

УДК 621.729

А. Л. Голозубов

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ
В ТОНКОПЛЕНОЧНОМ ПОКРЫТИИ И ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ
ОБЛАСТИ ПОДЛОЖКИ ПРИ ДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУР**

В статье представлены результаты, свидетельствующие о том, что в качестве материала для тонкопленочных покрытий целесообразно использовать покрытия с преимущественным содержанием оксида кремния, т.к. эти покрытия в процессе воздействия высоких температур не претерпевают существенных изменений свойств, связанных с изменением химического элементного состава

Ключевые слова: термодинамическая модель, тонкопленочное покрытие, подложка, воздействие высоких температур, оксид кремния, химический элементный состав

Введение. Образование на поверхности деталей защитных покрытий является наиболее эффективным направлением повышения сопротивления высокотемпературной коррозии. Защитные покрытия изолируют поверхность материала детали от окружающей среды, препятствуют проникновению к ней агрессивной среды и тем самым предохраняют материал от коррозии и разрушения. Наибольшее практическое значение имеет химическая коррозия при повышенных температурах в газовых средах, содержащих кислород и в расплавах металлов.

Плазмохимическое нанесение защитных покрытий является ресурсосберегающей технологией, позволяющей надежно защищать металлы от высокотемпературной коррозии путем нанесения на их поверхности химически устойчивых соединений на основе карбидов, нитридов и оксидов кремния, имеющих высокие физико-механические свойства [1].

В процессе высокотемпературного нагрева подложек с нанесенным тонкопленочным кремнийсодержащим покрытием (ТП) происходит контакт покрытия с кислородсодержащими средами (воздухом) и материалом подложки (сталь), результатом такого взаимодействия могут стать реакции как в твердой фазе покрытие – подложка, так и на границе раздела фаз покрытие – газовая среда.

Результаты исследования и их обсуждение. Для исследования возможности протекания таких реакций использовалась разработанная в МГТУ им. Баумана автоматизированная система термодинамических расчетов Астра-4/pc. Методическую основу расчета параметров равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных химически реагирующих рабочих тел составляют фундаментальные законы термодинамики. Термодинамическая модель, построенная с их помощью для закрытых термодинамических систем, находящихся в равновесии, устанавливает связи между внешними и внутренними (заданными и определяемыми) параметрами состояния. Модель построена для достаточно общего случая и предусматривает возможность образования в равновесии газообразных и конденсированных веществ, электронейтральных и ионизированных компонентов, чистых фаз и их растворов. Алгоритм расчета универсален и позволяет рассчитывать равновесный состав и характеристики смесей, содержащих произвольный набор химических элементов. Допускается возможность описания взаимодействия системы с окружающей средой путем задания произвольной пары параметров.

Программный комплекс позволяет проводить исследования процессов нагрева, изменения химического состава и термического разрушения изолирующих покрытий при взаимодействии с химически активными средами.

В основу алгоритма многоцелевого программного комплекса Астра.4/pc положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем, основанный на

фундаментальном принципе максимума энтропии. Этот метод предоставляет уникальную возможность обобщенного описания любого высокотемпературного состояния с помощью одних только фундаментальных законов термодинамики, независимо от условий и способов достижения равновесия. Метод требует минимальной информации о самой системе и о ее окружении.

Формулировка задачи термодинамического моделирования требует назначить два условия равновесия изучаемой системы с окружающей средой. Этими условиями могут быть либо численные значения термодинамических характеристик равновесия, либо функциональные соотношения между параметрами этого состояния. Для описания самой системы как материального объекта необходимо знать лишь содержание образующих ее химических элементов. Внутренние и межфазные взаимодействия описываются модельными термодинамическими соотношениями, для замыкания которых используются свойства только индивидуальных веществ – компонентов равновесия.

Благодаря простоте постановки задачи моделирования, программный комплекс Астра.4/pc позволяет использовать термодинамический метод для изучения большого числа самых разнообразных высокотемпературных состояний и процессов.

