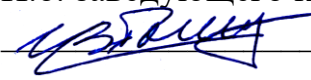


МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»

Институт *Политехнический*
Кафедра «Электро- и нанотехнологии»

Утверждено на заседании кафедры
«Электро- и нанотехнологии»
«11» января 2023 г., протокол №4

И.о. заведующего кафедрой
 И.В. Гнидина

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по проведению практических занятий
по дисциплине
«Теория и технология получения покрытий»

**основной профессиональной образовательной программы
высшего образования – программы магистратуры**

по направлению подготовки
18.04.01 Химическая технология

с направленностью (профилем)

Технология органического синтеза

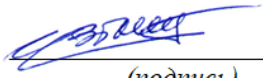
Формы обучения: очная

Идентификационный номер образовательной программы: 180401-01-23

Тула 2023 год

Разработчик методических указаний

Гнидина И.В., доцент, канд.техн.наук, доцент
(ФИО, должность, ученая степень, ученое звание)


(подпись)

РАЗДЕЛ 1.

ОРГАНИЗАЦИЯ И МЕТОДИКА ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

1.1. Цель и задачи практических занятий

Целью практических занятий является закрепление и углубление знаний студентов, полученных при изучении дисциплины «Теория и технология получения покрытий», приобретение практических навыков поиска, анализа научно-технической информации и использования этой информации для разработки технологии нанесения покрытий.

Практические занятия проводятся с использованием интерактивных технологий обучения и заключаются в поиске и анализе информации по теме практического занятия и применении этой информации для разработки технологии нанесения покрытия.

1.2. Порядок выполнения:

- ознакомиться с теоретическими сведениями к очередному занятию (см. раздел 2);
- произвести поиск информации на тему занятия с использованием Интернет-ресурсов (Приложение 1);
- на основе собранной информации выполнить задание по проектированию технологии нанесения покрытия.

1.3. Отчет о выполнении задания.

Отчет по практическому занятию составляется в произвольной форме и должен содержать:

- указание цели занятия;
- отчет о поиске научно-технической информации по теме занятия, включающий в себя: описание процедуры и результаты поиска научно-технической информации (научных статей, патентов, книг и диссертаций); поисковые запросы, сформированные для каждой поисковой системы и общее число найденных источников; характеристику результатов поиска.
- краткое описание собранной в процессе выполнения задания информации;
- описание разработанной технологии нанесения покрытия.

1.4. Литература, рекомендуемая для практических занятий

1. Защитные покрытия : учебное пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских ; под редакцией Ю. Г. Эйсмонт. Защитные покрытия, 2022-08-31. Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2014. 200 с. ISBN 978-5-7996-1101-9.
2. Кулик, В. И. Функциональные стойкие покрытия [Электронный ресурс]: учебное пособие / Кулик В. И., Нилов А. С. Санкт-Петербург : БГТУ "Военмех" им. Д.Ф. Устинова, 2017. 151 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/121849>. ISBN 978-5-906920-38-6.
3. Защитно-декоративные покрытия материалов: учебное пособие / А.Р. Мухтарова, Р.Р. Сафин, П.А. Кайнов, А. Е. Воронин. Защитно-декоративные покрытия материалов, 2025-01-18. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. 80 с. ISBN 978-5-7882-2399-5.
4. Иванов, Н. Б. Нанотехнологии материалов и покрытий : учебное пособие / Н. Б. Иванов, Н. А. Покалюхин ; под редакцией Д. С. Аношкиной. Нанотехнологии материалов и покрытий, Весь срок охраны авторского права. Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2019. 236 с. ISBN 978-5-7882-2538-8.
5. Бобров, Г.В. Нанесение неорганических покрытий. Теория, технология и оборудование: учебник для вузов / Г.В. Бобров, А.А. Ильин. М. : Интернет инжиниринг, 2004. 624с. : ил. ISBN 5-89594-095-1 /в пер./ : 539.00.
6. Любимов, Виктор Васильевич. Формирование микро- и наноструктурированных функциональных поверхностей режущего инструмента : учебное пособие / В.В. Любимов, В.М. Волгин, И.В. Гнидина ; ТулГУ. Тула, 2016. 111 с. : ил. ISBN 978-5-7679-3560-4.
7. Композиционные материалы : справочник / В. В. Васильев [и др.] ; под общ. ред. В. В. Васильева; Ю. М. Тарновского; редколл. Н. А. Алфутов [и др.]. М. : Машиностроение, 1990. 512 с. : ил. ISBN 5-217-01113-0 ((в пер.)) : 2,60.

РАЗДЕЛ 2.

УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Практическое занятие 1-2

Методы металлизации неметаллических материалов

1. Теоретические сведения

Металлизация непроводящих материалов позволяет получать изделия с совершенно новыми функциональными и декоративными свойствами. К традиционно подлежащим металлизации материалам относятся разнообразные полимеры (пластмассы), стекла, керамика, природные материалы и т.д.

Металлизированная пластмасса стала чрезвычайно важным комбинированным материалом, как в быту, так и в промышленности. Но стоимость исходного полимера составляет только 20-30% от стоимости всего металлизированного изделия. Поэтому удешевление и повышение универсальности процесса металлизации логично приведет к снижению себестоимости продукта.

Областями применения металлизированных пластиков в быту являются:

- внешняя отделка элементов бытовой техники;
- внешняя и внутренняя отделка деталей автомобилей;
- водопроводная арматура (сантехника);
- корпуса часов;
- изделия широкого потребления (авторучки, столовые приборы, игрушки, фурнитура).

В приборостроении металлизации подвергаются:

- детали, служащие электрическими и магнитными экранами;
- токонесущие элементы конструкций;
- волноводы;
- печатные платы;
- формы для гальванопластики.

1.1. Методы металлизации пластмасс

Методы металлизации делятся на:

механические, когда покрытие формируется заранее и только после этого крепится к покрываемой поверхности;

физические, когда металл вначале превращают в пар или жидкость,

наносимые на покрываемую поверхность, где они опять превращаются в твердый металл, образуя компактное покрытие;

химические (химико-электролитические), когда проводящий слой на полимере образуется в ходе химической реакции, а затем на него осаждается металл химически и/или гальванически.

В промышленности получили распространение три способа металлизации: напыление жидкого металла, вакуумное напыление, химико-электролитическая металлизация (ХЭМ).

Первый способ, заключающийся в нанесении расплавленного металла действием сжатого воздуха, получил весьма ограниченное распространение из-за большой неравномерности покрытий, весьма грубой поверхности металлического слоя, слабого сцепления напыленного металла с поверхностью.

Способ вакуумной металлизации заключается в конденсации паров металла на покрываемой поверхности в вакуумных установках. Этот способ весьма эффективен при получении тонких пленок (0,1-1,0 мкм) слоев металла на мелких деталях, обрабатываемых в барабане насыпью. Тонкие слои покрытия обладают плохой износоустойчивостью. Вакуумный способ в большинстве случаев не имеет преимуществ перед ХЭМ и имеет значительно больший расход материалов и электроэнергии.

