складному оксиду $Fe \cdot Al_2O_3$.

Висновки

Наявність оксидних плівок на поверхні заліза не є перешкодою для формування якісних захисних покриттів, міцно зчеплених з поверхнею. Механізм формування контакту хімічний, визначається температурним режимом конденсації і технологічних параметрів процесу.

Теоретичні розрахунки і їхня експериментальна перевірка показують, що у випадку звичайного термовакuumного напилювання попередній прогрів стали у вакуумі в атмосфері залишкових газів визначає формування оксидної плівки, що відповідає структурі $\gamma-Fe_2O_3$. Оксид цієї модифікації є оптимальним з погляду формування адгезійного

контакту по хімічному механізмі.

У процесі термообробки сталі в атмосфері залишкових газів вакуумної камери одночасно протікають два процеси: окислювання сталі і відновлення оксиду вуглецем поверхні. Перевага

того чи іншого процесу визначається співвідношенням температури підкладки і тиски залишкових газів.

- [1] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова. *Защитные вакуумные покрытия на стали*. Машиностроение, М. 250 с. (1971).
- [2] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федоров. *Нанесение защитных покрытий в вакууме*. Машиностроение, М. 358 с. (1976).
- [3] А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский. *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. Машиностроение, М. 205 с. (1987).
- [4] А.И. Костржицкий. Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий / *Автореф. Дис. докт. техн. наук*. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, М. 37 с. (1988).
- [5] А.И. Костржицкий, А.Ю. Калинин, Е.Н. Наумова. К вопросу о механизме адгезии конденсационных покрытий к металлическим подложкам // *Холодильна техніка і технологія*, №1(75), сс. 47-55 (2002).
- [6] О.В. Лебединский. Исследование технологии нанесения и защитных свойств ионных покрытий из меди и железохромистых сплавов на стали / *Автореф. Дис. канд. техн. наук*. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, М. 27 с. (1980).
- [7] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, О.В. Лебединский. Защитные покрытия, получаемые методом ионного осаждения в вакууме. // *Защита металлов*, **13**(6), сс. 649-661 (1977).
- [8] А.И. Костржицкий, В.Ф. Карпов, М.П. Кабанченко, О.Н. Соловьева. *Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме*. Машиностроение, М. 176 с. (1991).
- [9] И.Л. Ройх, А.И. Файнштейн. Влияние оксидной пленки на величину ван-дер-Ваальсовского взаимодействия между металлами / *Известия АН СССР, сер. Металлы*, (2), сс. 230-234 (1974).
- [10] А.И. Файнштейн, М.П. Кабанченко. Окислительно-восстановительные процессы на поверхности стали при нагреве в вакууме / *Известия АН СССР, сер. Металлы*, (4), сс. 183-188 (1977).
- [11] О. Кубашевский, Б. Гопкинс. *Окисление металлов и сплавов*. Металлургия, М. 482 с. (1965).
- [12] *Физико-химические свойства окислов*. Справочник. Металлургия, М. 386 с. (1969).
- [13] Е.Л. Белорицкая, Д.М. Рафалович, И.Л. Ройх, Б.С. Рыбин. Влияние оксидных пленок на адгезию вакуумных покрытий к стали // *Физика и химия обработки материалов*, (1), сс. 31-34 (1968).
- [14] А.И. Файнштейн, И.Л. Ройх, Н.А. Литовченко. О химическом взаимодействии пленок, полученных методом испарения металлов в вакууме, с оксидом на подложке // *Журнал физической химии*, **LIII**(5), сс. 1079-1082 (1979).
- [15] А.И. Файнштейн, Н.А. Литовченко. Изменение свойств оксидной пленки на железе в процессе роста. // *Журнал физической химии*, **LIV**(3), сс. 801 – 803 (1980).
- [16] А.И. Файнштейн. Исследование электропроводности тонких оксидных пленок на поверхности железа / *Известия АН СССР, сер. Металлы*, (5), сс. 168-171 (1981).
- [17] И.Л. Ройх, В.Ф. Карпов, С.Р. Пустотина. Диффузионные процессы при формировании защитных вакуумных покрытий на магниевых сплавах // *Защита металлов*, (1), сс. 129-132 (1979).

O.M. Beregova, A.I. Costrgitskiy, T.V. Cheban

Oxides Thin Films on the Surface of Steel and Their Role in Forming of Adhesion Contact from Besieging of Condensation Coverages

*Odessa national academy of food technologies department of physical and colloid chemistry,
112, Kanatna Str, Odessa, Ukraine, E-mail: kapitaskay@rambler.ru*

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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Keywords: corrosion, coverage, porosity, ionic besieging sawing.