

УДК 621.396.6; 539.538; 620.179.11

СИСТЕМА НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ПОТОКЕ ПРОДУКТОВ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

© 2014 С.Ю. Ганигин, А.Ю., Мурзин, О.Ю. Глазунова, П.К. Кондратенко, М.В. Ненашев, И.В. Нечаев

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 26.03.2014

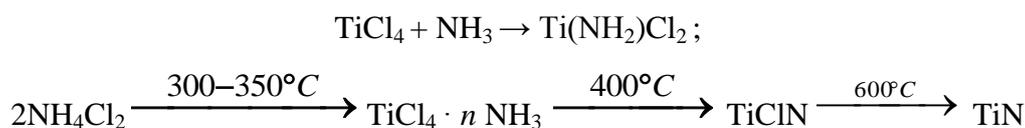
В работе представлены результаты разработки лабораторного стенда для исследования процессов синтеза нитридов путем осаждения из газовой фазы и нанесения покрытий на их основе. В разрабатываемой технологии используется безвакуумный метод синтеза твердых нитридов, который может стать альтернативой промышленным процессам получения покрытий нитрида титана осаждением из газовой фазы и СВС процессу.

Ключевые слова: нитрид титана, детонационный синтез, осаждение, газовая фаза

На сегодняшний день значительное место в технологии восстановления и поверхностного упрочнения получили методы нанесения покрытий напылением. Существуют несколько разновидностей этого процесса. В одном из методов напыление осуществляют газодинамическим потоком частиц материала покрытия размером (10-150) мкм. Во втором образовании покрытия происходит при пониженном давлении за счет конденсации атомов или ионов на поверхности изделия (детали). Нитриды переходных металлов IV группы характеризуются высокой тугоплавкостью, огнеупорностью химической стойкостью при повышенных температурах твердостью, а также определенными электрическими свойствами. Разработка простых и надежных

методов получения порошков таких соединений позволит расширить сферу их применения [1, 2].

В настоящее время основной промышленной технологией получения нитрида титана и покрытий на его основе является технология осаждения из газовой фазы в вакууме. В качестве газовой фазы для напыления была принята одна из «классических» пар, используемых в технологии химического парофазного осаждения (CVD): тетрахлорид титана и аммиак. Известно, что реакция между этими веществами протекает в несколько стадий с образованием промежуточных продуктов (аминохлоридов, нитрохлорида титана и др.). В общем виде взаимодействие тетрахлорида титана с аммиаком в газовой фазе идет по следующей схеме [3]:



Процессы, происходящие на подложке, схематично показаны на рис. 1.

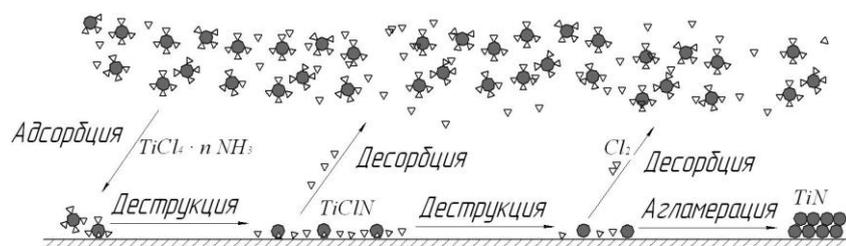


Рис. 1. Механизм химического осаждения нитрида титана на подложку

Первым этапом формирования покрытия из газовой фазы является адсорбция молекул будущего покрытия на поверхность подложки-

заготовки. В общем случае данный процесс может иметь обратимый характер (насыщение поверхности). После закрепления части молекул на

обрабатываемой поверхности, вследствие значительного разогрева материала в обрабатываемой зоне газообразными продуктами детонации, происходит деструкция брутто молекул с образованием конечного продукта. В рассматриваемом случае данный процесс носит многостадийный характер, образуются промежуточные соединения. Процесс образования слоя из новых молекул может быть разделен на стадию зародышеобразования и рост частиц. Подробно описание данных стадий на примере металлоорганических соединений дано в [1]. После напыления на поверхности подложки могут оставаться промежуточные продукты реакции: $TiNCl$ (соединение черного цвета с тетрагональной структурой); $TiCl_2$ (вещество фиолетового цвета); HCl (соляная кислота) и др.