ХЭМ обычно производится путем обработки пластмассовых деталей в растворах, в которых химически получают токопроводящий слой. Полученный тонкий слой затем затягивают химическим восстановлением металла и/или гальванически до необходимой толщины. ХЭМ характеризуется возможностью получения большого ассортимента покрытий по видам и толщинам, не требует для осуществления сложного оборудования, обеспечивает получение равномерных по толщине покрытий и хорошее сцепление их с основой. В качестве проводящего подслоя не обязательно применять химически осажденные металлы. Далее будет показано, что для этих целей можно использовать проводящие порошки, осажденные из суспензий, сульфиды металлов и т.д. Таким образом, можно выделить классическую технологию ХЭМ и многообразные альтернативные ей технологии.

1.2. Технологии металлизации пластмасс

1.2.1. Классическая технология металлизации диэлектриков

Классическая технология металлизации диэлектриков - это технология, содержащая в себе операции сенсibilизации и активирования (раздельно или

совмещенно) и почти всегда предусматривающая использование драгоценных металлов - в основном палладия. Эти два процесса можно объединить под термином активация.

В результате активации на поверхности пластмассы образуются микроскопические зародыши, которые служат катализатором последующей реакции химического восстановления металлов, в результате которой создается токопроводящий подслой. На него методами электрохимического осаждения обычно наносят слой меди, а затем любой другой металл, выполняющий функции основного металлического покрытия. Таким образом, ключевым вопросом становится создание электропроводного подслоя, по которому и будет происходить электроосаждение основного металла. Способ создания подслоя является главным отличием всех технологий металлизации диэлектриков.

Сама по себе классическая технология вариативна - встает вопрос об использовании в ней благородных, неблагородных металлов или неметаллических веществ, фазового состава используемых технологических растворов (чистый раствор или суспензия). Иногда различия присутствуют и в способах предварительной подготовки поверхности, хотя в основном это отдельных независимый вопрос, решаемый под конкретный вид диэлектрика.

Несмотря на активные разработки альтернативных способов металлизации, классическая технология все еще доминирует в производстве и в ней по-прежнему используется хлорид палладия (реже серебро). Это объясняется универсальностью методики, отработанностью и достаточной степенью исследования. Учитывая инерционность отечественной промышленности, внедрение более прогрессивных технологий представляется весьма затруднительным.

Подготовка поверхности диэлектрика включает в себя механическую обработку, обезжиривание, предтравление, травление, улавливание и обезвреживание раствора травления, промежуточные промывки. От тщательности выполнения этих операций зависит качество покрытия, и в первую очередь сцепление его с основой.

1.2.2. Создание электропроводного подслоя химической металлизацией

В рамках классической технологии металлизации диэлектриков, использующей благородные металлы, для данной цели используют химически нанесенные металлические покрытия - в основном медь и никель.

Химическое осаждение никеля возможно на активированной поверхности (преимущественно соединениями палладия) диэлектрика. В начальный период оно происходит только на отдельных частицах катализатора, а затем продолжается автокаталитически. Постепенно частицы увеличиваются и сливаются в сплошное покрытие. Процесс продолжается до получения толщины, обеспечивающей электропроводность, достаточную для последующего нанесения электрохимических покрытий (обычно 0,3-0,8 мкм). При выборе растворов химического никелирования учитывают, что многие диэлектрики имеют небольшие жесткость и теплостойкость и более высокий по сравнению с металлами коэффициент линейного теплового расширения. Поэтому часто стараются не применять растворы с высокой рабочей температурой (выше 60 °С), а также те из них, которые дают напряженные осадки. Растворы, регламентированные ГОСТ 9.305-84, применяют лишь для диэлектриков, выдерживающих температуру 75-90 °С и более.

Для химического никелирования пластмасс используют низкотемпературные гипофосфитные кислые ($\text{pH} = 4-7$) и щелочные ($\text{pH} = 8-11$) растворы. Наибольшее распространение в промышленности получили щелочные аммиачные растворы.

Процесс химического восстановления меди, также как и никеля, имеет каталитическую природу, т.е. осаждение металла начинается только на активированной поверхности катализатора и продолжается автокаталитически уже на меди.

Для осуществления процесса химического меднения рекомендуется много разнообразных растворов. Состоят они из соли двухвалентной меди (чаще всего сернокислой), комплексообразователя, восстановителя - формалина, стабилизирующих и ускоряющих добавок, гидроксида натрия, регулирующей кислотность раствора. В зависимости от комплексообразователя различают виннокислые, трилонатные, лимоннокислые, глицериновые и другие растворы. Наибольшее распространение получили первые.

Химическое серебрение основано на открытой Либихом реакции восстановления ионов серебра альдегидом. Осуществляют его главным образом из растворов, содержащих комплексную соль серебра, в основном аммиачную, и восстановитель. В качестве последнего в основном используется глюкоза в виде чистого вещества или инвертного сахара. Важным компонентом традиционных растворов является щелочь.

1.2.3. Гальваническая затяжка

При нанесении гальванических покрытий на пластмассы и другие диэлектрики учитывают специфику способа получения покрытий и особенности материала основы. Так, при химико-гальваническом нанесении покрытия отличительной чертой способа является наличие тонкого электропроводного подслоя, который повреждается при небольших механических воздействиях и растворяется в агрессивных электролитах, имеет ограниченную электропроводность (особенно подслоем сульфидов), предъявляет повышенные требования к контактным элементам подвесочных приспособлений, весьма чувствителен к биполярному эффекту. Особенность же диэлектриков обусловлена их природой и структурой.

В качестве первого гальванического подслоя в большинстве случаев служит матовая медь, которая одновременно является буфером между пластмассой и блестящим никелем. Она способствует также повышению прочности сцепления между электропроводным подслоем и последующим покрытием. В качестве буферного слоя применяются также осадки матового и полублестящего никеля с толщиной 50-75% общей толщины покрытия.

При осуществлении технологических процессов нанесения гальванических покрытий стараются не применять растворы с повышенной температурой (60 °C), сильно кислые или щелочные электролиты и электролиты, дающие напряженные осадки или осадки, требующие механического глянцевого. Сушку деталей после нанесения покрытий обычно производят при температуре, не превышающей 60 °C.

Чтобы электропроводный подслоем не растворялся вследствие биполярного эффекта, принимают такие меры, которые исключают взаимное экранирование деталей во время электролиза, обеспечивают довольно жесткое крепление их на подвесках и постоянный электрический контакт с ними.

Гальваническое меднение осуществляют из сернокислых и пирофосфатных электролитов. Иногда применяют этилендиаминовые электролиты.

Гальваническое никелирование осуществляют в основном из сернокислых и сульфаминовых электролитов.

Хромирование осуществляют небольшой толщиной из стандартных электролитов.

Задание к практическому занятию 1.

Произвести поиск и анализ информации по теме «Металлизация пластмасс. Основы, процессы, современное состояние».

Задание к практическому занятию 2.

Разработать технологическую операцию нанесения никелевого покрытия методом химической металлизации

Практическое занятие 3-4

Методы нанесения полимерных покрытий

1. Теоретические сведения

Применение полимерных покрытий позволяет защитить металлические поверхности от коррозии, механических повреждений, внешних, химических и других воздействий. Они представляют собой порошкообразные вещества на основе различных смол и полимеров.

