

PACS numbers: 68.35.Ct, 68.35.Gy, 68.35.Np, 68.55.Jk, 68.60.Bs, 81.15.Rs, 81.65.-b

Технология получения и свойства покрытий на композиционных материалах

А. Д. Стадник, Г. В. Кирик, А. М. Черноус

*Сумский государственный педагогический университет им. А. С. Макаренко,
ул. Роменская, 87,
40002 Сумы-24, Украина*

Рассмотрены возможности получения одно- и многослойных металлических покрытий на полимерных композиционных материалах с использованием плазменной технологии. Получено более высокое значение адгезионной связи системы покрытие–подложка по сравнению с термическим, электронным, магнетронным методами нанесения покрытий. Исследованы особенности структуры и состава покрытий. Выявлены наличие некоторой доли капельной фракции в процессе образования покрытий и наличие в покрытии элементов, не относящихся к материалу плазмообразующих проводников.

Розглянуто можливості одержання одно- і багат шарових металевих покриттів на полімерних композиційних матеріалах з використанням плазмової технології. Отримано більш високе значення адгезійного зв'язку системи покриття–підкладка порівняно з термічними, електронними, магнетронним методами нанесення покриттів. Досліджено особливості структури і складу покриттів. Виявлено наявність певної частки краплинної фракції в процесі утворення покриттів, наявність у покритті елементів, що не відносяться до матеріалу плазмотворних провідників.

Capabilities of fabrication of one- and multilayered metallic coatings on polymer-based composite materials with use of kinetic-plasma technology are considered. Higher value of adhesion bonds of coating–substrate system is obtained in comparison with thermal, electronic, magnetron methods of platings. Features of structure and composition of coatings are investigated. Presence of some share of drop fraction is revealed during formation of coatings, and in a coating, there are elements, which are not concerning to a material of plasma-forming conductors.

Ключевые слова: плазма, адгезия, композиционные материалы, структура.

(Получено 5 апреля 2005 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлические покрытия на диэлектрических подложках используются в производстве печатных плат, радиопоглощающих экранов, декоративных и других целях [1, 2]. Однако сложной остается проблема создания прочного адгезионного соединения на границе двух фаз. В связи с этим поиск новых технологий нанесения покрытий актуален. Нанесение покрытий в вакууме методом термического испарения, электронным или магнетронным распылением не обеспечивает достаточной адгезионной связи, несмотря на использование различных методов обработки поверхности подложки. Особую трудность представляют нанесения покрытий на полимерные композиционные материалы (ПКМ). Это обусловлено различиями структуры, температурных интервалов эксплуатации полимерных материалов. Практически не исследован метод нанесения покрытий на композиционные полимерные материалы с использованием электрического взрыва проводников [1–5]. Большинство функциональных групп на поверхности ПКМ находятся в заблокированном состоянии. Известные теории адгезии — электрическая, диффузионная, молекулярная и другие — только качественно объясняют зависимость адгезии от диэлектрической проницаемости ПКМ, степени шероховатости поверхности [6]. Различные ПКМ со специальными металлическими покрытиями используются в качестве радиопоглощающих, причем величина адгезии имеет решающую роль для их более широкого применения [7, 8]. При получении наноструктурных материалов [9], перспективы использования которых будут иметь революционный характер, немаловажную роль может приобрести и электроимпульсный способ получения нанопорошков. Отметим также, что ряд авторов на основе многочисленных экспериментальных исследований по электровзрыву проводников считают возможной трансмутацию элементов. На наш взгляд, этот аспект технологии применения электровзрыва проводников остается открытым. Что же касается получения покрытий на диэлектрических и металлических материалах, то эта проблема требует решения для практических потребностей.

