



НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

И. В. Смирнов

Исследовано влияние режимов ионно-плазменной металлизации на концентрацию ионов титана, алюминия и меди в металлическом плазменном потоке. Предложены зависимости, позволяющие определить время, необходимое для достижения на поверхности частиц порошка заданной температуры и получения металлической пленки требуемой толщины.

Effect of conditions of ion-plasma metallization on concentration of ions of titanium, aluminium and copper in metallic plasma flow was studied. Suggested are the relationships allowing determination of time, required to attain the preset temperature on the powder particle surface and to produce a metallic film of a required thickness.

Ключевые слова: ионно-плазменная металлизация; концентрация ионов; время металлизации; керамические порошки; газотермические покрытия

Для получения современных композиционных материалов требуется создание широкой номенклатуры исходных порошков, зачастую небольшими партиями, что вызывает необходимость разработки гибких и универсальных процессов, обеспечивающих порошковым материалам требуемые свойства.

Одним из направлений решения данной задачи является использование технологий металлизации порошков способами вакуумной конденсации, которые позволяют осуществлять металлизацию практически всеми металлами и сплавами, легко изменять толщину покрытия, а также температуру в контактной зоне от 297 до 1000 К и выше.

В результате использования катодов из различных материалов и изменения состава среды в рабочем пространстве вакуумной установки можно создавать из простых компонентов многослойные, дискретные, градиентные и нанокристаллические покрытия [1].

В настоящее время для вакуумной металлизации порошков применяют способы электронно-лучевого, резистивного, магнетронного и ионно-плазменного нанесения покрытий [2–5]. Посредством электронно-лучевого осаждения в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па с целью повышения стойкости алмазного инструмента получают пленки металлов (молибдена, титана, ванадия и др.) на порошке из синтетических алмазов и кубического нитрида бора [2]. Способ резистивного испарения применяли в работе [3] для металлизации порошка графита медью.

Металлизация порошка указанными способами усложнена из-за характерного направления потока паров снизу вверх от испарителя, при этом частицы порошка в процессе металлизации находятся в свободно падающем состоянии.

Более рациональная схема расположения испарителя (мишени) и обрабатываемой поверхности может быть реализована с применением магнетронной распылительной системы.

Способом магнетронного распыления получены пленки никеля и олова толщиной 5... 10 мкм на частицах квазикристаллических порошков при получении массивных композиционных материалов с повышенными физико-механическими свойствами [5].

С точки зрения технологических и конструктивных возможностей наиболее эффективным для нанесения покрытий на порошки является способ ионно-плазменного напыления, позволяющий в широких пределах управлять параметрами процесса и свойствами конденсата за счет наличия высокоионизированной составляющей в продуктах эрозии катода и получать качественные покрытия из различных материалов с высокой адгезией покрытия с обрабатываемой поверхностью [6, 7].

Эффективность ионно-плазменного способа показана при нанесении металлических пленок алюминия и никеля на керамические порошки оксидов алюминия и циркония для газотермического напыления защитных покрытий [8]. Плазменные покрытия, полученные с использованием данных порошков, характеризовались высокой износостойкостью и прочностью сцепления с подложкой.

Порошки как объект металлизации, в отличие от массивных материалов, имеют ряд следующих технологических особенностей при нанесении покрытий:

во-первых, из-за сложности процесса теплопередачи в вакууме может происходить перегрев частиц порошка в результате выделения теплоты конденсации металла;

во-вторых, порошки, особенно мелкой фракции, склонны к слипанию, усиливающемуся в процессе осаждения парового потока, что требует применения специальных мер по устранению их агрегации;

в-третьих, развитая поверхность порошков является источником выделения адсорбируемой влаги