1.1. Виды полимерных покрытий

Для создания полимерных покрытий применяются следующие материалы: пластизоль, полиэстер, пурал, ПВДФ.

Пластизоль. В состав данного покрытия входит поливинилхлорид (ПВХ) и вещества-пластификаторы. Слой нанесенного материала составляет 200 мкм, благодаря чему обеспечивается очень высокая степень защиты от механических воздействий. Помимо этого, ПВХ устойчив к агрессивным погодным условиям и химическим веществам.

Существует ограничение на применение пластизола в жарком климате, что обусловлено низкой термостойкостью покрытия – до +80 °С. Такое покрытие также склонно к быстрому выцветанию, поэтому для него используются только светлые тона, которые обладают высокими светоотражающими свойствами, меньше нагреваются и выгорают.

Покрытия на основе пластизола применяются для создания тисненых, фактурных оснований и штампованных рисунков. Благодаря таким декоративным свойствам они могут образовывать древесную, кожаную и другие виды текстур.

Полиэстеровые покрытия – самая дешевая и распространенная разновидность материалов. Они медленно выгорают, что позволяет им длительное время сохранять свой цвет, и устойчивы к воздействию ультрафиолета. Такие покрытия обладают высокими антикоррозионными свойствами и не разрушаются от перепадов температур.

Отрицательной чертой полиэстера является невысокая прочность, которая является побочным эффектом тонкого слоя материала на поверхностях. Материал очень легко царапается и повреждается. Решить это возможно посредством обработки кварцевым песком. Но такая дополнительная процедура сделает процедуру нанесения дороже.

Существует две разновидности полиэстеровых покрытий: глянцевая и матовая. Они различаются только по свойствам. Матовое покрытие имеет шероховатую поверхность, может применяться для имитации текстуры и рельефа древесины, кирпича или камня, наносится толстым слоем, поэтому, в отличие от глянцевого, срок службы такого материала может достигать до 40 лет.

Пурал. Для изготовления пурала используется полиуретан и модифицированный полиамид. Данное покрытие имеет шелковисто-матовую поверхность и отличается невосприимчивостью к резким температурным перепадам и высокой термостойкостью.

Это очень долговечный материал – он может прослужить до 50 лет. Несмотря на тонкий слой (до 50 мкм), пурал очень трудно повредить. Помимо этого, данный вид покрытий не выцветает и выдерживает длительное воздействие агрессивных веществ.

Из минусов пурала можно выделить высокую стоимость и меньшую, чем у пластизоля, стойкость к пластическим деформациям. Но, несмотря на это, данный материал более оптимален по соотношению характеристик и стоимости.

Покрытия на основе пурала применяются на производствах кровельных элементов из оцинкованного металла. Они имеют красивый внешний вид, устойчивы к воздействию ультрафиолета и прекрасно защищают от коррозии.

ПВДФ (полвинилденфторид) – одно из популярных видов полимерных покрытий. В его состав входит поливинилхлорид (80 %) и акрил (20 %). Благодаря стойкости к выцветанию и блестящей поверхности ПВДФ используется в декоративных целях: для придания основаниям эффекта «металлик, глянцевого блеска, серебристых или медных металлических оттенков.

Покрытие обладает очень высокой стойкостью к механическим повреждениям и имеет наибольший срок службы. Оно также подходит для обработки изделий, работающих в агрессивных условиях.

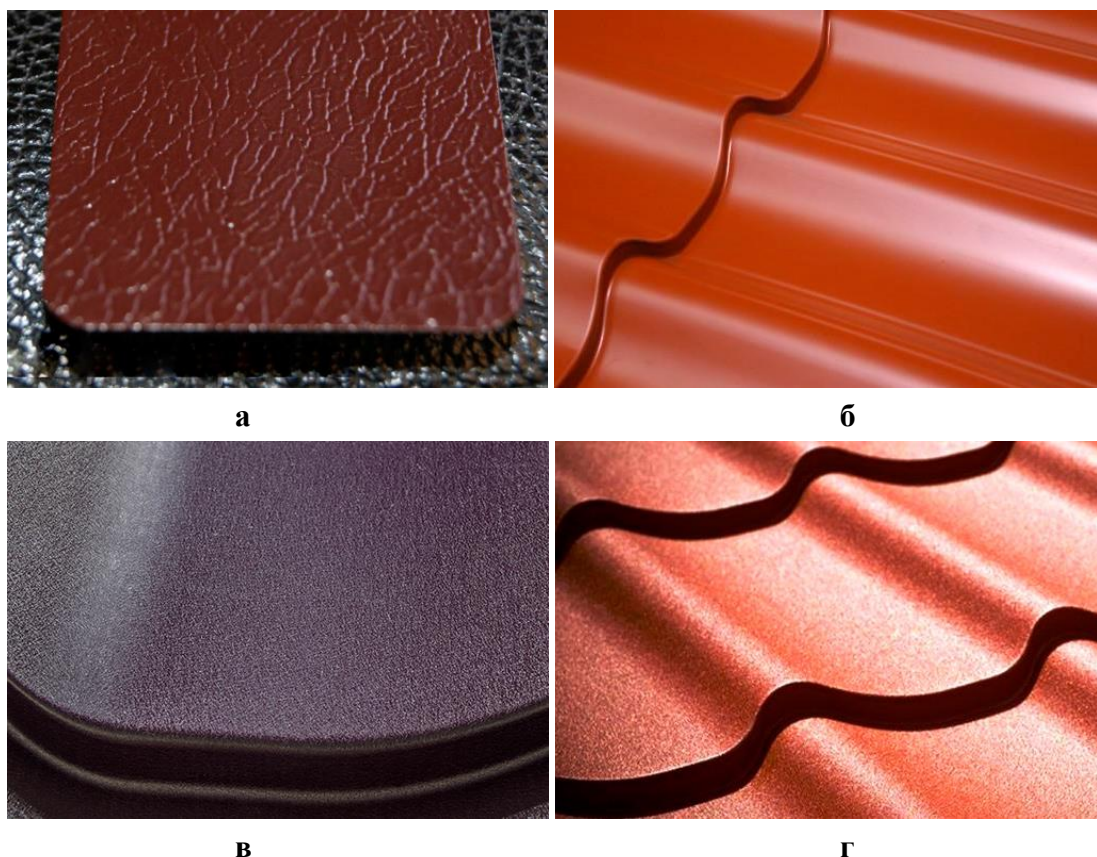


Рис. 1. Различные виды полимерных покрытий:
 а – пластизоль; б – полиэстер; в – пурал; г - ПВДФ

1.2. Антифрикционные покрытия как разновидность полимерных

Особый вид полимерных покрытий – антифрикционные твердосмазочные покрытия (АТСП). Они похожи на краски, но краситель в них заменен на мельчайшие истицы твердых смазок, распределенных по объему связующего вещества и растворителя.