Все стадии процесса протекают при высокой температуре. Для обеспечения условий синтеза нитрида можно использовать энергию детонации газовой смеси. При этом процесс образования новых соединений осуществляется в стволе детонационно-газовой установки. Схема

такой установки показана на рис. 2. Питающее устройство стандартной установки детонационного напыления не предназначено для приема в качестве «напыляемого материала» газообразных сред, поэтому было разработано специальное устройство – смеситель-подогреватель для подготовки и подачи газовой смеси в ствол. Один из вариантов смесителя-подогревателя представлен на рис. 3. Кожух закрепляется поверх трубки, так чтобы образовывалась внутренняя полость, которая сообщается с внутренним разрывным каналом трубки через два отверстия. Вокруг кожуха устанавливается обмотка индукционного нагрева, выполненная из полой медной трубки. В реакторе происходит смешивание ингредиентов, их нагрев и впрыск в канал ствола детонационной установки, где происходит дальнейший нагрев, необходимый для завершения реакции синтеза, и вместе с продуктами детонации частицы нитрида титана ускоряются к напыляемому образцу. Устройство реактора-смесителя, и его установка на стволе детонационной установки представлены на рис. 4.

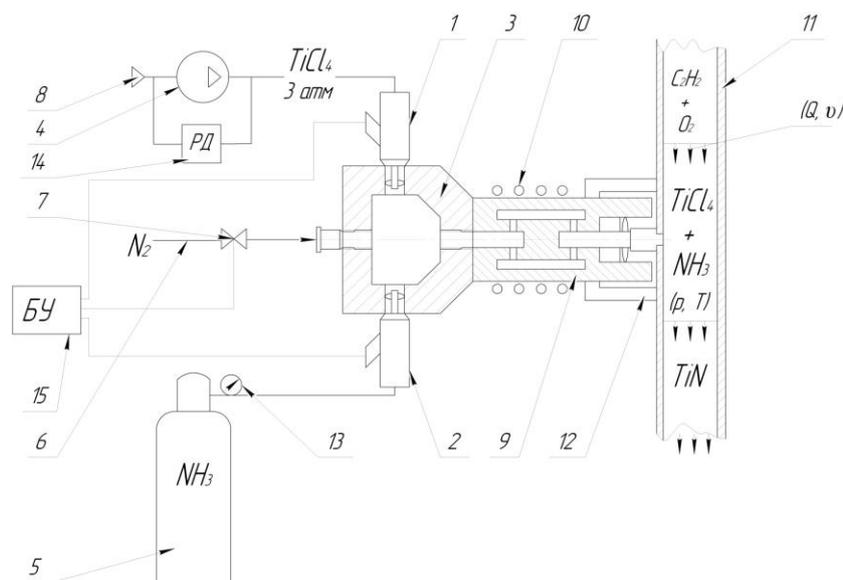


Рис. 2. Принципиальная схема газовой установки детонационного напыления из газовой и парогазовой фаз:

1 – инжектор жидкой фазы; 2 – инжектор газовой фазы; 3 – камера смешения; 4 – источник жидкой фазы; 5 – источник газовой фазы; 6 – линия подачи азота; 7 – быстродействующий клапан; 8 – нагнетательное устройство (насос); 9 – теплообменник; 10 – нагревательный элемент; 11 – ствол установки детонационного напыления; 12 – система крепления; 13 – редуктор; 14 – резервуар демпфирующий 15 – блок управления.

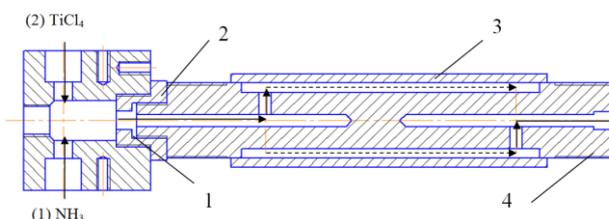
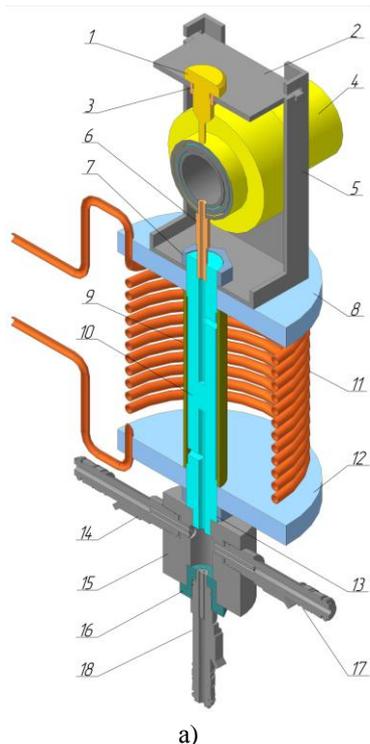


