

УДК 677.027.16

**ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ЗАКРІПЛЕННЯ МЕТАЛІЧНОГО ПОКРИТТЯ НА  
ПОВЕРХНІ ТЕКСТИЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ ПРИ ВАКУУМНОМУ ІОННО-  
ПЛАЗМОВОМУ СПОСОБІ НАПИЛЮВАННЯ**

М.В. ІВАСЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

*В статті розглянуто процеси утворення металічної плівки на поверхні текстильного матеріалу при вакуумному іонно-плазмовому способі напилювання. Встановлено закономірності та механізми осадження частинок металу на текстильній підкладці*

Зміна властивостей текстильних матеріалів, на які нанесено металічне покриття, невід'ємно пов'язано з фізико-механічними процесами, що відбуваються на поверхні волокон при нанесенні металічних частинок. Тому, для ґрунтовного всебічного вивчення характеристик металізованих тканин, в першу чергу необхідно дослідити механізми закріплення металічного покриття на підкладках.

**Об'єкти та методи дослідження**

Об'єктом дослідження є процес нанесення частинок металічного покриття на поверхню текстильного матеріалу для надання йому підвищених термостійких та агресивозахисних властивостей. Предмет дослідження – металічне покриття складу TiN осаджене на парусині напівльняній. Поставлені у роботі задачі вирішені за допомогою теоретичних та експериментальних методів досліджень.

**Постановка завдання**

Метою даної роботи є вивчення особливостей механізму закріплення металічного покриття на текстильному матеріалі в процесі вакуумної іонно-плазмової металізації та теоретичне обґрунтування впливу напилених металічних частинок на фізико-механічні властивості отриманих тканин.

**Результати та їх обговорення**

Атомарні потоки речовини, що утворені в результаті розпилювання матеріалів у вакуумі, взаємодіють з поверхнею підкладки, формуючи шар з заданими фізико-механічними властивостями та структурою. Останнє визначається умовами протікання ряду елементарних процесів: *акомодації, адсорбції, поверхневої дифузії, нуклеації та коалесценції (зростання островків)*. Виявлення загальних закономірностей зародження та росту кристалів та встановлення факторів, що дозволяють направлено діяти на характеристики покриттів є основною задачею теорії вакуумних покриттів.

Атоми парового потоку (рис. 1) прибувають до поверхні конденсації з енергіями, що значно перевищують її енергетичний рівень, що визначається кристалографічною структурою та температурою. При цьому можливі стани, при яких атом може бути захоплений поверхнею – адсорбованим або відбитим (як при пружному зштовхуванні). Цей процес описується коефіцієнтом акомодації та конденсації. Коефіцієнт *акомодації* показує середню долю енергії, якою обмінюються атоми при зштовхуванні з поверхнею. Встановлення термодинамічної рівноваги відбувається майже миттєво. Конденсація означає перехід із газоподібного стану в рідке або тверде. Так як утворювані маленькі часточки знаходяться під більш високими тисками парів, чим даний метал в масивному стані при тих же умовах, то для того, щоб відбувся перехід, вихідна фаза повинна бути перенасиченою або переохолоджена по відношенню до виникаючої в ній твердої фази[1].