В связи с этим поставлена задача поиска эффективных методов металлизации ПКМ.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для нанесения покрытий металлов на ПКМ использовали термическое испарение в вакууме, электронное и магнетронное нанесение. Использована также относительно новая технология получения покрытий металлов и сплавов методом электрического взрыва про-

водников. Для проведения электровзрыва проводников использовали установку типа МИУ-152. Разряд осуществляли в специальной металлической камере цилиндрической формы диаметром 150 и высотой 200 мм. Камера снабжена устройством для крепления проводников и патрубком для вакуумирования или напуска инертного газа. Параметры разряда фиксировали осциллографом. За время $\sim 10^{-3}$ с значительная часть энергии установки шла на разрушение проводника.

При пропускании импульса тока через проводники в нем выделяется тепло, что сопровождается нарушением металлической проводимости, генерацией электромагнитных и ударных волн. На начальной стадии прохождения тока через проводник он плавится, нагревается, испаряется. На стадии взрыва проводник расширяется в несколько раз, а электросопротивление возрастает на несколько порядков. В некоторых случаях проводник может дробиться на частицы с размером порядка десятков нанометров. Значительная часть материала проводника разбрызгивается в виде капель жидкого металла. Из этого следует, что существуют предпосылки исследования возможности получения металлических покрытий на композитах электровзрывным методом.

При замыкании батареи конденсаторов на проводник может происходить периодический слабо затухающий разряд, описываемый уравнением

$$L \frac{d^2 I}{dt^2} + R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C_0} = 0.$$

В зависимости от характеристик контура, толщины и свойств проводника можно получить различные условия нагрева, испарения, плазмообразования.

Очевидно, регулируя величину энергии конденсаторов и условия разряда, можно изменять долю капельной фракции, адгезионные и другие свойства покрытий на полимерных материалах. При получении покрытий в серии опытов использовали специальное сопло для придания потоку направленного движения на исследуемые образцы. Электровзрывным методом получены покрытия из меди, никеля и других элементов на различных подложках.

Полимерные подложки из пентапласта (ПТП), поликапроамида (ПКА), фторопласта (2-Ф), поли-4-метилпентена-1 (ПЧМП1), полиэтилена (ПЭ) готовили методом горячего прессования при кристаллизации из расплава. При получении ПКМ использовали металлические и неметаллические наполнители. Часть подложек кристаллизовалась во вращающемся магнитном поле индукцией 0,12 Тл. Предполагали, что различия в структуре и свойствах подложек, в частности диэлектрическая проницаемость, окажут влияние на адгезию.

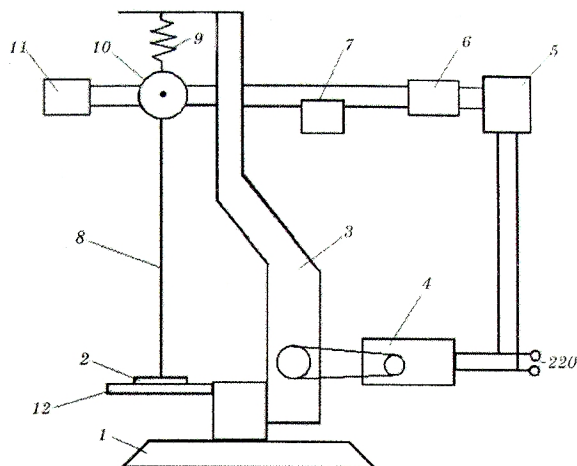


Рис. 1. Схема установки для измерения адгезии пленок и покрытий: 1 — корпус; 2 — образец; 3 — подвижная штанга; 4 — электродвигатель типа РД-09; 5 — трансформатор; 6 — стабилизатор напряжения; 7 — магазин сопротивлений; 8 — трос; 9 — пружина; 10 — датчик; 11 — самописец; 12 — предметный столик.

На рис. 1 показана схема установки для исследования адгезии пленок к полимерным материалам. Образцы для исследования адгезии готовили путем приклеивания цилиндрических деталей к поверхности полимерных материалов с нанесенным покрытием. Затем эти цилиндрики отрывали в автоматическом режиме при постоянной скорости нагружения. Показания величины усилия отрыва фиксировались на ленте самопишущего прибора типа КСП-4, шкала которого предварительно проградуирована. В используемом методе деформация осуществлялась с постоянной скоростью в направлении, перпендикулярном плоскости покрытия.

