

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Запорізький національний технічний університет

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до виконання лабораторної роботи № 2
«Реакційне напилення покриття»
з дисципліни «Інженерія поверхні»
для студентів освітньої програми «Відновлення та підвищення
зносостійкості деталей і конструкцій» для всіх форм навчання

Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи № 2
«Реакційне напилення покриття» з дисципліни «Інженерія поверхні»
для студентів освітньої програми «Відновлення та підвищення
зносостійкості деталей і конструкцій» для всіх форм навчання / Укл.:
С.П.Бережний. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2018. – 10 с.

Укладач:	С.П. Бережний, к.т.н., доцент.
Рецензент:	О.Г. Биковський, д.т.н. ,проф.
Відповідальний за випуск:	С.П. Бережний

Затверджено
на засіданні кафедри ОТЗВ
Протокол № 10 від 18.05.2018 р.

Рекомендовано до видання
НМК ІФФ
Протокол № 10 від 19.06.2018

ЗМІСТ

1 МЕТА РОБОТИ	4
2 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ	4
2.1 Теоретичні відомості	4
2.2 Приклад розрахунку	7
3 КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ І КОНТРОЛЮ ПІДГОТОВЛЕНOSTІ СТУДЕНТІВ ДО РОБОТИ	8
4 МАТЕРІАЛИ, ІНСТРУМЕНТ, ПРИЛАДИ, ОБЛАДНАННЯ	9
5 ВКАЗІВКИ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ	9
6 ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ	9
7 ЗМІСТ ЗВІТУ	10
8 РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	10

1 МЕТА РОБОТИ

Ознайомитись з методами розрахунку технологічних параметрів реакційного напилення покриття та одержати практичні навички його використання.

2 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

2.1 Теоретичні відомості

Реакційне випаровування і розпилення. Деякі покриття отримують за допомогою реакцій між атомами парового потоку металу і атомами спеціально поданих у камеру хімічно активних газів. Такий процес називають *реакційним*.

Вакуумно-конденсаційне реакційне напилення покриття використовується у випадках, коли сполука, яка напилюється, розкладається при дії термічного поля.

Суть реакційного напилення в тому, що внаслідок зіткнення атомів металу і атомів реакційного газу - азоту, метану та інших газів - утворюються нітриди і карбіди. Для утворення оксидів використовують кисень.

Введення активних газів у вакуумну камеру забезпечує плазмохімічні реакції з речовиною, що розпилюється, і утворення на поверхні виробу покриття з хімічних сполук. Цей процес має технологічні особливості, які необхідно враховувати.

При розпиленні мішені частина реакційного газу зв'язується речовиною, що розпилюється, а частина - поверхнею мішені, що безперервно поновлюється. Відбувається своєрідне відкачування реакційного газу. Швидкість відкачування при розпиленні залежить від площі покриття, швидкості видалення плівки, що утворилася на мішені, і виявляється в зменшенні тиску реакційного газу у вакуумній камері з початком процесу напилення.

При малому тиску реакційного газу при постійній потужності з мішені розпилюється метал і хімічна реакція відбувається на поверхні, що напилюється.

При вищому тиску на поверхні мішені, що розпилюється,

утворюються хімічні сполуки і швидкість розпилення різко знижується, оскільки швидкість розпилення хімічної сполуки (оксиду, нітриду, карбіду) значно нижча, ніж чистих металів.

Нітридні покриття можна використовувати для створення зносостійкого, корозійностійкого та жаростійкого покриття, а також покриття зі специфічними властивостями.

Найбільш поширеним прикладом такого процесу є формування покриттів із TiN при випаровуванні чи розпиленні в середовищі N_2 .

Від температури поверхні випаровування залежать тиск насиченої пари і швидкість випаровування.

Крім електричної потужності, до основних параметрів вакуумно-конденсаційного методу напilenня термічним випаровуванням належать:

- тиск у камері;
- дистанція напilenня;
- температура поверхні виробу, що напilenняється.

Тиск у камері вибирають від 10^{-2} Па і нижче. При вищому тиску ($P_k > 1,33 \cdot 10^{-1}$ Па) швидкість випаровування зменшується. Над поверхнею утворюється приповерхневий шар. Тиск у камері впливає на дифузію пари з цього шару. Необхідно вказати, що пружність пари практично не залежить від тиску в камері.

При високому тиску насиченої пари ($P_0 > 133$ Па) швидкість випаровування зменшується. Це пояснюється зменшенням довжини вільного пробігу частинок над випарником.