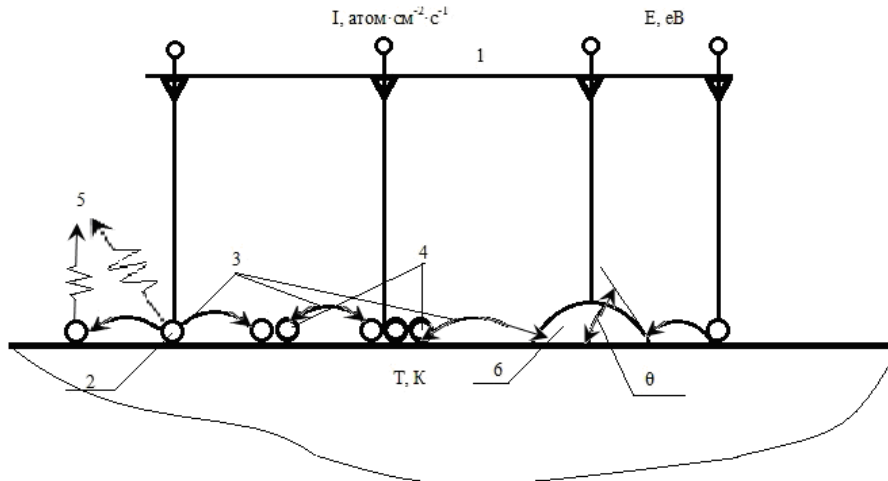


Рис.1. Процеси зародження та зростання покриттів при вакуумному напилюванні:  
**1** – осадження атомарного потоку речовини; **2** – адсорбція; **3** – поверхнева дифузія;  
**4** – виникнення кластерів; **5** – реєвипаровування; **б** – зародження нової фази;  
**I** – інтенсивність потоку, атом/см<sup>2</sup>·с; **E** – енергія часток, еВ;  
**θ** – кут змочування; **T** – температура конденсації

Термодинамічно стійкий центр нової фази найменшого розміру – *критичний зародок*, являє собою групу адсорбованих атомів. Після досягнення критичних розмірів зростання зародку протікає спонтанно, зі зменшенням вільної енергії Гібса. При вивченні процесів зародження та зростання покриттів велике значення віддається природі підкладки, стану її поверхні та кристалографічній структурі. Потік атомів, що прибувають на підкладку, обумовлює тиск ( $P_n$ ), який визначається:

$$P_n = 3,73 \cdot 10^{-21} \cdot I_a \overline{MT} \quad (1)$$

де  $I_a = \frac{P_n \cdot N}{2\pi \cdot M \cdot RT}$  – швидкість притоку атомів пари на поверхню підкладки, атом·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>,  $N$  – число Авадро;  $M$  – атомна маса елемента;  $R$  – газова постійна;  $T$  – температура підкладки.

В результаті взаємодії потоку пари з підкладкою на поверхні формується шар адсорбованих атомів, концентрація якого визначається так:

$$n_1 = \frac{I_a}{\nu} \exp(Q_{адс}/kT) \quad (2)$$

де  $\nu$  – частота десорбції адсорбованих атомів, рівна частоті коливань атомів кристалічної решітки підкладки;  $Q_{адс}$  – вільна енергія адсорбції атомів пари.

Енергія адсорбції характеризує зв'язок атому з підкладкою, яка визначається не тільки природою взаємодіючих матеріалів, але і тепловими процесами на межі розділу. Величина встановлюваного зв'язку атом-підкладка знаходяться в значній залежності від енергетичного стану контактуючих фаз. В той же час у всіх термодинамічних розрахунках енергія адсорбції для всього температурного проміжку конденсації приймається незмінною. Відбувається осадження при низьких чи високих температурах підкладки, енергія зв'язку атому з нею є постійною. Для врахування термічної активації підкладки на характер утворюваних зв'язків використовують рівняння:

$$Q_{адс} = Q_{адс}^0 \exp \frac{T - T_{кр}}{T_{пл}} \quad (3)$$

$Q_{адс}$  – енергія термічно активованої адсорбції,  $Q_{адс}^0$  – стандартна енергія адсорбції для даної пари взаємодіючих матеріалів,  $T_{кр}$  – критична температура =  $2/3 T_{пл}$  матеріалу підкладки;  $T$  – температура підкладки.

З підвищенням температур в зоні фазових переходів, адсорбція зникає, тому що підвищується випаровування. Тому вводиться обмеження. Швидкість зростання зародків при утворенні покриттів:

$$I_p = (2\pi^* \sin \theta) a_0 I_a \exp \left[ \frac{Q_{адс} - Q_{диф}}{kT} \right] \quad (4)$$

$a_0$  – постійна кристалічної решітки;  $Q_{диф}$  – енергія активації поверхневої дифузії [2].

Адсорбція атомів визначається щільністю потоку атомів, що прибувають, природою взаємодіючих матеріалів та температурними умовами на підкладці. Підвищення температури, з одного боку, підвищує кількість атомів за рахунок більшої енергії зв'язку, з іншої – знижує їх кількість в результаті росту процесу десорбції. В залежності від умов конденсації адсорбовані атоми, мігруючи по поверхні взаємодіють один з одним в результаті флуктацій, об'єднуються в термодинамічні стійкі зародки нової фази, які обумовлюють її подальше зростання.