Для производства полимерных АТСП используется политетрафторэтилен (тефлон, ПТФЭ), дисульфид молибдена, графит и другие твердосмазочные вещества. В качестве связующего могут выступать как органические, так и неорганические материалы: титанат, эпоксидная смола, акриловые, полиамид-имидные, фенольные и т.п. компоненты.

1.3. Особенности полимерных покрытий

К полимерным покрытиям предъявляют достаточно серьезные требования. Во-первых, они должны обладать очень высоким сцеплением с поверхностью, так как они связываются с металлическим основанием на молекулярном уровне, а не просто его покрывают. Второе – устойчивость к различным деформациям, которая не позволяет покрытию разрушиться при

механических воздействиях.

В-третьих, такие материалы не должны терять своих свойств при длительном воздействии воды, щелочей, растворителей, различных химикатов, высоких температур, УФ-излучения. Если покрытие отвечает всем этим запросам, область его применения существенно расширяется.

Преимущества: возможность выбрать практически любой цвет; высокая адгезия; экологичность; высокая прочность; термостойкость; устойчивость к агрессивным веществам и воде; непроницаемость; диэлектрические свойства; Эстетичность

К недостаткам полимерных покрытий относят, во-первых, высокую стоимость, которая складывается из количества материала и применения специального оборудования. Но, наряду с этим, полимерный слой наносится на весь срок эксплуатации, а также не требует обновления или подкрашивания слоя. Поэтому окупаемость такого покрытия происходит очень быстро.

Сложное удаление с поверхности, в то же время, является и недостатком. От них очень сложно очистить основания деталей, так как полимерные составы слабовосприимчивы к механическому воздействию и химикатам. Ввиду того, что специальных очистителей для удаления подобных материалов не существует, просто так стереть такой слой не получится. Это также обусловлено связью полимерного покрытия с поверхностью на молекулярном уровне. Чтобы его удалить, потребуется специальный инструмент.

Полимерные покрытия не получится нанести самостоятельно. Технологический процесс включает в себя применение определенного оборудования, которое можно найти только на предприятиях или специалистов, занимающихся выполнением подобных работ. При попытке нанесения с использованием подручных средств ничего не получится, а израсходованные средства будут потрачены впустую.

Еще один недостаток – нанесение полимерных покрытий, кроме антифрикционных, возможно только на металлы, которые хорошо проводят электричество. Это обусловлено применением технологии магнитной индукции для создания слоя покрытия.

1.4. Методы нанесения полимерных покрытий

Существуют различные методы нанесения полимерных покрытий, которые отличаются между собой видом используемых материалов, технологией их нанесения и применяемым оборудованием.

К первой группе относятся методы: вихревой, струйный, вибрационный, газопламенный, вибро-вихревой и электростатический (в поле высокого напряжения). Этими методами наносят главным образом порошкообразные полимеры. Ко второй группе относятся методы нанесения полимерных материалов из суспензий и растворов; к третьей - центробежный метод нанесения материалов и метод литья под давлением. Этими методами обычно наносят гранулированный материал.

Кроме перечисленных применяются методы соединения готовых пленок и листов с поверхностью и методы гуммирования, которые включают процессы вулканизации резин с арматурой и нанесение на поверхность листовой резины. Значительно отличаются от остальных методы нанесения тепло- и звукоизоляционных материалов в виде пенопластов.

При получении полимерных покрытий из порошков на металлических поверхностях мелкие частицы порошка попадают на поверхность и, сплавляясь при нагревании, образуют сплошной защитный слой. Необходимая адгезия слоя полимера обеспечивается соответствующей подготовкой поверхности, нанесением промежуточных слоев, введением специальных компонентов в порошок полимерного материала, а также соблюдением технологического режима нанесения покрытия.

В последнее время наиболее широко для нанесения полимерных покрытий используется метод электростатического напыления.

Сущность метода заключается в распылении и перемещении к окрашиваемому изделию частиц полимера при воздействии электрического поля высокого напряжения. Для этого к распылительному устройству подводят напряжение, а изделие, на которое наносится покрытие, заземляют. Поступив на коронирующую кромку или другое зарядное устройство распылителя, материал покрытия получает отрицательный заряд и по силовым линиям электрического поля движется к положительно заряженному (заземленному) изделию и оседает на его поверхности.

Преимуществами данного метода нанесения покрытий является: сокращение потерь полимерных материалов до 5-10%; возможность нанесения покрытий на изделия как из токопроводящих, так и нетокопроводящих материалов; возможность автоматизировать процесс нанесения покрытий.

К недостаткам метода следует отнести трудности в нанесении покрытий на внутренние поверхности, глубокие впадины, узкие щели, отверстия, наружные экранируемые поверхности.

Нанесение покрытий в электрическом поле производят с помощью стационарных установок или на конвейерных линиях ручными (рис. 2) или автоматическими электростатическими распылителями.



Рис. 2. Электростатический ручной распылитель

На стационарных установках наносят покрытия на изделия простой и средней сложности при серийном и массовом производстве, используя распылители электростатические, электромеханические (центробежные), гидро- и пневмоэлектростатические. При мелкосерийном или единичном производстве целесообразно применять ручные установки с электромеханическими, гидроэлектростатическими или пневмоэлектрическими распылителями.

Решетки, сетки, трубы малого диаметра окрашивают снаружи распылителем типа вращающейся чаши, а изделия с впадинами, ребрами и сложной конфигурации – пневмо-электростатическими распылителями. Высокопроизводительные гидроэлектростатические распылители применяют при большом объеме выпуска изделий.

Установка для электростатического нанесения покрытий, входящая в состав конвейерной линии, состоит из следующих основных узлов: камеры, системы приточно-вытяжной вентиляции, высоковольтного оборудования, распылителей, при необходимости установленных на манипуляторах, аппаратуры дозирования и подачи материала к распылителям, систем блокировки и устройства автоматического управления процессом работы. Такие установки применяют в цехах крупносерийного и массового

производства в составе поточных линий.

Нормальная работа установки, обеспечивающая нанесение высококачественного покрытия, возможна только при точно дозированной подаче материала с заданными удельным объемным сопротивлением и диэлектрической проницаемостью и при строгом соблюдении режима работы, т. е. напряжения и силы тока. Качество покрытия зависит от правильной подвески изделий и их габарита.

Ниже приведены средние значения параметров, влияющих на режим работы установок для нанесения полимерных покрытий в электростатическом поле:

Расстояние между распылителями, мм, не менее	600
Смещение распылителей относительно друг друга при установке с двух сторон конвейера, мм	600
Напряжение, подводимое на распылитель, В	80 -100
Напряжение электрического поля, в/мм	3 - 4
Расстояние от коронирующей кромки до изделия, мм	250 - 300
Масса материала, подводимого к распылителю, на 1 см коронирующей кромки, кг/ч	0,06-0,15

Задание к практическому занятию 3.

Произвести поиск и анализ информации по теме «Методы нанесения полимерных покрытий».

Задание к практическому занятию 4.

Разработать технологическую операцию нанесения полимерного покрытия методом электростатического напыления.