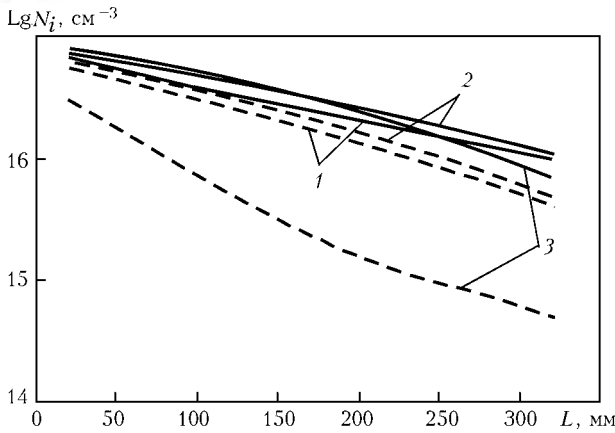


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов титана (штриховая линия) и алюминия (сплошная линия) от дистанции напыления при различных значениях тока дуги, А: 1 – 60; 2 – 100; 3 – 140; L – расстояние от катода до подложки

и газов, что влияет на процесс откачки и получение глубокого вакуума.

В этой связи при металлизации порошков особенно важным является правильное установление технологических режимов, поскольку качество сформированных пленок на частицах порошка в первую очередь будет зависеть от параметров металлического плазменного потока, температуры в контактной зоне и времени металлизации.

Цель работы заключалась в установлении оптимальных режимов и условий ионно-плазменного нанесения функциональных пленок на керамические порошки посредством определения параметров металлического плазменного потока и временных зависимостей процесса металлизации.

Исследованию параметров плазмы и установлению их взаимосвязи со свойствами покрытий посвящено большое количество публикаций, анализ которых приведен в работе [9].

Выбор режимов нанесения ионно-плазменных покрытий (ток горения дуги, потенциал смещения, расстояние от катода до поверхности подложки, давление в вакуумной камере) зависит от природы наносимого материала. При этом каждый материал имеет свои предельные значения тока. Нижняя граница характеризует минимальное значение тока дуги, при котором дуговой разряд будет самоподдерживающимся (пороговый ток). Увеличение тока выше максимального значения приводит к росту количества паровой и капельной фаз в продуктах эрозии материала катода, что отрицательно влияет на качество и состав покрытия.

В качестве испаряемых материалов использовали титан, алюминий, медь, имеющие различные значения порогового тока и природу испарения. Покрытия из данных металлов наносили на частицы порошков Al_2O_3 , ZrO_2 , WC, применяемых при получении жаропрочных и износостойких покрытий путем газотермического напыления, наплавки, спекания и т.п.

Металлизацию порошков осуществляли на установке ионно-плазменного напыления АНГА-1, оснащенной специальным устройством барабанного типа для перемешивания порошка [10]. Техноло-

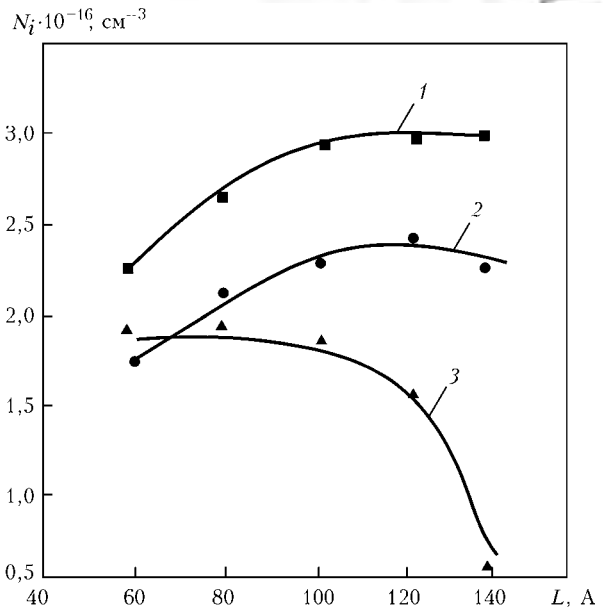


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов титана (1), меди (2) и алюминия (3) в металлической плазме соответствующих металлов от тока вакуумной дуги

гия, оборудование и процессы, происходящие при плакировании порошка данным способом, рассмотрены в работе [11].

Для определения таких параметров, как температура электронов, концентрация и температура ионов испаряемых металлов, использовали подходы, базирующиеся на обработке вольт-амперных характеристик одиночного зонда [12].