Тиск у камері впливає на рівномірність напilenних покриттів. На практиці іноді використовують збільшення тиску для отримання покриттів з більшою рівномірністю за товщиною.

Вказані процеси залежать від ступеня вакууму в камері напilenня. Цей показник визначається співвідношенням між відстанню L від випарника до поверхні і середньою довжиною вільного пробігу атомів λ . Якщо $\lambda < L$, то такий вакуум називають *низьким*, якщо $\lambda = L$ — *середнім* і якщо $\lambda > L$ — *високим*.

У низькому вакуумі траєкторія руху кожного атома має вигляд ламаної лінії внаслідок багатократного зіткнення з молекулами довколишнього газу. Потік пари перемішується, що дає змогу наносити в такому паровому середовищі покриття, рівномірні за товщиною.

У високому вакуумі рух атомів здійснюється по прямих лініях, незалежно один від одного і без зіткнень до конденсації і утворення покриття.

Дистанцію напilenня вибирають у межах 150 - 250 мм. Для оптимальних значень тиску в камері - меншу від довжини вільного пробігу напилюваних частинок.

Дистанція напilenня суттєво впливає на рівномірність покриття. Збільшення дистанції напilenня сприяє рівномірності покриття за товщиною, але при відстані більшій за оптимальну, знижується коефіцієнт використання матеріалу.

Температура поверхні виробу, що напилюється, є одним із найважливіших параметрів процесу напilenня. Вона суттєво впливає на адгезійну міцність, структуру покриття, рівень залишкових напружень і, таким чином, на якісні характеристики покриття.

Змінюючи температуру поверхні, яка напилюється, і відповідно структуру покриття, можна в широких межах регулювати його механічні властивості.

Оптимальні параметри напilenня випаровуванням забезпечують утворення потоку частинок, який характеризується такими показниками:

- густиною потоку 10^{16} — 10^{22} частинок/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) ;
- середньою кінетичною енергією 0,2—0,5 eV;
- ступенем іонізації 0,02—1,2 %;
- швидкістю зростання покриття ~ 1 мкм/хв і більше.

При високих температурах нагрівання напилювані частинки дисоціюють, тому це треба враховувати при напilenні:

$$(\text{MeN})_{\text{ТВ}} = \text{Me}_{\text{ТВ}} + 1/2 \text{ N}_2(\text{газ}).$$

Найстійкішими є нітриди титану, цирконію, гафнію, танталу, алюмінію та ін.

Для створення тонкого нітридного покриття товщиною 1 – 180 мкм найбільшого поширення отримали методи вакуумного конденсаційного реакційного напilenня за наявності азоту.

Враховуючи, що більшість нітридів, як і карбіди, являють собою фази вкорінення зі щільною кубічною або гексагональною кристалічною ґраткою, формування вакуумного реакційного покриття

полегшується у зв'язку з широкими межами гомогенності, які властиві нітридним сполукам, табл 2.1.

Реакція утворення нітридів відбувається переважно на поверхні, яка напильється.

Таблиця 2.1 - Межі гомогенності нітридів

Нітрид	TiN	ZrN	VN	NbN	TaN
Масова частка N ₂ , %	37-50	34-50	41-50	50-51	44-47

Характер течії реакції залежить від швидкості попадання на поверхню атомів металу та азоту, коефіцієнта їх конденсації, температури поверхні.

Розрахунки показують, що кількість зіткнень металу і газу при напильненні нітриду титану стане однаковою при тиску азоту в камері $P(N_2) = 0,08$ Па.

2.2 Приклад розрахунку

Для реакційного напильнення покриттів необхідно знати, при якому тиску робочого газу буде забезпечено синтез потрібної сполуки. Для практичних завдань це можна вирішити таким чином.

Кількість атомів металу, що досягли поверхні напильнення за одиницю часу, можна виразити через швидкість осадження (атом/(см² · с)) без врахування розсіювання газоподібними молекулами у вигляді:

$$N_{Me} = \frac{N_A \rho w_k}{M_{Me}}, \quad (2.1)$$

де N_A — число Авогадро;

ρ — густина матеріалу, г/см³;

w_k — швидкість конденсації металу, см/с;

M_{Me} — молекулярна (атомна) маса металу.