Практическое занятие 5-6

Методы нанесения нанопокровтий

1. Теоретические сведения

Классификации способов получения нанопокровтий, основанных на химических и физических методах обработки, приведены на рисунках 1 и 2, соответственно.

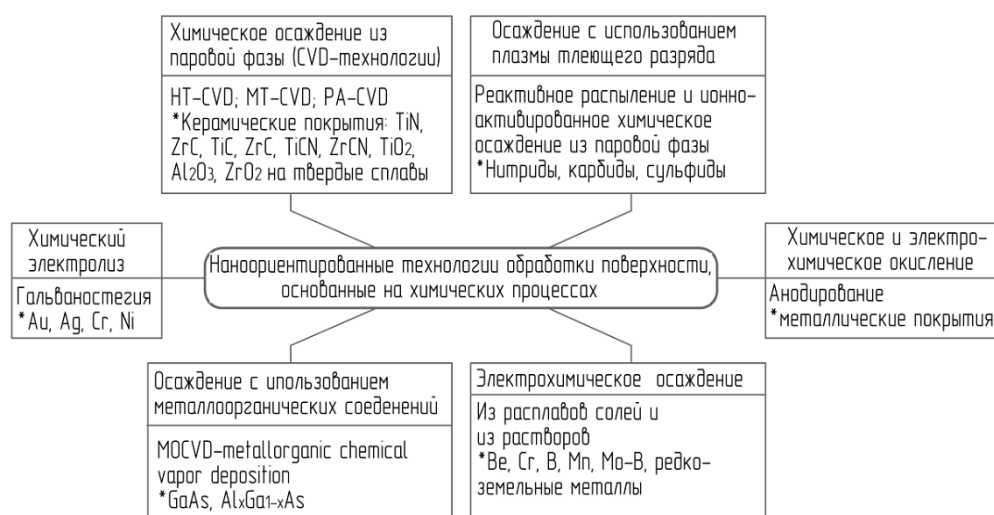


Рис. 1. Наноориентированные технологии нанесения покрытий, основанные на химических методах

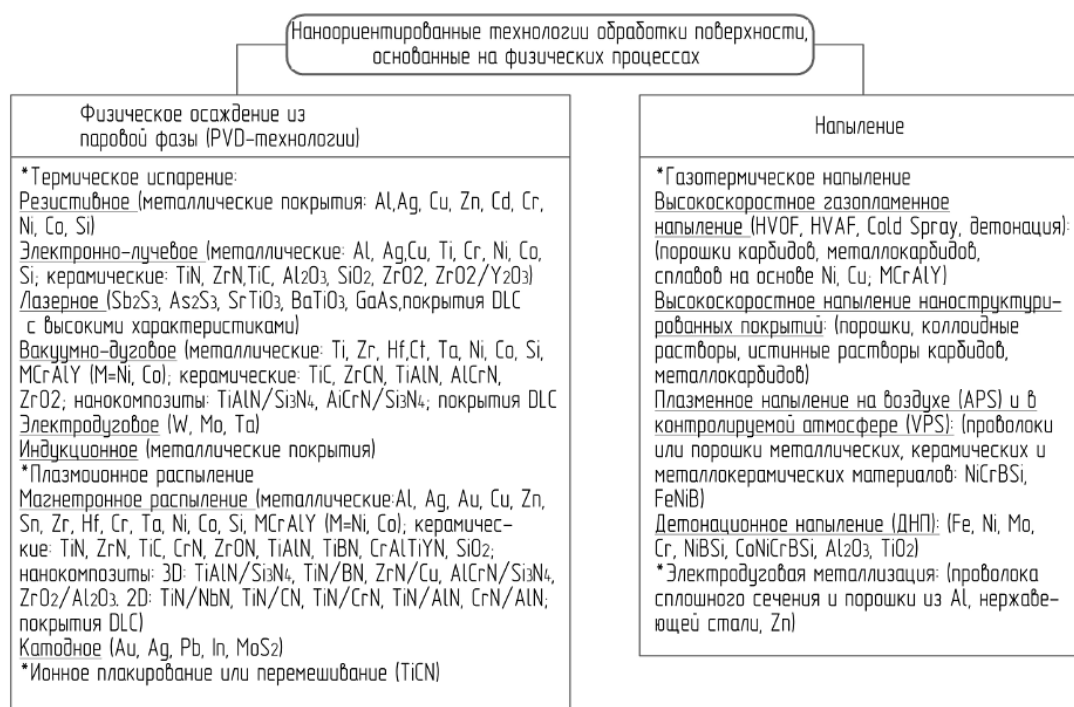


Рис. 2. Наноориентированные технологии нанесения покрытий, основанные на физических методах

К основным технологиям нанесения нанопокровтий, основанным на химических процессах, относятся: химическое осаждение из газовой фазы (CVD – Chemical Vapor Deposition); плазмо-химическое осаждение из газовой фазы (PCVD – Plasma Chemical Vapor Deposition); основными технологиями получения нанопокровтий, основанными на физических процессах, являются: газотермическое напыление; атомно-слоевое осаждение (ALD – Atomic Layer Deposition); физическое осаждение из газовой фазы (PVD – Physical Vapor Deposition) – ионно-плазменное магнетронное распыление, позволяющее напылять металлические, керамические и нанокмполитные покровтия.

Рассмотрим CVD и PVD-технологии формирования микро- и нанопокровтий как наиболее перспективные и получившие широкое распространение в связи с высокой адгезией, низким влиянием покровтия на прочность основы и возможностью наращивания слоев покровтия из нескольких материалов, выполняющих различные функциональные задачи.

1.1. Механизм химического осаждения из газовой фазы (CVD-технология) для формирования микро- и нанопокровтий

Химическое осаждение из газовой фазы (парофазное осаждение) – это химический метод создания на поверхностях материалов покровтий микро- и нанотолщины, при использовании которого распыляемая подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, вступающих в реакцию и/или разлагающихся и образующих на поверхности материала необходимое вещество. Если реакция происходит в газовой фазе, то она носит гомогенных характер, это приведет к образованию мелких частиц. С другой стороны, реакция на нагретой подложке или рядом с ней приведет к образованию плотной пленки. Комбинация гомогенных и гетерогенных реакций может привести к образованию пористой пленки. Рис. 3 иллюстрирует CVD-процесс.

Образуемые в CVD-процессе газообразные продукты реакции выносятся из камеры с потоком газа. Процесс нанесения CVD-методом на поверхность основного материала и пример получаемого этим способом нанопокровтия, показан на рис. 4.