Среди них можно назвать:

- определение области допустимых условий проведения технологических процессов нанесения покрытий, получения материалов со специальными свойствами, ультрадисперсных порошков, синтеза сверхтвердых и жаростойких соединений и др.;
- расчетно-теоретическое изучение режимов металлургических процессов выделения из руд редких и легирующих элементов и сплавов;
- исследование процессов нагрева, изменения химического состава и термического разрушения изолирующих покрытий при взаимодействии с химически активными средами;
- анализ энергетических возможностей и экологических проблем высокотемпературной комплексной переработки минерального сырья и природных ресурсов;
- определение состава и свойств плазмы в импульсных и непрерывных газоразрядных источниках излучения, плазмогенераторах, в аэрокосмической технике;
- анализ рабочего процесса в тепловых машинах и энергетических установках различного назначения;
- расчет характеристик и состава газообразных и гетерогенных сред за фронтом ударной волны.

Этот перечень может быть продолжен, поскольку область применения программного комплекса Астра.4/pc ограничена лишь допущениями математической модели, положенной в основу вычислительного алгоритма.

Исходные допущения могут быть сформулированы следующим образом:

- рассматриваются системы в состоянии внешнего и внутреннего термодинамического равновесия (полного или локального);
- рассматриваются замкнутые системы, т. е. не обменивающиеся веществом с окружающей средой;
- присутствие газовой фазы обязательно; газовая фаза описывается уравнением состояния идеального газа;
- поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются, растворимость газов в жидких и твердых фазах отсутствует;
- конденсированные вещества образуют однокомпонентные несмешивающиеся фазы либо включаются в состав идеальных конденсированных растворов.

В программном комплексе Астра.4/pc предусмотрена возможность учета некоторых неидеальностей.

К ним относятся:

- исключение из числа учитываемых компонентов равновесия любых индивидуальных веществ;
- возможность назначать (фиксировать) концентрации одного или нескольких веществ с последующим расчетом равновесия по оставшейся части системы;
- рассмотрение неидеальных конденсированных растворов путем задания избыточной энергии Гиббса;
- учет собственного объема, занимаемого конденсированными веществами.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ. База данных является составной частью программного комплекса Астра.4/pc.

Основу информации в базе данных составляют термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ, систематизированных в Институте высоких температур АН СССР, Национальном бюро стандартов США, опубликованных в периодической печати, монографиях и справочниках [2], а также обработанных и рассчитанных в МГТУ им. Н. Э. Баумана по молекулярным, калориметрическим и спектроскопическим данным.

База данных сделана открытой для пользователей и допускает расширение и корректировку информации.

В соответствии с алгоритмом программного комплекса Астра.4/pc процедура отыскания равновесных параметров и состава фаз исследуемых смесей полностью отделена от информации о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, которые, в свою очередь, организованы в независимую базу данных на магнитном носителе.

После получения задания на расчет равновесия, в результате обработки входных данных, выделяются названия химических элементов, образующих систему. С этим перечнем выполняется обращение к базе для формирования списка индивидуальных веществ и их свойств. Процедура отбора сводится к проверке химических формул соединений: не входят ли в их состав элементы, отсутствующие во входной информации на расчет конкретного равновесия.

Таким образом, в состав ожидаемых компонентов фаз включаются все имеющиеся в базе данных и допустимые вещества. По каждому из них извлекается следующая информация:

- температурные пределы аппроксимации термодинамических свойств;
- коэффициенты полинома, аппроксимирующего термодинамические свойства;
- энтальпия образования;
- параметры потенциальной функции
- взаимодействия Леннард-Джонса (Штокмайера) для газообразных веществ;
- удельный мольный объем для конденсированных веществ.

Рассматривались три основных типа тонкопленочных кремний-содержащих покрытий стехиометрического состава: SiO_2 , Si_3N_4 , SiC .

Температурный интервал задавался из условий начала прохождения реакций окисления и изменения фазового состояния подложки.

Расчеты показали, что при контакте с воздухом покрытие на основе SiO_2 не вступает в реакцию с элементами, находящимися в воздухе и подложке вплоть до температуры плавления подложки.

Покрытия на основе Si_3N_4 и SiC при температуре более 300 К начинают вступать в реакцию с кислородом с образованием SiO_2 .

Выводы. Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что при воздействии высоких температур в кислородсодержащих средах взаимодействие тонкопленочных покрытий происходит в сторону образования оксида кремния, который сохраняет стабильный химический элементный состав вплоть до температуры плавления подложки.