Режимы ионно-плазменной металлизации устанавливали исходя из максимальной концентрации ионов в потоке металлической плазмы. Значения концентраций ионов испаряемых металлов рассчитывали на основании вольт-амперных зондовых характеристик по формуле Бома:

$$N_i = \frac{2,5J_{io}}{qS\sqrt{2kT_i/M_i}}, \quad (1)$$

где J_{io} – ионный ток на зонд при плавающем потенциале плазмы; q – заряд частицы; S – площадь поверхности зонда; k – постоянная Больцмана; T_i – температура частицы; M_i – масса иона.

Графические зависимости концентраций ионов титана, меди и алюминия по оси плазменного потока от дистанции напыления и тока вакуумной дуги, рассчитанных согласно формуле (1), представлены на рис. 1 и 2.

Приведенные на рис. 1 графики свидетельствуют, что концентрация ионов титана находится в диапазоне $8 \cdot 10^{16} \dots 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, ионов алюминия – $7 \cdot 10^{16} \dots 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в зависимости от дистанции напыления. Согласно рис. 2, концентрация ионов титана достигает максимума при токе дуги 120... 140 А, а меди – начинает уменьшаться при увеличении тока дуги свыше 100... 110 А, для алюминия такая тенденция зафиксирована уже при 80... 90 А, отмечено также резкое падение содержания ионов при увеличении тока выше 120 А.

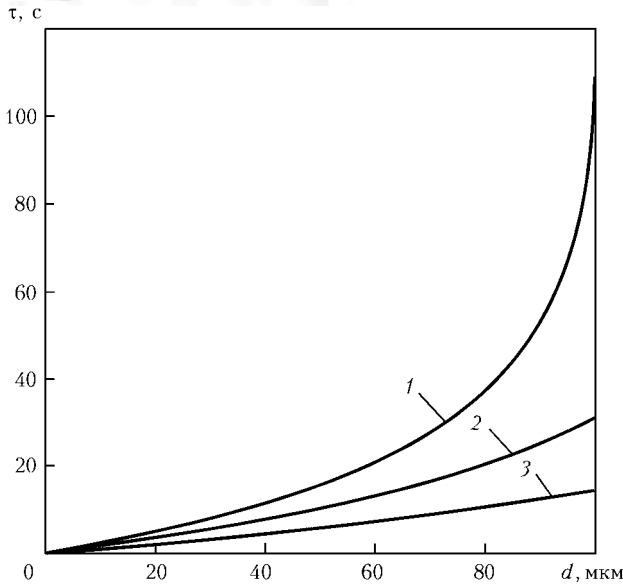


Рис. 3. Теоретические зависимости времени металлизации от диаметра частиц порошка оксида алюминия при достижении следующих значений температуры на поверхности частиц, °С: 1 – 300; 2 – 250; 3 – 200

Сложной и наиболее важной является оценка температуры частиц порошка в процессе металлизации. При нанесении покрытий в вакууме ионно-плазменным способом происходит существенно возрастающий разогрев поверхности подложки, что может вызывать нежелательные изменения в структуре и составе материала. При этом отмечено изменение температуры в широких пределах, что зависит от конструктивных элементов и режимов работы вакуумной установки.

В неподвижной вакуумированной массе порошков теплопередача осуществляется только посредством контактной теплопроводности частиц и излучения. При передаче тепла путем контактной теплопроводности все термическое сопротивление сосредоточено в месте контакта частиц. Теплопроводность определяется физическими характеристиками материала порошка, плотностью, геометрией засыпки и не зависит от размера частиц.

При теплообмене путем излучения слой порошка представляет собой систему тепловых экранов, количество которых зависит от радиуса и геометрии засыпки. Таким образом, вследствие низкой контактной теплопроводности и экранирующего действия при лучистом теплообмене, эффективная теплопроводность слоя оказывается на уровне $1 \cdot 10^{-2} \dots 1 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К).