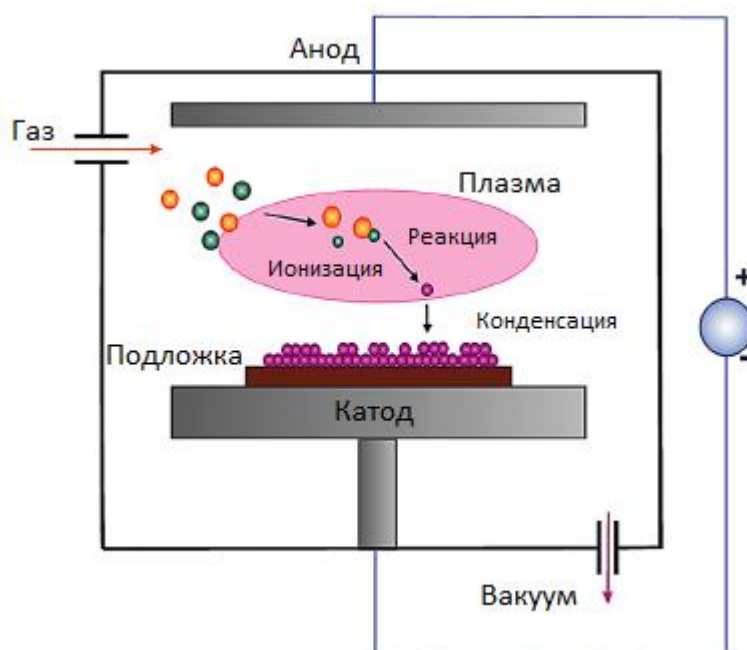


Рис. 3. Общая схема осуществления CVD-процесса

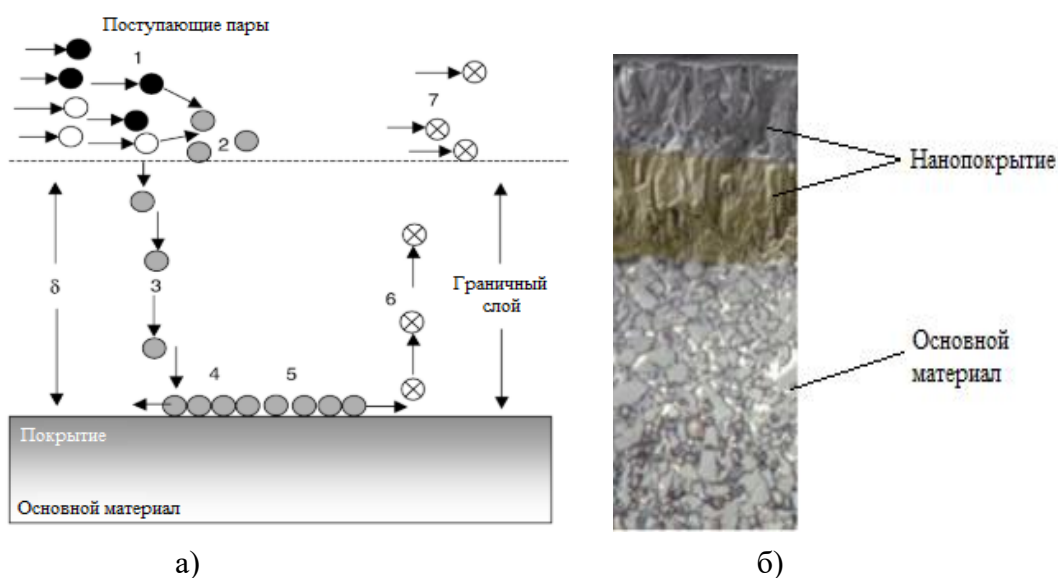


Рис. 4. CVD-процесс: а – принципиальная схема последовательных шагов;
б – пример получаемого нанопокрытия

Этапы осуществления процесса химического парового осаждения:

- 1) Перенос газов (паров) реагентов в реакционную камеру;
- 2) образование промежуточных реагентов из газов-реагентов;
- 3) Диффузия газов-реагентов через газовый граничный слой к подложке;
- 4) Абсорбция газов на основную поверхность материала;
- 5) Одиночные или многошаговые реакции на основной поверхности

детали;

6) Десорбция продуктов газа, участвующих в формировании микро- или нанопокрывтия, на основной поверхности;

7) Принудительное удаление газообразных продуктов реакции из реакционной камеры.

Варианты CVD- процесса были разработаны для более широкого спектра применений, чем любой другой метод осаждения или нанесения покрытий. Эти различные CVD-процессы предлагают универсальность и самый широкий спектр высокочистых материалов с хорошо контролируемой структурой и составом на молекулярных уровнях. К ним относятся ультрадисперсный порошок (0-D), нанопроволоки / нанотрубки (1-D), 2D (нано) листы, сверхтонкие / тонкие пленки и толстые покрытия, а также 3D-прототипирование структур, близких к сетчатым.

Существуют различные типы CVD, приведенные на рис. 5.

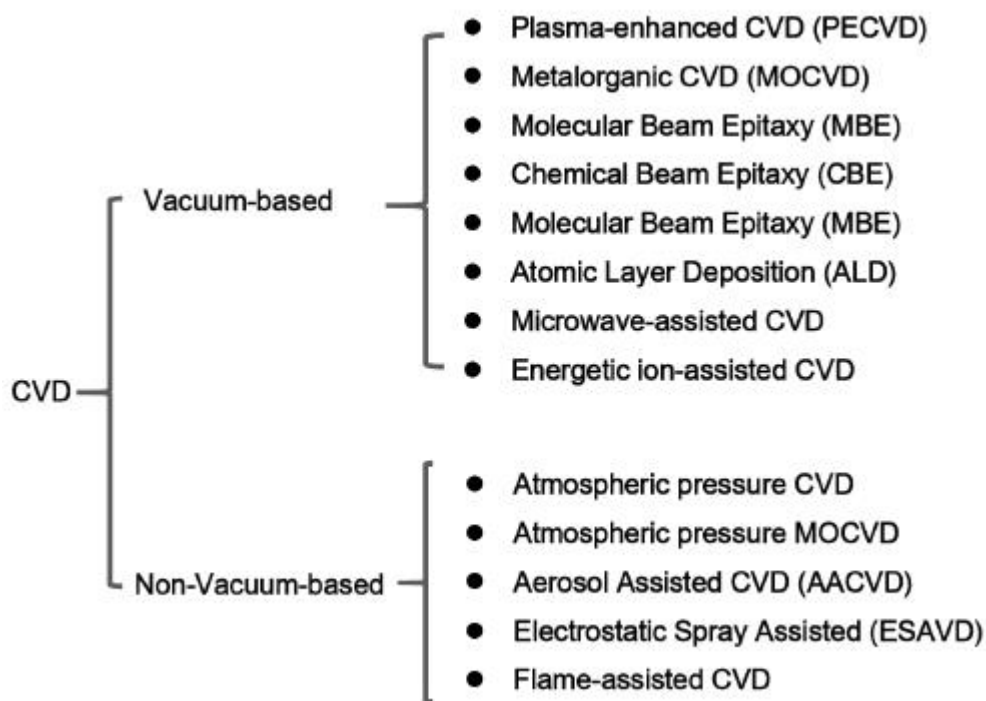


Рис. 5. Разновидности CVD-процесса

1.2. Механизм физического осаждения из газовой фазы (PVD-технология) для формирования микро- и нанопокровтий

Среди многочисленных методов, которые используют реагенты или прекурсоры в паровой фазе, физическое осаждение из паровой фазы (PVD), также известное как распыление, является одним из наиболее часто используемых не только при изготовлении функциональных покрытий, но и во

многих других применениях, таких как микроэлектроника. PVD используется для нанесения проводящих и изоляционных материалов с помощью плазмы инертного или химически активного газа в вакууме. Твердый материал испаряется путем бомбардировки ионами в условиях высокого вакуума (рис. 6). Альтернативно, химически активный газ может быть введен из соединения с парами металла и нанесен в виде высокоадгезивного покрытия на подложку. Функциональные покрытия, получаемые PVD, в основном используются для увеличения срока службы инструментов и компонентов (смазывающие свойства и свойства термического барьера).