Отжиг образцов с металлическими покрытиями осуществляли на воздухе в течение различного времени при скорости охлаждения от температуры выдержки 2 К/мин. Исследовали также структуру электровзрывных покрытий при помощи растрового электронного микроскопа, а также элементный состав.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что для металлов и полимеров прочность зависит от температуры и времени до разрушения в соответствии с извест-

ным уравнением Журкова:

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{K_B T}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0},$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с; U_0 — энергия активации разрыва межатомных связей; K_B — постоянная Больцмана; γ — параметр, связанный с активационным объемом разрыва связей. Из этого уравнения следует, что величина адгезионной прочности при постоянном значении долговечности должна уменьшиться пропорционально температуре. Одной из задач, стоящей перед нами, была качественная проверка данного теоретического предположения. Кроме того, исследовали влияние отжига образцов адгезионной пары на величину адгезии.

Результаты исследования зависимости адгезии от температуры испытаний, температуры предварительного отжига, типа полимерного композиционного материала, типа покрытия, способов очистки поверхности и способов нанесения покрытий показаны ниже (рис. 2, 3 и табл. 1, 2).

Таким образом, отжиг по-разному влияет на адгезионную прочность покрытий Al. Установлено, что отжиг полимера при температурах $0,7-0,8T_{пл}$ приводит к росту величины адгезионной прочности. Для полиэтилена, отожженного при 350 К, адгезионная прочность равна $158 \cdot 10^4$ Н/м², для пентапласта, отожженного при 430 К, — $180 \cdot 10^4$ Н/м², для поликапроамида, отожженного при 470 К, — $190 \cdot 10^4$ Н/м². Отметим, что величина адгезии зависит и

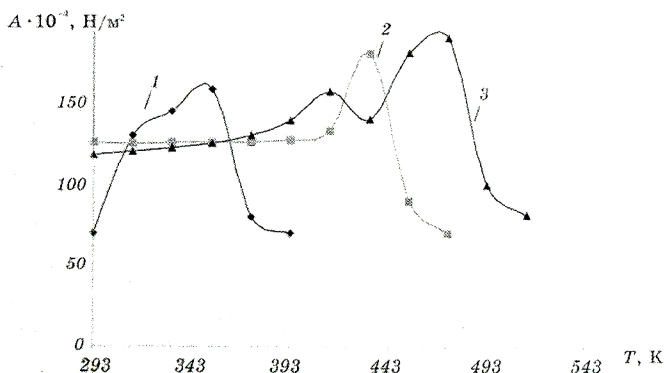


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности пленки Al (1000 Е), полученной магнетронным методом на различных полимерных подложках, от температуры отжига: 1 — ПЭ; 2 — ПТП; 3 — ПКА.

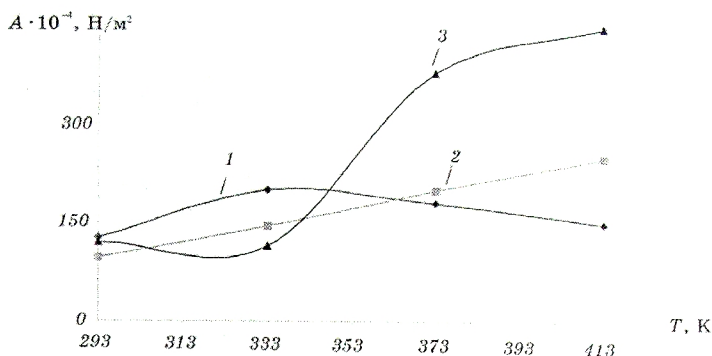


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности пленки Cu (1000 Е), полученной магнетронным методом на различных полимерных подложках, от температуры испытания: 1 — ПТП; 2 — ПТП + 25% по массе Со; 3 — ПТП + графит (25% по массе).

от способа обработки поверхности полимера типа ПКМ.