Оценить в первом приближении температуру поверхности частиц порошка можно на основании уравнения теплового баланса, которое для сферической частицы порошка будет иметь следующий вид:

$$\frac{\pi d^2}{4} P_{уд} = cm \frac{dT_{пов}}{dT} + (T_{пов} - T_0)I(d), \quad (2)$$

где d, c, m – соответственно диаметр, теплоемкость и масса частицы порошка; $P_{уд}$ – удельная поглощаемая мощность; $T_{пов}$ – температура на поверхности частицы порошка.

$$I(d) = \int_0^2 \frac{2\pi x dx}{\lambda_1 \sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - x^2} - \frac{1}{\lambda_2} \left(\frac{d}{2} - \sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - x^2}\right)} = \frac{\pi \lambda_1 \lambda_2 d}{2\lambda_1 + \lambda_2} + \frac{\pi d \lambda_1^2 \lambda_2}{(2\lambda_1 + \lambda_2)^2} \ln\left(\frac{2\lambda_2}{\lambda_1}\right),$$

где λ_1, λ_2 – теплопроводность соответственно частицы порошка и окружающей среды; x – переменная интегрирования.

После соответствующих подстановок и преобразования уравнения (2) получим

$$\frac{dT_{пов}}{dt} = -\frac{6}{c\rho\pi d^3} T_{пов} I(d) + \frac{6}{c\rho\pi d^3} T_0 I(d) + \frac{3}{2c\rho d} P_{уд} \quad (3)$$

Решение уравнения (3) с учетом начального условия $T(0) = T_0$ будет иметь вид

$$T(t) = \left(T_0 + \frac{b}{a}\right) e^{at} - \frac{b}{a}, \quad (4)$$

где

$$a = -\frac{6\lambda_1\lambda_2}{c\rho h^2(2\lambda_2 + \lambda_1)} \left(1 + \frac{\lambda_1}{2\lambda_2 + \lambda_1} \ln\frac{2\lambda_2}{\lambda_1}\right);$$

$$b = -aT_0 + \frac{3}{2c\rho d} P_{уд}.$$

Таким образом, из уравнения (4) получаем время, необходимое для достижения заданной (допустимой) температуры частиц порошка выбранной фракции

$$t = \frac{1}{a} \ln\left(\frac{aT_{пов} + b}{aT_0 + b}\right). \quad (5)$$

Графические зависимости времени металлизации от диаметра частиц порошка оксида алюминия для заданных температур показаны на рис. 3.

На основании рис. 3 можно сделать вывод, что достижение уровня температуры, например 300 °С, на поверхности частиц порошка диаметром 60 мкм происходит за время примерно 20 с. В этом случае необходимо применение дополнительных мероприятий по стабилизации температуры порошка, заключающихся в его интенсивном перемешивании, периодическом выводе из зоны действия металлического плазменного потока или при циклическом проведении процесса металлизации.

Особенностью металлизации порошков является нанесение покрытия на значительную поверхность (10... 100 м² и больше в зависимости от количества порошка и его удельной поверхности), для чего требуется увеличение длительности процесса металлизации из-за испарения большого количества металла. В связи с этим процесс металлизации порошка целесообразно характеризовать эффективной скоростью $v_{эф}$ роста толщины оболочки на частицах. На основании данной скорости, определяемой экспериментально через скорость конденсации на плоских образцах-свидетелях, можно установить время,

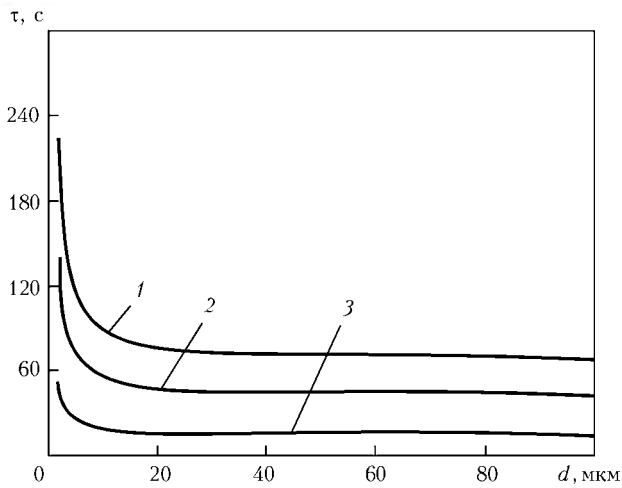


Рис. 4. Теоретические зависимости времени металлизации от диаметра частиц порошков оксидов алюминия (1) и циркония (2), а также карбида вольфрама (3)