Рис. 3. Смеситель-подогреватель газовой фазы:
1 – смесительная камера; 2 – втулка; 3 – трубка; 4 – кожух



б)

Рис. 4. Схема реактора в разрезе и его внешний вид после закрепления на стволе детонационной установки:

1 – прижимной винт; 2 – планка; 3 – планочная гайка; 4 – ствол детонационной установки, 5 – крепление; 6 – приставка; 7, 13 – гайка; 8, 12 – текстолитовая шайба; 9 – гильза; 10 – нагревательный элемент; 11 – индуктор; 14, 17, 18 – форсунка, 15 – смеситель, 16 – вставка

Так как тетрахлортитан в нормальных условиях является жидкостью, то введения его в ствол выполняется распылением его аэрозоли с помощью форсунки, давление на которой создается насосом. Работа устройства разделяется на несколько фаз:

1. Заполнение системы инертным газом. Целью данного этапа является создание защитной

прослойки в стволе, предотвращающей (ограничивающей) взаимодействие кислорода детонирующей смеси с исходным тетрахлоридом титана, аммиаком и образующимися продуктами их взаимодействия. Газ подается в камеру смешивания компонентов. Исходное состояние системы показано рис. 5а, положение системы в конце фазы – на рис. 5б.

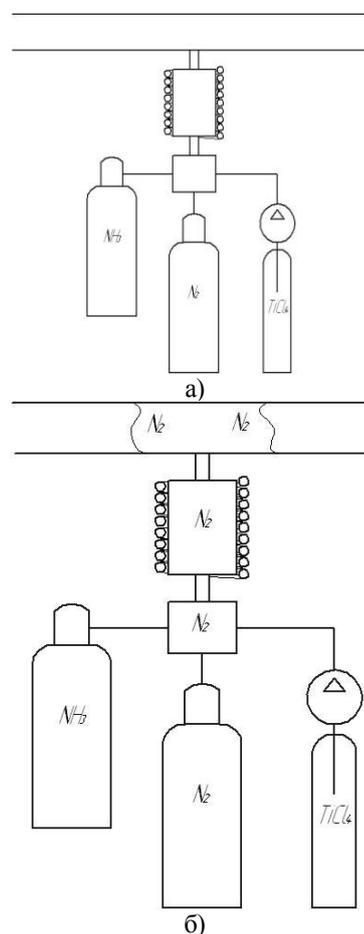


Рис. 5. Процесс заполнения (продувки) системы инертным газом

2. Фаза смешения и заполнение ствола реакционной смесью. В смесительной камере происходит фронтальная встреча двух потоков, их взаимное перемешивание и перемещение к выходу из смесительной камеры. Смешиваемые потоки располагаются соосно противоположно, что обеспечивает значительную степень взаимного проникновения при небольшом объеме камеры смешения. Далее смесь перемещается по внутреннему каналу в ствол детонационной установки. Перемещаясь в полости, смесь нагревается от индукционного нагревателя. После прохождения под кожухом смесь через второе отверстие попадает в выходную половину внутреннего разрывного канала трубки, который непосредственно сообщается с баллистическим стволом детонационной установки напыления. Этот процесс показан на рис. 6.