Перейдем к обсуждению результатов. Для исследований зависимости адгезии от температуры предварительного отжига характерно наличие экстремума. Повышение температуры облегчает достижение максимального адгезионного контакта. Кроме того, возможно появление у полимерной подложки функциональных групп, обеспечивающих дополнительную связь с металлическим покрытием. Можно попытаться сравнить аналогичные зависимости адгезионной прочности системы металл-полимер для случая массивных металлов. Например, для системы полиэтилен-сталь подложки на 130–180 К выше температуры плавления полиэтилена [6]. В отличие от этого наши исследования показали, что адгезионная прочность системы полимер-пленка металла различна для разных температур отжига. Максимальное значение адгезии

ТАБЛИЦА 1. Адгезия пленок Al толщиной 800 Е, нанесенных магнетронным распылением на полимеры после отжига при 393 К на протяжении 1 ч.

Полимер	Адгезионная прочность, 10^{-4} Н/м ²			
	1	2	3	Среднее
Полиэтилен	60	83	67	70
Поликапроамид	135	132	111	126
Пентапласт	127	113	114	118

ТАБЛИЦА 2. Зависимость адгезии медного покрытия толщиной 500 Е, нанесенного на ПКМ магнетронным распылением.

Тип ПКМ	Адгезионная прочность, 10^{-4} Н/м ²
Пентапласт + графит (25% по массе)	115
Пентапласт + феррит бария (25% по массе)	95
Пентапласт + кварц (25% по массе)	31
Пентапласт + железо (25% по массе)	25
Пентапласт + титан (25% по массе)	34
Поли-4-метилпентен-1 + кобальт (25% по массе)	89
Поли-4-метилпентен-1 + графит (25% по массе)	105
Поли-4-метилпентен-1 + барий (25% по массе)	62
Поли-4-метилпентен-1 + кварц (25% по массе)	88
Поли-4-метилпентен-1 + железо (25% по массе)	39
Поли-4-метилпентен-1 + титан (25% по массе)	58

достигается при температурах отжига, не превышающих температуру плавления полимерной матрицы. Для полиэтилена она составляет 350 К, для пентапласта — 480 К, для поликапроамида — 468 К.

Можно предполагать, что существует несколько причин наличия такой зависимости. На первых стадиях нагрева (отжига) на поверхности полимеров увеличивается число кислородсодержащих групп. По-видимому, они обеспечивают между металлом и полимером диполь-дипольное взаимодействие. Известен факт резкого влияния степени окисления полимера на его адгезию. Наряду с этим допускается образование химических связей окислов пленки металла и полимера. При относительно высоких температурах возможны отрыв атомов фтора из молекулы фторопласта-2М и образование ковалентных связей Me-S, Me-O-S.

Таким образом, экстремальная зависимость адгезионной прочности системы полимер-металлическая пленка связана с несколькими одновременно протекающими процессами: релаксацией напряжений, увеличением площади фактического контакта, окислением полимера и пленки, образованием химических связей, а также поверхностной термодеструкцией полимера, протекание которой ухудшает адгезию [11].

Использование на полимере подслоя из хрома с последующим нанесением медной или алюминиевой пленки оказывает влияние на величину адгезии. Это может быть обусловлено меньшей скоростью каталитической деструкции полимера. В большинстве

опытов адгезия пленок Cu, Al с подслоем из Cr выше, чем без него.

По-видимому, величина адгезии металлических пленок к полимерным материалам зависит и от концентрации наполнителей в них, что требует дополнительных исследований в будущем.

Не удалось выявить существенного различия в адгезионной прочности образцов, сформированных в магнитном поле и без него. Хотя ожидалось, что в магнитно-обработанных образцах адгезия будет выше за счет возникновения на их поверхности электрических зарядов и перехода в электретное состояние.

В покрытиях, полученных электровзрывным методом, адгезия в несколько раз выше, чем в случае термического, электронного или магнетронного методов нанесения, что обусловлено другими условиями их формирования и, особенно, наличием капельной фракции металла. Последнее подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями (рис. 4).