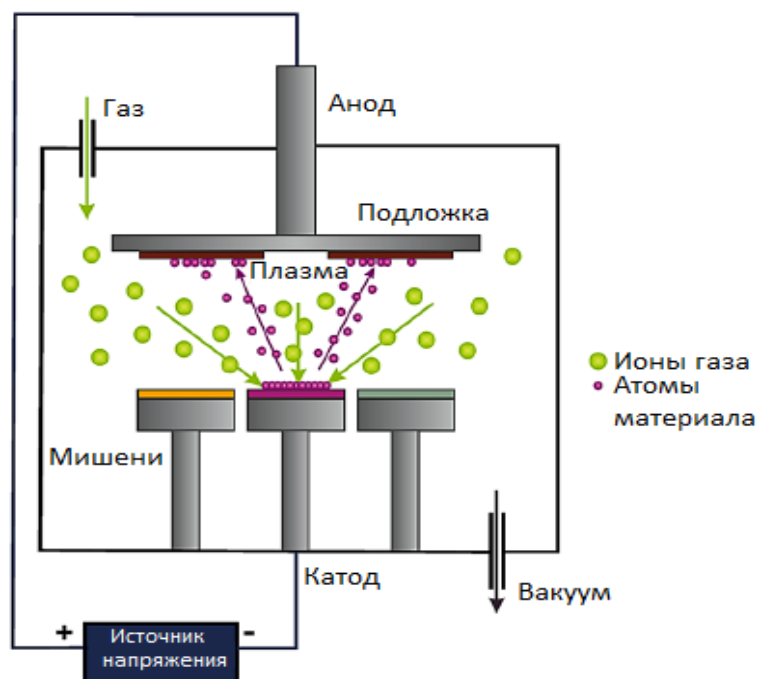


Рис. 6. Общая схема осуществления PVD-процесса

Магнетронным распылением подложки называется технология нанесения микро- и нанопокровтий на поверхности изделий при помощи распыления мишени в результате его бомбардировки ионами рабочего газа, образующегося в плазме аномального тлеющего разряда (рис. 7).

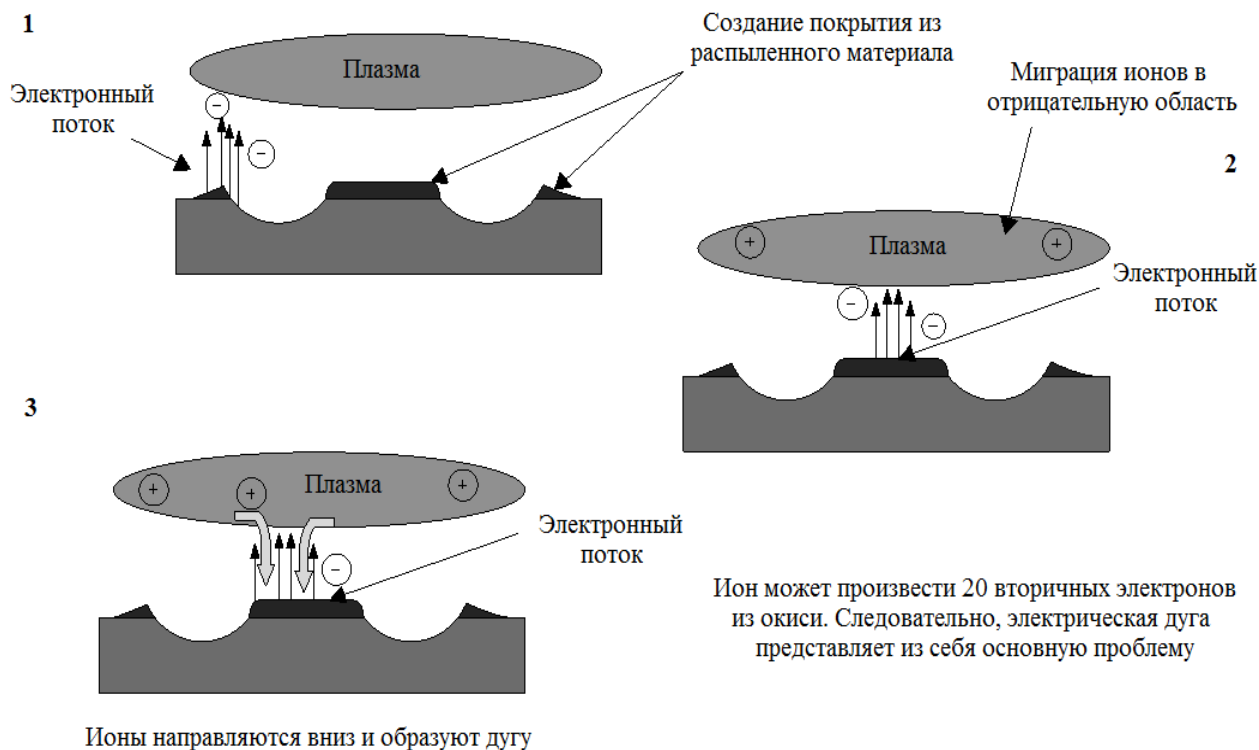


Рис. 7. Принципиальная схема осуществления PVD-процесса магнетронного распыления мишени и образования дуги при нанесении микро- или нанопокровтий на поверхность материалов

Пример нанопокровтия, наносимого на поверхность основного материала PVD-методом, показан на рис. 8.

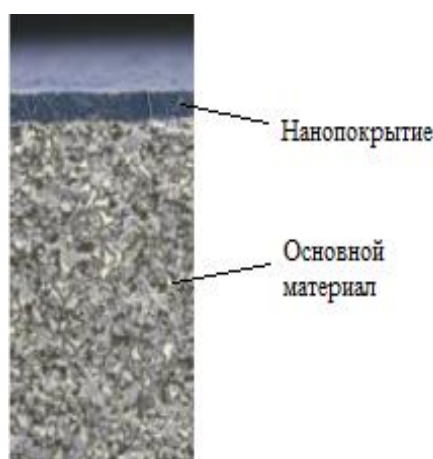


Рис. 8. Нанопокровтие на поверхности материала, наносимое PVD-методом

1.3. Роль энергии в формировании наноструктурных пленок

В настоящем известно, что соотношение между свойствами твердых тел и их структурой имеет фундаментальное значение для физики тонких пленок.

Однако то, какая структура будет сформирована, зависит от параметров процесса формирования пленки и ее химического состава. Проблема заключается в том, что каждый процесс характеризуется рядом технологических параметров, которые взаимно связаны.