необходимое для нанесения пленки требуемой толщины на частицах определенной фракции порошка:

$$\tau = \int_0^h \frac{dh}{v_{эф}} = \int_0^h \frac{M_{п} S_{ч}}{M_{ч} S_{п} v_{к}} dh, \quad (6)$$

где h — толщина пленки, наносимой на частицы порошка, мкм; $v_{к}$ — скорость конденсации металла пленки на плоскую поверхность, мкм/мин; $S_{п}$, $S_{ч}$ — площади соответственно слоя порошка и поверхности отдельной частицы, мм²; $M_{п}$, $M_{ч}$ — масса соответственно загружаемого порошка и отдельной частицы, г.

Принимая форму покрываемых частиц порошка сферической, после соответствующих подстановок и интегрирования уравнения (2) получим

$$\tau = \frac{M_{п}}{\rho S_{п} v_{к}} \left(\frac{R+h}{R} \right)^3, \quad (7)$$

где ρ , R — соответственно плотность и радиус частиц порошка.

Как видно из выражения (7), время металлизации для получения требуемой толщины пленки зависит как от массы загружаемого порошка и его фракции, так и от производительности испарителя и площади загрузочного (перемешивающего) устройства.

Графические зависимости времени металлизации от диаметра частиц порошка для различных материалов показаны на рис. 4.

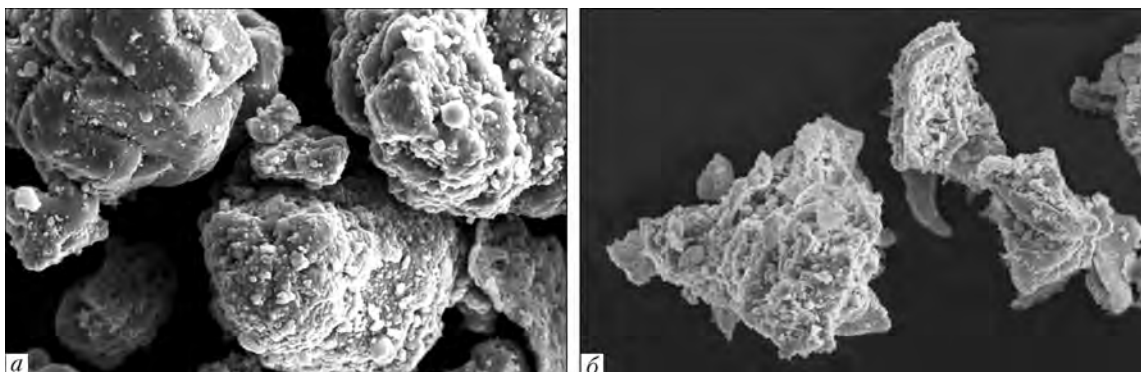


Рис. 5. Морфология частиц порошка Al_2O_3 (а), ZrO_2 (б), металлизированных титаном и алюминием, $\times 2500$

Химический состав и толщина металлических пленок H

№ спектра	O	Al	Ti	Zr	H, нм	
					Ti	Al
<i>Порошок оксида алюминия</i>						
1	41,72	47,04	11,23	–	162	177
2	37,52	48,31	14,17	–	197	165
3	23,85	55,61	20,54	–	266	577
4	22,23	58,54	19,23	–	251	633
<i>Порошок оксида циркония</i>						
1	37,12	16,77	3,25	42,86	41	289
2	44,10	0,14	4,86	50,90	70	30
3	29,95	2,33	5,99	61,74	72	51
4	34,82	3,21	2,20	59,76	29	69

Примечание. Во всех спектрах суммарное количество элементов составляло 100 %.