Виникнення на підкладці островків конденсованої фази є початковою стадією зростання плівок. В результаті потрапляння атомів на підкладку та їх міграцію разом з кластерами відбувається зростання островків та утворюється цілісна плівка. Контакткування островків та їх зростання (коалесценція) досягається як внаслідок їх динамічної поведінки – міграції, так і за рахунок розростання в площині підкладки без зміщення сформованої частини островка.

Живлення зростаючого зародку відбувається в основному за рахунок поверхневої дифузії атомів. Вірогідність прямого потрапляння осаджуваного атому мала. В залежності від температури підкладки та поверхневих енергій контактуючі островки можуть зберігати свою форму, утворюючи агломерати. При великих температурах процес коалесценції подібний до злиття крапель. Він призводить до збільшення вільної від конденсату поверхні та появи вторинних зародків між островками. Рухомою силою коалесценції є зменшення вільної поверхневої енергії систем, що взаємодіють.

Дія коалесценції на структуру зростаючої плівки визначається умовами напилювання (температурою підкладки, швидкістю осадження) та значеннями сил, що діють на поверхні розділу фаз. В умовах динамічної рівноваги відповідно до формули Юнга:

$$\sigma_1 = \sigma_2 + \sigma_3 \cdot \cos \theta \quad (5)$$

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  – сили, що діють на одиниці поверхні розділу, відповідно підкладка-пара, підкладка-конденсат та конденсат-пара [1].

Найбільш розповсюджена схема осадження передбачає виникнення трьохмірних зародків з великою енергією утворення, ізольованим зростанням та коалесценцією, в процесі якої відбуваються найбільш суттєві морфологічні та структурні перетворення. Структура типова для металевих плівок, осаджуваних на нейтральні (діелектричні та напівпровідникові) підкладки – острівковий механізм.

Знання закономірностей та механізмів зростання плівки дозволяє, змінюючи умови та параметри напилювання, регулювати структуру і, відповідно, властивості покриттів.

В результаті дії різних факторів на процеси напилювання формуються покриття, а також контактна зона, яка характеризує і визначає міцність зв'язків покриття з основою. Найбільш складним питанням при визначенні системи основа- плазмове покриття є визначення питання про природу сил, що обумовлюють зв'язок між покриттям і основою.

В плазмовому напилюванні є свої відмінні особливості та складнощі в оцінці адгезії покриттів. Одна з особливостей полягає у високій швидкості процесів при зштовхуванні напилюваних часточок з відносно холодною основою. Крім того напилювані часточки відрізняються за масою, температурою, швидкістю та ступенем окислюваності. Відомий механізм адгезії та когезії для плазмових напилювань, як поєднання адсорбції та дифузії, а механізм взаємодії в поєднанні з механізмом заклинювання та процесу орієнтовного зростання кристалів (епітаксію) (рис. 2). Зчеплення між частинками та підкладкою виникають в результаті дії механічного зчеплення, слабких невалентних сил зв'язків (сил Ван-дер-Ваальса) та хімічних сил зв'язків (рис. 3).

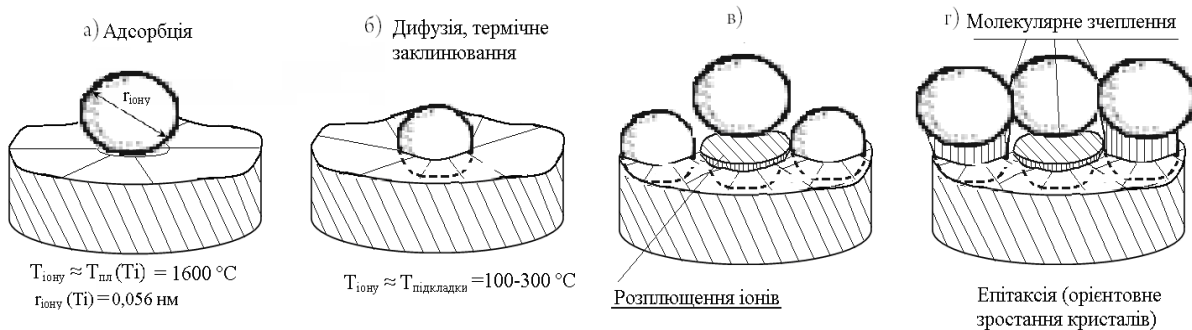


Рис. 2. Процеси зародження та зростання металічних покриттів на текстильному матеріалі