Ниже приведены данные по электровзрывным покрытиям, которые наносили на полимеры и ПКМ, сформированные во вращающемся магнитном поле. Последнее приводило к образованию слоистой структуры сильномагнитных наполнителей в полимерной матрице.

Наличие в покрытии материала подложки свидетельствует о возможности протекания процессов массопереноса в поверхностном слое подложки под воздействием высокой температуры и ударных волн.

Рентгеноструктурные исследования электровзрывных покрытий и ПКМ после их нанесения свидетельствуют об образовании кристаллических покрытий металлов, а также некоторых изменениях параметров кристаллической решетки поверхностных слоев полимеров. Это особенно заметно в случае использования подложки из фторопласта-2. По-видимому, это обусловлено по-

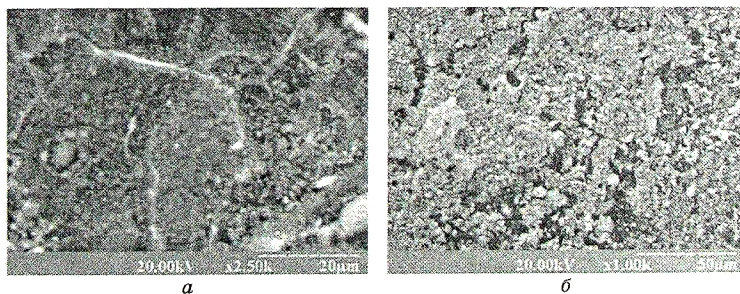


Рис. 4. Структура электровзрывного покрытия (Cu) на Ф-2М: а — фрагмент с кратером; б — фрагмент с пористостью.

лиморфным превращением в полимерной матрице под действием теплового поля и ударной волны.

Покрyтия, полученные электровзрывным методом, характеризуются повышенным значением адгезии (до $300 \cdot 10^4$ Н/м²), что обусловлено действием нескольких факторов. По-видимому, плазменный поток очищает поверхность полимера. Можно предположить, что значительную роль на свойства подложки оказывают потоки электронов при автоэлектронной эмиссии как с поверхности проводника, так и с поверхности образующихся при взрыве капель. Известно, что зависимость автоэмиссионного тока может быть выражена формулой Фаулера–Нордгейма [10]

$$j = A \frac{E^2}{\chi_0} \exp \left[-B \frac{\chi_0^{3/2}}{E} f(y) \right],$$

где A, B — постоянные; χ_0 — работа выхода электрона при $E = 0$; $f(y)$ — функция Нордгейма.

Отметим, что $y = \Delta\chi_0/\chi_0$ характеризует относительное снижение величины работы выхода под действием электрического поля. При разрушении проводника током на фрагменты величина напряженности поля между отдельными его фрагментами может достигать 10^9 В/м и более. Оценки показывают, что для таких полей рост напряженности в два раза приведет к увеличению автоэмиссионного тока в 10^6 раз. Такие электронные потоки очищают подложку и модифицируют свойства.

Кроме того, при электровзрыве образуется определенная доля капальной фракции. Действие последней сопровождается образованием развитой поверхности с выраженными углублениями в виде кратеров. В покрытиях обнаружено значительное содержа-

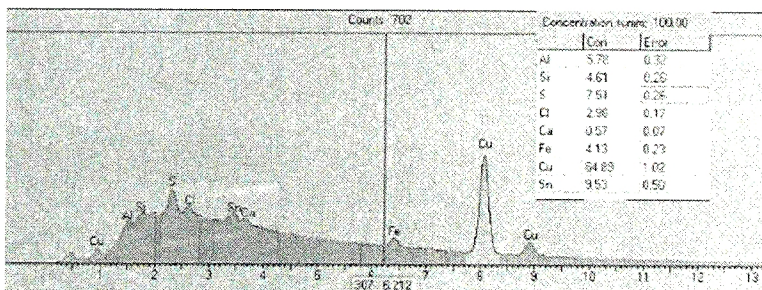


Рис. 5. Рентгеновский энергодисперсионный спектр покрытия на Ф-2М, нанесенного электровзрывом медного проводника, и концентрация элементов в покрытии.