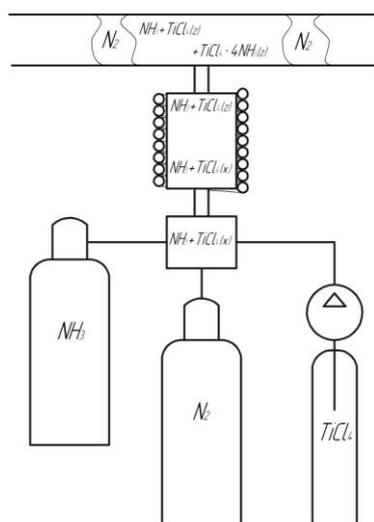


Рис. 6. Фаза смешения и заполнения ствола реакционной смесью

3. Заполнение казенной части ствола смесью горючего и окислителя. После формирования защитной прослойки инертного газа и заполнения реакционной смесью в ствол подаются горючие и окислитель, образующие детонационную смесь. Помимо стандартной метательной функции, детонация данной смеси является также источником тепла и давления, необходимых для протекания химических реакций между аммиаком и тетрахлоридом титана с образованием промежуточных и конечных продуктов. Данная и предыдущая стадии могут быть как разнесены по времени, так и выполняться одновременно. После окончания заполнения ствола производится детонация метательной смеси от искрового элемента (свеча зажигания). На конечной стадии процесса осуществляется продувка ствола инертным газом с целью удаления продуктов детонации.

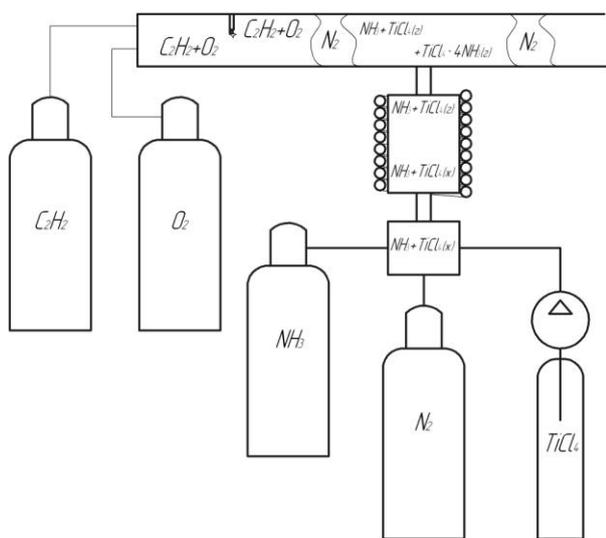


Рис. 7. Установка, заполненная детонационной и реакционной смесями

Анализ структуры покрытий проводился на электронном сканирующем микроскопе JOEL JED-2300 с приближением до $\times 10000$ и возможностью проводить элементный анализ. Фотографии полученных покрытий показаны на рис. 8.

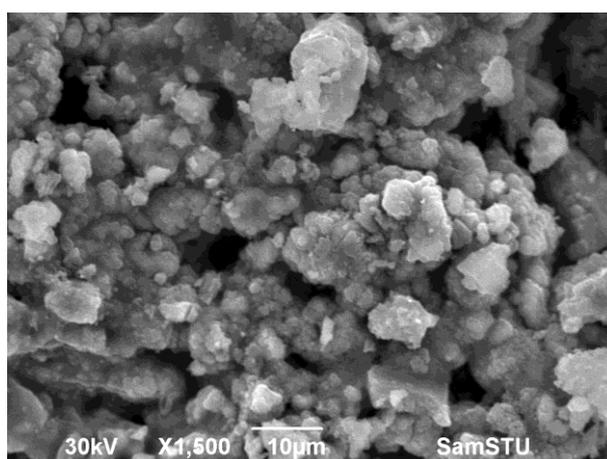
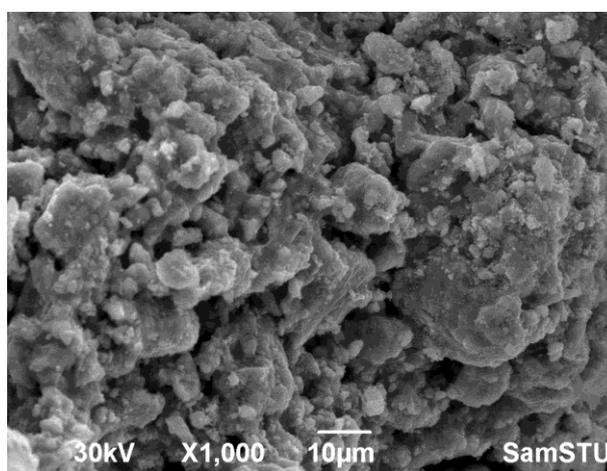
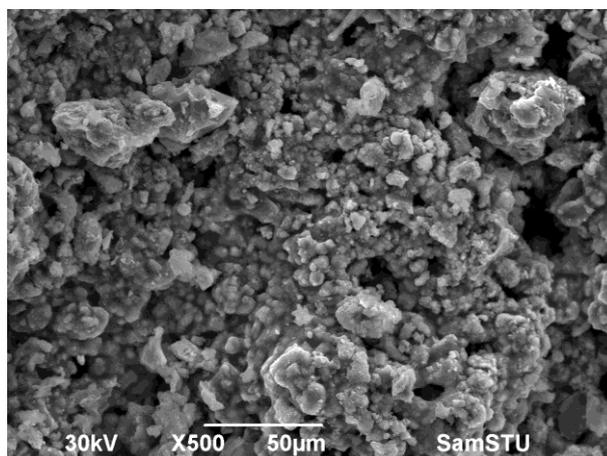