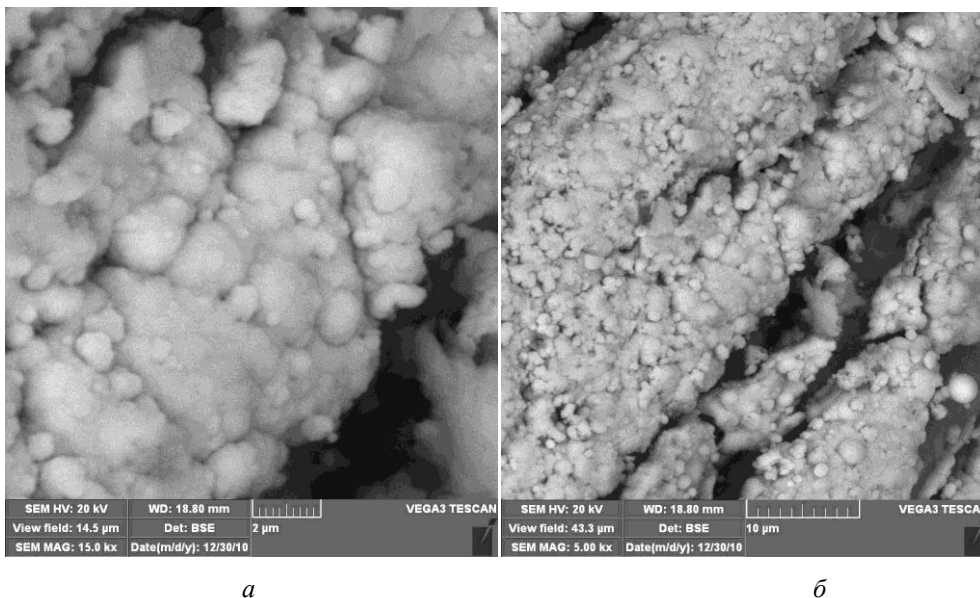


Рис. 3. Покриття TiN на підкладці парусина напівльняна (а – збільшення у 15000 р., б – у 5000р.)

Також процеси, які протікають між плазмовим покриттям та основним матеріалом, можна розглядати і з точки зору топонімічних реакцій, для яких характерна двостадійність процесу утворення

міцних зв'язків між атомами з'єднаних речовин. Протягом першої стадії відбувається утворення фізичного контакту. На цій стадії важливу роль мають процеси електростатичної взаємодії поверхневих атомів. Пластична деформація в умовах плазмового напилювання є наслідком теплової та ударної дії в місці контакту. Міцність зчеплення та енергетичний стан залежать від фізико-хімічних процесів, що протікають в контактній зоні, які визначаються швидкістю, температурою та фізичними властивостями контактуючих матеріалів. Швидкість важко піддається змінам в широких межах, та не може сильно впливати на якість напилювання. В той же час температурний режим можна змінити виконуючи додаткове підведення енергії в зону контакту. Навіть незначна зміна температури призводить до інтенсифікації процесу в контактній зоні. Отже температура є основним фактором, який необхідно досліджувати з метою можливого управління активаційними процесами в контактній зоні. При плазмовому напилюванні в широких межах змінюються енергетичні умови в контактній зоні, що призводить до активації в ній фізико-хімічних процесів, що і обумовлює взаємодію покриття з основою.

Протягом другої стадії – хімічного взаємозв'язку – закінчується процес утворення міцного зв'язку. Вирішальну роль відіграють квантові процеси електронного взаємозв'язку, далі можуть протікати об'ємні процеси.