Самыми важными технологическими параметрами осаждения для каждого распыляющего устройства являются: ток разряда распыляющего устройства и смещение подложки I_d и U_s , плотность ионного тока подложки i_s , температура подложки T_s , расстояние от подложки до мишени d_{s-t} , скорость осаждения a_D , парциальное давление реактивного газа p_{RG} и полное давление распыляемого газа p_T .

Фактически невозможно, изменяя один параметр процесса в этой комбинации, изменить непрерывно структуру осажденной пленки, так как каждая комбинация этих параметров дает только одну дискретную структуру. Это главная причина, почему формирование пленки с заданной структурой, то есть с заданными свойствами, является очень трудной и пока нерешенной проблемой. Достичь этого возможно, контролируя энергию E осаждаемых ионов во время роста пленки. Она оказывает влияние на:

1. Температуру подложки T_s ;
2. Формирование покрытия, контролируемое энергией осаждения E_{bi} (энергия ионов E_i , поток ионов ϕ_i , скорость осаждения a_D) и быстрыми нейтралами E_{fn} (осаждение с помощью атомов, которое контролируется энергией E_{ffp} и v_{ffp} частиц, формирующих пленку);
3. Плазмохимические реакции ΔH_f (в экзотермических реакциях, при $\Delta H_f < 0$, выделяется теплота, при этом полная энергия увеличивается и, напротив, в эндотермических реакциях, когда $\Delta H_f > 0$, теплота потребляется, и полная энергия уменьшается), где ΔH_f – энергия формирования состава.

Все эти компоненты полной энергии оказывают влияние на рост пленки одновременно, но влияние отдельных компонентов может быть разным. Например, при осаждении чистых металлов не происходит вклада энергии от химических реакций. При использовании процесса ионного нанесения, когда растущая пленка формируется низкоэнергетическими ионами, энергия химических реакций оказывает решающее влияние на рост пленки. Поэтому эта

энергия очень часто используется для управления свойствами осаждаемых пленок.

Формирование пленок из ионных потоков является сильно неравновесным процессом, в котором ионы передают свою кинетическую энергию растущей пленке и нагревают ее на атомном уровне. Ее значительное отличие от обычного нагревания состоит в том, что кинетическая энергия бомбардирующих ионов передается в очень маленькие области атомных размеров и сопровождается чрезвычайно быстрым (приблизительно 10^{14} К/с) охлаждением. Известно, что энергии, доставленные растущей пленке обычным нагреванием (T_s/T_m) или же бомбардировкой частицами (E_{bi}), не являются физически эквивалентными; здесь T_s – температура подложки, T_m – точка плавления материала пленки. Если распыление выполняется при низких давлениях, приблизительно 0,1 Па и ниже, можно производить плотные пленки с экстраординарными свойствами, соответствующие зоне T в структурной зональной модели Торнтон (рис. 9). Распыление при низком давлении сдвигает переходную зону T в область низких значений отношения T_s/T_m , что позволяет создавать плотные пленки, соответствующие зоне T , при низких температурах осаждения T_s .

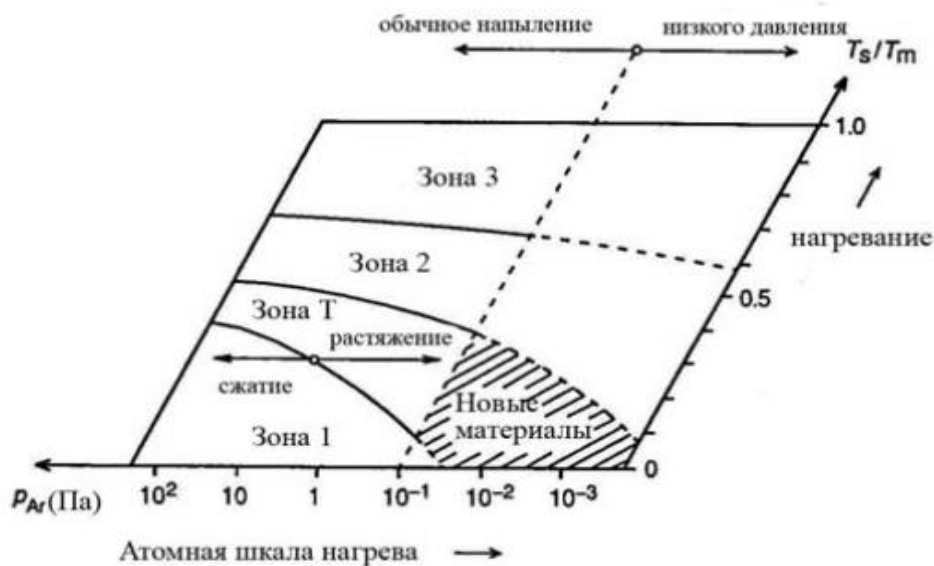


Рис. 9. Структурная зональная модель Торнтон

Энергия E_{bi} при формировании пленок оказывает значительное влияние на их структуру и на физические и функциональные свойства. Энергия

осаждаемых частиц при магнетронном распылении регулируется давлением рабочего газа в вакуумной камере и расстоянием до подложки, а также путем подачи отрицательного потенциала на подложку. При вакуумно-дуговом осаждении, а также в ионных методах путем изменения величины ускоряющего потенциала, подаваемого на подложку, возможно в широких пределах регулировать энергию осаждаемых ионов и тем самым управлять плотностью потока в процессе формирования покрытия. Так, в ионно-плазменных конденсатах, изменяя энергию осаждаемых частиц, участвующих в процессе формирования пленок, можно управлять структурой и субструктурой создаваемых покрытий.

Задание к практическому занятию 5.

Произвести поиск и анализ информации по теме «Современные методы нанесения нанопокровтий в вакууме».

Задание к практическому занятию 6.

Разработать технологическую операцию нанесения покрытия методом магнетронного напыления.

Интернет-ресурсы поиска научно-технической информации

Наименование ресурса	Адрес в интернете
Электронная библиотека Elibrary (требуется предварительная регистрация, бесплатная)	https://elibrary.ru
Библиотека книг и статей Genesis	http://gen.lib.rus.ec/
Академия Гугл	https://scholar.google.ru/
Система поиска научной-технической информации издательства Elsevier	https://www.sciencedirect.com/
Система поиска патентов Гугл	https://patents.google.com/
Поисковая система патентов Федерального института промышленной собственности	https://www1.fips.ru/elektronnye-servisy/
Система поиска европейских патентов	https://www1.fips.ru/elektronnye-servisy/ru-espace-net/index.php
Система поиска патентов Американского патентного ведомства	https://www.uspto.gov/patents-application-process/search-patents
Система поиска патентов СССР	http://patents.su/
Страница поиска диссертаций на сайте ВАК	https://vak.minobrnauki.gov.ru/adverts_list#tab=_tab:advert~
Страницы поиска диссертаций на сайтах вузов (на примере Массачусетского технологического института и ТулГУ)	https://dspace.mit.edu/ http://tsu.tula.ru/science/dissertation/
Российская электронная библиотека диссертаций	http://diss.rsl.ru/