Из анализа рис. 4 можно сделать вывод о значительном влиянии диаметра частиц порошка на время металлизации. При уменьшении диаметра менее 10 мкм резко возрастает время металлизации и падает скорость конденсации, а при уменьшении радиуса менее 1 мкм время металлизации увеличивается до технологически неприемлемого значения. Поэтому при расчете времени металлизации необходимо учитывать массу и размер частиц порошка. Например, время металлизации частиц диаметром 20... 100 мкм для достижения толщины пленки 1 мкм не должно превышать 60... 80 мин при массе 300 г. Полученные зависимости времени металлизации от толщины пленки H хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными в таблице.

Таким образом, максимальное количество порошка заданной дисперсности, загружаемого в устройство, связано с размерами перемешивающего устройства и мощностью испарителя. Для увеличения производительности установки целесообразно рационально повышать количество металла, испаряющегося в единицу времени. Однако это также имеет ограничения из-за возникновения капельной фазы в продуктах эрозии катода и повышения температуры частиц порошка.

Для оценки влияния технологических режимов ионно-плазменной металлизации на состав, равномерность и толщину нанесенных металлических

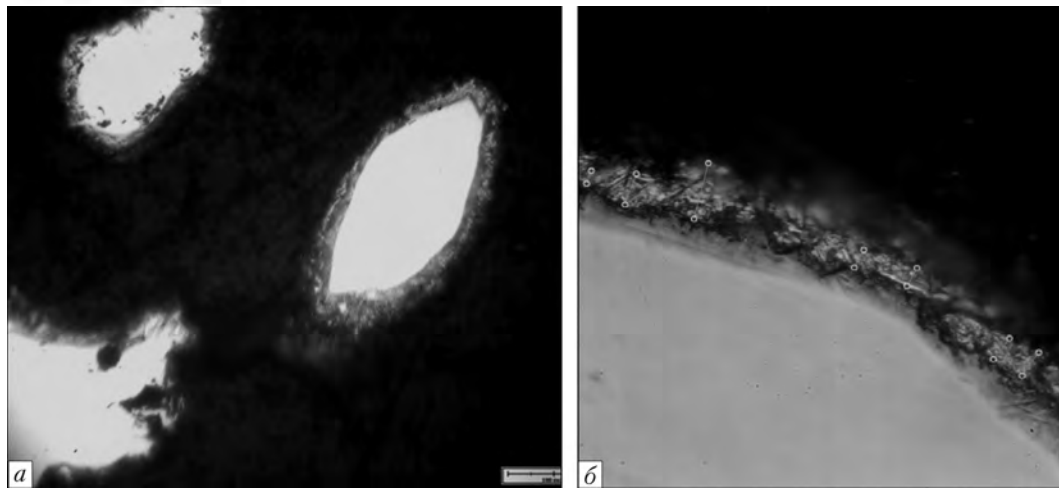


Рис. 6. Металлография металлизированных частиц карбида вольфрама (а) и медной оболочки на их поверхности (б): а — $\times 500$; б — $\times 1000$

пленок на керамические порошки проводили металлографический и электронно-растровый микроанализы морфологии поверхности и структуры пленок, результаты которых представлены на рис. 5, 6.

Металлографический анализ металлизированных порошков показал, что осаждаемые пленки характеризуются целостностью, ступенчатым рельефом и равномерностью распределения на поверхности частиц порошка. Данные спектроскопии, приведенные в таблице, свидетельствуют о высокой чистоте металлургических конденсатов.

Из рис. 6 следует, что получено достаточно равномерное осаждение медной пленки на поверхности частиц карбида вольфрама диаметром 150...200 мкм. Толщина пленки в данном случае составила 4...6 мкм за время металлизации 20 мин, что хорошо согласуется с расчетными данными.