Утворення найбільш міцних адгезійних зв'язків може бути виконано хемосорбцією. При цьому летючі часточки при зштовхуванні з підкладкою повинні виконувати деяку роботу, величина якої залежить від енергії кристалічної решітки, структури та поверхневої енергії речовини, що наноситься. Для здійснення хемосорбції на реальній поверхні вимагається енергія для здійснення активації цієї поверхні, тобто на набуття атомом чи молекулою енергії активації. Фізично цей акт можна інтерпретувати як процес розриву насичених зв'язків на поверхні адсорбуючого тіла, який призводить до появи нейтральних електронів (радикалів), здатних брати участь у хімічному взаємозв'язку.

Таким чином, для протікання в контактні матеріалів, що поєднуються, процесів електронного взаємозв'язку різних типів, вимагається деяка енергія для активації поверхні. Ця енергія може надаватися у вигляді теплоти (термічна активація), енергії пружно-пластичної деформації (механічна активація), електронного, іонного та інших видів опромінення (радіоактивна активація).

Всередині кристалу кожен атом утримується в своєму положенні силами зв'язку, симетрично розташованих відносно оточуючих його сусідніх атомів. На вільній поверхні атом стає невірнованим в наслідок відсутності зв'язку, з одного боку (вакуум), чи послаблення зв'язку, що обумовлено іншими властивостями оточуючого середовища – з іншого. Ця обставина викликає підвищення енергії поверхневого шару підкладки.

При дії розплавленого металу на тверду підкладку можуть виникати зміни фізико-механічних властивостей поверхні, що пов'язані з ефектами пластифікації (для синтетичних волокон), адсорбційного пониження міцності, диспергування, зміцнення при затвердінні покриття і т.д.. Отже, елементарний акт взаємодії при напилюванні однієї часточки з підкладкою можна описати наступним чином: 1) утворення *фізичного контакту*, як наслідок пластичної деформації підкладки після удару частинки; 2) *встановлення хімічного зв'язку* в результаті активації; 3) *об'ємна взаємодія*, яка супроводжується гетеродифузцією, утворенням нових фаз. Утворення фізичного контакту при формуванні покриття забезпечується майже завжди, але сильний вплив на міцність з'єднання здійснюють адгезійна чи хімічна

взаємодія. Хімічна взаємодія відбувається не на всій поверхні, що підлягає пластичній деформації, а на активних центрах в ролі яких виступають домішкові атоми, вакансії, сходинки дислокацій.

Важливим при описанні законів сил зчеплення, є урахування впливу напружень, що виникають при затвердінні частинок покриття, внаслідок усадки та різниці коефіцієнтів термічного розширення матеріалу основи та покриття.

Надійно визначити сили зчеплення покриття з основою достатньо складно. Важко виконати відрив покриття на всіх точках контакту (особливо для текстильних матеріалів). Для того, щоб отримати величину міцності зчеплення на одиницю поверхні, необхідно визначити величину дійсної поверхні розділу між покриттям і металом. При формуванні покриття на межі розділу підкладки та металічного покриття напруження виникають внаслідок різних коефіцієнтів термічного розширення, які також впливають на міцність зчеплення покриття з металом. Ці напруження можуть викликати розрив при зовсім малих зовнішніх зусиллях. При цьому утворюється складне поле розподілення, яке майже неможливо визначити.

Для більш точної оцінки міцності зв'язку захисних покриттів необхідно визначити адгезію розплавлених часточок до твердої поверхні. Ці питання вдається вирішити при розгляданні взаємодії з підкладкою окремих часточок. Критерієм адгезії може бути міжфазна максимальна температура. Існує відповідна залежність між температурою частинки і основи, коли настає адгезія.

Міцність зчеплення покриття можна орієнтовно оцінити по міцності зчеплення окремих часточок з гладкою поверхнею зрізанням їх мікроножем. Методика дозволяє прослідкувати за умовами переходу від слабкої хімічної взаємодії до сильної, яка проявляється в приварюванні часточок на площі плями хімічної взаємодії діаметром  $D_x$ . Знаючи максимальне зусилля  $P$ , яке необхідне для відриву часточки, можна визначити міцність зчеплення:

$$\sigma t = 4P/\pi D_x^k \quad (6)$$

При ударі об поверхню покриття сферичні частинки діаметром  $d$  сильно деформуються, твердіють та набувають форми тонкого диску. При цьому велика група збуджених атомів часточки входить в зіткнення з атомами підкладки, при наданні яким енергії активації настає хімічна взаємодія з атомами часточки. Міцне приварювання часточки до підкладки настає при підігріванні підкладки до визначеної температури.