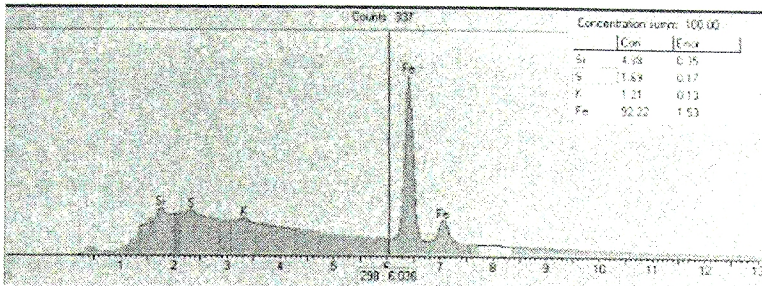


Рис. 6. Рентгеновский энергодисперсионный спектр покрытия на композите Ф-2М + 100% по массе Fe, нанесенном электровзрывом медного проводника, и концентрация элементов в покрытии.

ние примесных элементов, которые относятся к элементам материала камеры, электродов.

При достаточно больших толщинах покрытие не отслаивается, как в случае магнетронных и других покрытий. Это позволяет использовать электровзрывной метод для формирования слоистых ПКМ на основе различных полимеров. Исследование специального сопла на взрывающемся проводнике обеспечивает более однородное покрытие.

4. ВЫВОДЫ

1. Величина адгезии покрытий зависит от типа контактирующих материалов, условий их нанесения и возрастает при следующих методах нанесения: термическое напыление, магнетронное напыление, электровзрывное нанесение.
2. Отжиг адгезионного соединения полимер-металлическая пленка при температурах, меньших температуры плавления, полимера приводит к росту адгезии, а при более высоких — уменьшению. Испытания при повышенных температурах дают более низкие значения адгезионной прочности, что качественно согласуется с уравнением Журкова.
3. Полимерные композиционные материалы после воздействия вращающимся магнитным полем характеризуются наличием адгезии с металлическими пленками того же порядка, что и ненаполненные полимеры, что обусловлено общностью механизмов их разрушения.
4. Электровзрывная технология нанесения покрытий на композиционные материалы характеризуется наиболее высокой адгезией и наличием примесных элементов в материале покрытия, что

может быть обусловлено технологическими условиями.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Кортходжия, *Письма в ЖТФ*, **29**, вып. 19: 13 (2003).
2. Г. В. Иваненков, С. А. Пикуз, Т. А. Шелковенко и др., *Обзор литературы по моделированию процессов электрического взрыва тонких металлических проволок* (Препринт/РАН. ФИАН) (Москва: 2004), ч. 1.
3. В. А. Бурцев, И. В. Калинин, А. В. Лучинский, *Электрический взрыв проводников и его применение в электрических установках* (Москва: Энергоиздат: 1990).
4. Ю. Э. Адамьян, В. М. Василевский, С. Н. Колгатин и др., *ЖТФ*, **69**, вып. 5: 121 (1999).
5. И. А. Савченко, В. Б. Епремян, Н. А. Хахин, Е. Л. Стрижаков, *Устройство для нанесения покрытий электрическим взрывом* (Описание изобретения к патенту Российской Федерации, № 2 026417) (Москва: 1995).
6. В. Е. Басин, *Адгезионная прочность* (Москва: Химия: 1981).
7. А. Н. Лагарьков, М. А. Погосян, *Вестник РАН*, **73**, № 9: 848 (2003).
8. Г. В. Кирик, О. Д. Стадник, *Способ одержання електромагнітних екранів: Патент України № 61216 А (Бюлетень № 11)* (Київ: 2003).
9. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2001), т. 1.
10. Л. Р. Добрецов, М. В. Гомоюнова, *Эмиссионная электроника* (Москва: Наука: 1966).
11. A. N. Chornous, G. V. Kirik, I. E. Protsenko, and A. D. Stadnik, *Functional Mater.*, **12**, No. 1 (2005).