Анализируя внешний вид металлизированных частиц и микроструктуру полученных пленок, необходимо отметить характер их развития. В первый момент формируются точечные образования в виде островков на зародышевых центрах, которыми служат приповерхностные дефекты частиц. Затем, увеличиваясь в диаметре, точечные образования сливаются и образуют в конечном итоге на поверхности частицы сплошную оболочку при общем содержании металла в порошковой массе на уровне 3...5 мас. %. Качество оболочки определяется режимными параметрами металлизации, степенью дисперсности, массой порошка и комплексом физико-химических свойств отдельных частиц.

Выводы

1. Определены концентрации ионов титана, алюминия и меди в металлическом плазменном потоке, варьированием которых можно регулировать процесс конденсации металлических пленок на керамических порошках. Предельные значения тока дугового разряда обеспечивают максимальную концентрацию ионов и формирование равномерной оболочки на частицах порошка.

2. Предложены математические модели, позволяющие определить время достижения на поверхности частиц порошка заданной температуры, а так-

же длительность металлизации для получения пленки требуемой толщины, что позволяет корректировать технологический режим ионно-плазменной металлизации в зависимости от массы загружаемого порошка, его фракции и производительности испарителя.

1. *О формировании микро-, нанослойных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения* // Ю. В. Кунченко, В. В. Кунченко, Г. Н. Карتماзов, И. М. Неклюдов // Физическая инженерия поверхности. — 2004. — 2, № 1. — С. 102–108.
2. *Найдич Ю. В., Колениченко Г. А., Костюк Б. Д.* Металлизация порошков распылением металла с помощью электронно-лучевого нагрева // Порошк. металлургия. — 1973. — № 9. — С. 91–94.
3. *Фришберг И. В., Пастухов В. П., Баранова Н. Л.* Покрытия, нанесенные на порошки графита при термической металлизации // Там же. — 1981. — № 6. — С. 1–5.
4. *Металлизация порошков* / С. С. Алимов, В. В. Бобков, Д. Л. Рябчиков, Р. И. Старовойтов // Материалы междунар. конф. «Физика плазмы и плазменные технологии» (Минск, 15–19 сент., 1997 г.). — Минск, 1997. — Т. 4. — С. 724–727.
5. *Безверхий Е. Д., Бряско А. М., Федотов А. А.* Нанесение металлических покрытий на порошки методом магнетронного напыления // Научная сессия МИФИ-2010: Сб. науч. тр. — М.: МИФИ, 2010. — Т. 3: Фундаментальные проблемы науки. — С. 36–38.
6. *Мрочек Ж. А., Эйзнер Б. А., Марков Г. В.* Основы технологии формирования многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий. — Минск: Наука и техника, 1991. — 93 с.
7. *Шаронов Е. А., Ванновский В. В., Алексеев С. В.* Вакуумно-дуговое напыление меди на порошок керамики $\text{SiO}_2\text{-FeO}_n$ // Тр. 6-й междунар. конф. «Пленки и покрытия-2001» (Санкт-Петербург, 3–5 апр. 2001 г.). — СПб: СПбГТУ, 2001. — С. 146–149.
8. *Применение композитных порошков типа керамика–алюминий–никель для получения покрытий* // Н. Н. Новиков, С. Р. Пустотина, Б. М. Соловьев и др. // Порошк. металлургия. — 1979. — № 11. — С. 24–28.
9. *Хороших В. М.* Стационарная вакуумная дуга в технологических системах для обработки поверхностей // Физическая инженерия поверхности. — 2003. — 1, № 1. — С. 19–26.
10. *Пат. 41184 Україна*, МПК В22F1/00. Пристрій для нанесення покриттів на порошок / В. І. Копилов, А. Н. Степанчук, І. В. Смирнов та ін. — Опубл. 12.05.2009; Бюл. № 9.
11. *Копилов В. І., Смирнов І. В., Селівєрстов І. А.* Процеси іонно-плазмового плакування порошків для газотермічних покриттів // Наукові вісті НТУУ «КПІ». — 2009. — № 3. — С. 11–20.
12. *Об измерении температуры ионов плазмы зондовым методом* / В. Я. Черняк, Ю. А. Чабан, В. П. Платонов и др. — Київ, 1989. — 40 с.

НТУУ «Киевский политехнический институт», Киев

Поступила 08.02.2011