Кількість молекул газу, які стикаються з поверхнею напильнення (моль/(см² · с)), обчислюється за формулою:

$$N_r = \frac{2,63 \cdot 10^{20} p_r}{\sqrt{M_r T_r}}, \quad (2.2)$$

де p_r — парціальний тиск газу, Па;

M_r — молекулярна маса газу;

T_r — температура газу, звичайно $T_r = 300$ °С.

Наприклад, при отриманні TiN за реакцією $Ti + N = TiN$ при швидкості конденсації $w_k^{\text{Ti}} = 6 \cdot 10^{-6}$ м/с ($M = 48$, $\rho = 4,5$ г/см³) маємо:

$$N_{\text{Ti}} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4,5 \cdot 6 \cdot 10^{-6}}{48} = 3,4 \cdot 10^{17} \text{ ат/(см}^2 \cdot \text{с)}.$$

Для отримання аналогічної частоти зіткнення молекул необхідно, щоб парціальний тиск становив:

$$p_{N_2} = \frac{N_r \sqrt{M_r T_r}}{2,63 \cdot 10^{20}} = \frac{3,4 \cdot 10^{17} \sqrt{28 \cdot 300}}{2,63 \cdot 10^{20}} \approx 0,1 \text{ Па.}$$

Таким чином, при тиску 10^{-1} Па буде утворюватись TiN.

Реакцію між атомами металу і газу можна стимулювати їх іонізацією.

В іонізованому вигляді компоненти легше утворюють необхідні сполуки.

3 КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ І КОНТРОЛЮ ПІДГОТОВЛЕНOSTІ СТУДЕНТІВ ДО РОБОТИ

1. Коли застосовують методи вакуумно-конденсаційного реакційного напилення покриття ?

2. Яким чином впливає тиск у камері на швидкість випаровування та на рівномірність напилених покриттів?

3. Яким чином впливає дистанція напилення на

рівномірність покриття?

4. На які параметри покриття впливає температура поверхні виробу?

5. Яким чином впливає тиск у камері на траєкторію руху частинок, що випаровуються?

4 МАТЕРІАЛИ, ІНСТРУМЕНТ, ПРИЛАДИ, ОБЛАДНАННЯ

4.1 Набір зразків з косими шліфами із покриттям нітриду титану.

4.2 Мікроскоп МИМ-8.

5 ВКАЗІВКИ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ

5.1 До лабораторних робіт допускаються студенти після інструктажу з охорони праці та пожежної безпеки.

5.2 Забороняється включати електричні прилади без дозволу завідувача лабораторією чи викладача.

5.3 У випадку виникнення пожежі чи поразки електричним струмом студенти повинні діяти у відповідності з затвердженими інструкціями з охорони праці і пожежної безпеки.

6 ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

1. Ознайомитись із методикою розрахунків процесу реакційного напilenня покриття.

2. Ознайомитись із зразками з покриттям із нітриду титану візуально при збільшенні $\times 3$, та під мікроскопом при збільшенні $\times 100$ та 600 .

3. Зробити ескіз структури покриття.
4. Виконати розрахунки необхідного тиску азоту у камері при отриманні нітридів TiN, ZrN, NbN, VN при наступних вихідних даних табл. 6.1, 6.2.

Таблиця 6.1 - Вихідні дані для розрахунків

Варіант	Швидкість конденсації, м/с
1	4×10^{-6}
2	5×10^{-6}
3	7×10^{-6}

Температура газу $T_r = 300$ °C.

Таблиця 6.2 – Властивості металів

Метал	Густина матеріалу, г/см ³	Атомна маса металу
Ti	4,51	47,9
Zr	6,51	91,2
Nb	8,57	92,91
V	6,10	50,95

7 ЗМІСТ ЗВІТУ

1. Тема та мета роботи.
2. короткі теоретичні данні
3. Ескіз шліфа.
4. Результати розрахунків технологічних параметрів і висновки по роботі.

8 РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ющенко, К.А. Інженерія поверхні [Текст] / К.А. Ющенко, Ю.С. Борисов та ін. – К.: Наук. думка, 2007. – 558 с.
2. Гуревич, С.М. Справочник по сварке цветных металлов [Текст] / С.М. Гуревич. - К.: Наукова думка, 1981. – 408 с.
3. Кузнєцов, В.Д. Фізико-хімічні основи інженерії поверхні [Текст]: навч. посібник / В.М Пашенко, К.А. Ющенко, Ю.С. Борисов. – К.: ВІПОЛ, 2005. – 372 с.