З метою забезпечення заданих експлуатаційних та функціональних властивостей покриттів підкладку попередньо та в процесі напилювання нагрівають до визначеної температури (в залежності від термостійкості). Одночасно при осадженні підкладка отримує додаткове тепло через випромінювання з поверхні випарника та від потоку конденсуючих атомів. Конвективне тепло в розрахунках не враховується. Таким чином, додатковий тепловий потік  $q_0$  на підкладці складається з теплоти конденсації (осадження іонів), кінетичної енергії розпиленних атомів та випромінювання випарника [1]:

$$q_0 = q_1 + q_2 + q_3 \quad (7)$$

де  $q_1$ - питомий потік променевої енергії;  $q_2$  - тепловий потік, що обумовлений взаємодією та конденсацією атомів пари;  $q_3$  -питомий тепловий потік, викликаний бомбардуванням енергетичних іонів.

$$q_1 = \varepsilon_{12} \cdot \varphi_{21} \cdot \sigma \cdot T_1^4 \quad (8)$$

$$\varepsilon_{12} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 - \text{приведена ступінь чорноти,}$$

де  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$  – ступінь чорноти поверхні випарника та підкладки;  $\varphi_{21}$  – кутовий коефіцієнт або коефіцієнт опромінюваності;  $\sigma$  – постійна Стефана-Больцмана;  $T_1$  – температура випарника (катода) (температурою підкладки запобігають, враховуючи, що її значення значно менше, ніж на поверхні катода).

$$q_2 = pV(L + E_k) \quad (9)$$

$p$  – щільність осаджуваної речовини;  $V$  – швидкість напилювання;  $L$  – теплота конденсації;  $E_k$  – кінетична енергія, яка визначається температурою випаровування атомів ( $T$ ) та складає  $3/2$  кТ.

$$q_3 = p \cdot V \cdot \eta \cdot E_i \quad (10)$$

$\eta$  – ступінь іонізації;  $E_i$  – енергія іонів.

Теплообмін випромінюванням грає значну роль в балансі теплового потоку при осадженні покриттів.

На основі отриманих металізованих матеріалів, відтворено механізми зчеплення крапель металу з волокнами парусина напівльняної (рис. 4), з яких видно, що шари металу (товщиною 0,5–3 мк) обіймають волокна (товщиною 16–30 мк) по периметру.



аб

Рис. 4. Механізм зчеплення крапель металу з волокном парусини напівльняної:  
а – збільшення у 1000 р., б – схематичне зображення волокна з краплиною металу

### Висновки

Визначено, що механізм адгезії та когезії для плазових напилювань, полягає в поєднанні адсорбції та дифузії, а механізм взаємодії в поєднанні з механізмом заклинювання та процесу орієнтовного зростання кристалів (епітаксію). Зчеплення між частинками та підкладкою виникають в результаті дії механічного зчеплення, слабких невалентних сил зв'язків (сил Ван-дер-Ваальса) та хімічних сил зв'язків. Міцність зчеплення та енергетичний стан залежать від фізико-хімічних процесів, що протікають в контактній зоні, які визначаються швидкістю, температурою та фізичними

властивостями контактуючих матеріалів. Утворення найбільш міцних адгезійних зв'язків може бути виконано хемосорбцією. Встановлено, що критерієм адгезії є міжфазна максимальна температура.

На основі отриманих металізованих матеріалів, відтворено механізми зчеплення крапель металу з волокнами парусина напівльняної.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Достанко А.П. Плазменная металлизация в вакууме /А.П. Достанко, С.В. Грушецкий, Л.И. Киселевский. – Минск.:–1983. – 279 с.
2. Максимович Г.Г. Физико-химические процессы при плазменном напылении и разрушении материалов с покрытиями / Г.Г. Максимович, В. Ф. Шатинский, В. И. Капылов // – К.: Наукова думка. –1983. – 264 с.