Образцы из отделенных от подложки фрагментов ТП исследовались методом РСМА-анализа на СЭМ "Nanolab-7" со спектром энергетической дисперсии EDS "Sistem 860".

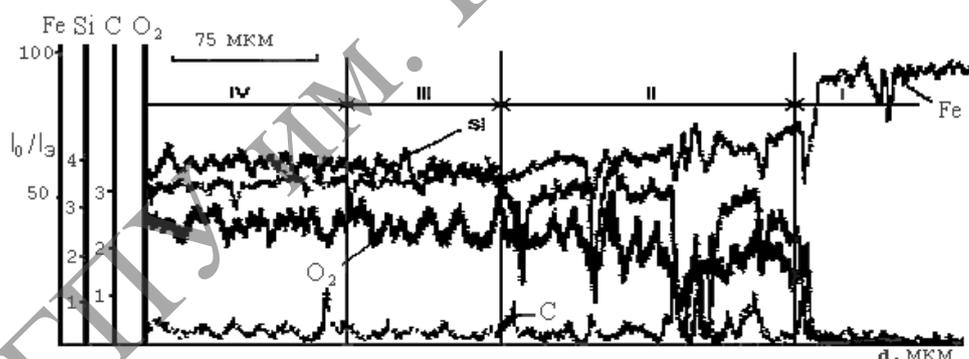
Анализ полученных данных о химическом элементном составе ТП после высокотемпературных испытаний показал, что после высокотемпературных испытаний образцов с кремнийсодержащим ТП в их составе не наблюдается содержания углерода, при этом соответственно происходит увеличение содержания кислорода с 23,85 % до проведения испытаний до 26,67 % после проведения испытаний. Учитывая, что кремнийсодержащее ТП представляет собой сложный псевдосплав нестехиометрического со-

става, содержащий в своем составе оксиды, карбиды и нитриды кремния, не имеющий кристаллического строения и представляющий собой аморфную (стеклообразную) структуру, можно заключить, что при действии высоких температур происходит выгорание в составе ТП карбидов (исходное содержание углерода – 0,08–0,14 %) и незначительное насыщение его кислородом.

Полученные результаты исследований свидетельствуют о том, что в качестве материала для тонкопленочных покрытий целесообразно использовать покрытия с преимущественным содержанием оксида кремния, т.к. эти покрытия в процессе воздействия высоких температур не претерпевают существенных изменений свойств, связанных с изменением химического элементного состава.

Анализ концентрационных кривых на различных участках исследуемой поверхности косоугольного шлифа образцов после высокотемпературных испытаний показал, что взаимодиффузия элементов покрытия и подложки отсутствует.

Исследования образца после его нагрева до 850°С и выдержки в течение 1 ч в воздушной атмосфере проводилось по поверхности косоугольного шлифа и покрытия с использованием РЭМ "Nanolab-7" с микронзондом MS-46 и анализатором спектра волновой дисперсии SWD фирмы "Самса". Вид концентрационных кривых (рисунок) позволяет сделать вывод об отсутствии диффузии элементов тонкопленочного покрытия в стальную подложку.



I – подложка; II – переходная зона; III – покрытие; IV – поверхность покрытия
Рисунок – Вид концентрационных кривых по поверхности косоугольного шлифа

Список основных источников

1. Голозубов, А. Л. Теоретические и технологические аспекты осаждения защитных тонкопленочных кремнийсодержащих покрытий из дуговой низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении / А. Л. Голозубов. – Мозырь : Белый ветер, 2012. – 218 с.
2. Barin, J. Thermochemical properties of inorganic substances / J. Barin, O. Knacke. – Berlin : Springer-Verlag, 1973. – 921 p.

Andrei Golozybov

**THERMODYNAMIC MODEL OF PROCESSES HELD IN THIN FILM
COATING AND SUPERSTRUCTIVE SUBSTRATE AREA
ON EXPOSURE TO HIGH TEMPERATURES**

Summary. The author claims that the material for thin-film coating must contain silicon oxide because there will be no significant changes in the properties like chemical element composition when there is exposure of high temperatures. The results of the investigation are presented in the article.

Keywords: thermodynamic model, thin film coating, substrate, effects of high temperatures, silicon oxide, chemical element composition.