Рис. 8. Поверхность покрытия с различными увеличениями

На поверхности видно, что образовавшееся покрытие имеет плотную структуру, состоящую из кристаллов размером от 2 до 10 мкм. При большем увеличении ($\times 5000$) становится видна кубическая структура покрытия (рис. 9).

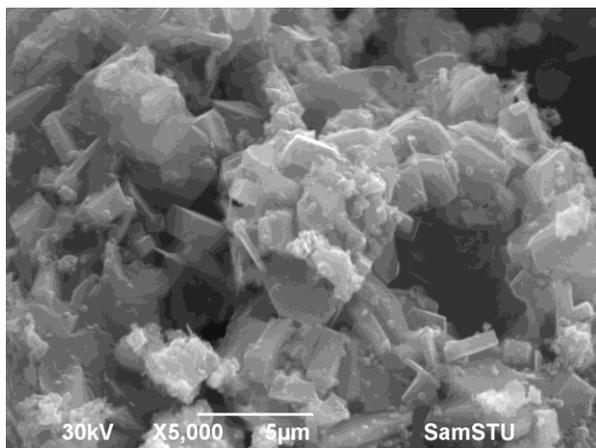


Рис. 9. Структура покрытия полученного при детонационном синтезе

Таблица 1. Элементный анализ покрытия

Химический элемент	Массовая доля	Атомная доля
N	19,28	38,91
O	5,01	8,85
Cl	8,90	13,23
Ti	65,92	38,89

Проведенный элементный анализ на электронно-сканирующем микроскопе (табл. 1) показал, что атомные доли титана и азота практически совпадают, что соответствует формуле нитрида титана – TiN.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, в рамках выполнения задания №2014/199 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Ненасhev, М.В.* Технология и свойства наноструктурированных детонационных покрытий / *М.В. Ненасhev, Д.А. Деморецкий, И.Д. Ибатуллин* и др. // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т.13, №1(2). С. 390-394.
2. *Ненасhev, М.В.* Синтез твердосплавных материалов в технологическом процессе детонационного напыления / *М.В. Ненасhev, С.Ю. Ганигин, И.Д. Ибатуллин, К.П. Якунин* // Известия Самарского научного центра РАН. 2013. Т.15, №4(2). С. 448-453
3. *Саврыгин, В.Г.* CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. – М.: Наука, 2000. 482 с.

SYSTEM OF DRAWING COATINGS BY DEPOSITION FROM THE GAS PHASE IN THE STREAM OF GAS DETONATION PRODUCTS

© 2014 S.Yu. Ganigin, A.Yu. Murzin, O.Yu. Glazunova, P.K. Kondratenko, M.V. Nenashev, I.V. Nechaev

Samara State Technical University

In work results of development the laboratory stand for research the processes of nitrides synthesis by deposition from a gas phase and drawing coatings on their basis are presented. In developed technology non-vacuum method of hard nitrides synthesis which can become alternative to industrial processes of receiving nitride coatings from titan deposition from a gas phase and SHS process is used.

Key words: *titan nitride, detonation synthesis, deposition, gas phase*

Sergey Ganigin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department "Technology of Solid Chemical Substances".

E-mail: grail@rambler.ru

Andrey Murzin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department "Technology of Solid Chemical Substances".

E-mail: ttxb@inbox.ru

Olga Glazunova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department "Technology of Solid Chemical Substances"

Maksim Nenashev, Doctor of Technical Sciences, Professor, Deputy Rector on Scientific Work. E-mail: max71@mail.ru

Ilya Nechaev, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department "Technology of Solid Chemical Substances"

Pavel Kondratenko, Post-graduate Student