

ЛИТЕРАТУРА

1. Debal F., Cammarata F., Wautelet M., Dauchot J.P., Hecq M. Correlation between the cathode erosion, the optical emission and the magnetic field distribution in magnetron sputtering systems // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. L31–L33.
2. Ido S., Kashiwagi M., Takahashi M. Computational studies of plasma generation and control in magnetron sputtering system // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. 4450–4454.
3. Kuzmichev A.I., Goncharuk I.M. Simulation of the material transfer in the pulse magnetron sputtering system // Contrib. Papers of III Intern. Conf. "Plasma Physics and Plasma Technology", Minsk, Belarus, IМАРН ВNAS. 2000. V.1. P. 228–231.
4. Соколов В.Ф., Соколова Ю.А., Протасевич А.А. Исследование излучения магнетронного разряда в процессе напыления тонких пленок // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 3. С. 84–89.
5. Соколов В.Ф., Соколова Ю.А. Плазменная модификация углеродных волокнистых материалов для медицинских применений // Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. "Перспективные химические технологии и материалы", Пермь, ПермГТУ. 1997. С.243.
6. Соколов В.Ф., Соколова Ю.А., Крайнов Р.Н., Тымочко А.М. Плазмохимическое осаждение и свойства тонких полимерных и металлсодержащих пленок на основе гексаметилдисилоксана // Физика и химия обработки материалов. 1999. № 4. С. 33–40.
7. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. М., 1991. С. 282 – 283.
8. Гасенко А.М. Моделирование процесса развития рельефа поверхности при ионной бомбардировке // Материалы XII Междунар. конф. "Взаимодействие ионов с поверхностью". М., МАИ, 1995. Т.1. С. 105–108.

Поступила 16.12.01

Summary

Correlation between discharge parameters and a profile of the target sputtered in a DC planar magnetron system is studied. With simulation procedure the best conditions are determined for uniform cathode erosion.

Г. Я. Вяслева, Н. М. Селиванова, А.А. Коноплева, Д. М. Торсуев, В.П. Барабанов

ПОЛУЧЕНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Казанский государственный технологический университет,
ул. К. Маркса 68, г. Казань, 420015, Россия*

Введение

Современная техника предъявляет повышенные требования к конструкционным материалам в связи с более жесткими условиями их эксплуатации. Особая роль отводится в этом плане изоляционным полимерным покрытиям, физико-механические свойства и структура которых в значительной степени определяется способом их нанесения и обработки.

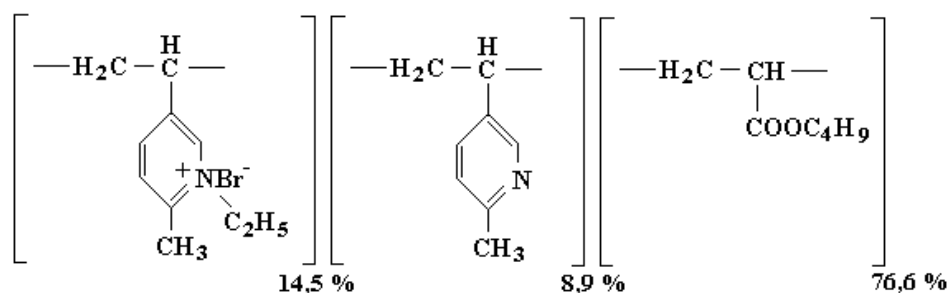
В настоящее время широкое распространение получили электрохимический и электростатический методы формирования покрытия на электроде [1–3]. Одной из определяющих причин влияния параметров электрического поля на эксплуатационные свойства таких покрытий является воздействие на структуру [4–5]. Так, известно, что микроструктура покрытий, полученных другими способами, например наливом, имеет неоднородности, встречаются фрагменты с крупными частицами и т.д. Структурная организация электроосажденных покрытий представляет собой плотноупакованную матрицу из одинаковых по размеру фибриллярных или сферических плотноупакованных элементов. Следовательно, регулировать свойства покрытий, формирующихся на электроде, возможно путем

варьирования электрических параметров процесса (напряжения, плотности тока, времени воздействия), а также состава композиции.

Настоящая работа посвящена получению фтороновых защитных и изоляционных покрытий методом электроосаждения и электростатического напыления в поле высокого напряжения. Кроме того, для улучшения адгезионных, прочностных и защитных свойств покрытий в композицию вводились различные пигменты и наполнители.

Объекты исследования и методика эксперимента

Для получения полимерных покрытий методом электроосаждения использовалась многокомпонентная диметилформамидная дисперсия на основе политрифторхлорэтилена (Ф-3). Фторопласт-3 представляет собой белый порошок с размером частиц 5–7 мкм. Частицы порошка Ф-3 хорошо смачиваются, слегка набухают и приобретают отрицательный заряд только в диметилформамиде. Поэтому этот растворитель был выбран нами в качестве дисперсионной среды. Для придания частицам фторопласта положительного заряда в композицию вводился специально синтезированный катионный полиэлектролит (СПЛ):



Бутилакрилатный фрагмент придает сополимеру эластичность и способствует сцеплению частиц порошка Ф-3, электроосажденного на катоде. Пиридиниевые функциональные группы, оказывающие ингибирующее воздействие, кватернизированы на 14,5% бромистым этилом, в результате чего в макромолекуле сополимера возникают солевые группы, хорошо диссоциирующие в диметилформамиде с образованием поликатионов. Положительно заряженные пиридиниевые группы СПЛ адсорбируются на частицах фторопласта и придают им положительный заряд, вследствие чего на катоде формируется композиционное покрытие. Состав исследуемых дисперсий приведен в табл.2.

Поскольку свойства покрытий зависят от присутствия в них различных пигментов и наполнителей, в настоящей работе оценивалось влияние их природы на защитную функцию изоляционных пленок. В табл. 1 приведены свойства изучаемых объектов.

Таблица 1. Свойства пигментов и наполнителей

Пигмент	Механизм защитного действия	Цвет	Размер частиц, мкм	Плотность, г/см ³	ζ – потенциал, мВ	
					в ДМФ	в ДМФ+СПЛ
Cr ₂ O ₃	Пассивируют металл	зеленый	4,0–5,0	4,6–5,0	+0,63	+2,2
ZnO		белый	7,5–8,5	5,6	+11,6	+72,0
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	Образует на металле трудно растворимые соединения	белый	1,2–1,3 1,7–1,8	2,3	+2,8	+6,7
Al-пудра	Катодно защищают металл	серебристый	8,0–10,0	2,5–2,6	-2,8	+2,0
Zn-пыль		серый	3,0–5,0	5,6	-1,37	–

Электроосаждение производилось в ячейке объемом 130 см³ из диметилформамидной композиции на катоды из стали 3 размером 4 см². Перед нанесением покрытий образцы очищались механически от загрязнений, тщательно обезжиривались, и фосфатировались. Аноды изготавливались из нержавеющей стали размером 40×30 см².

Методом электроосаждения невозможно получать покрытия значительной толщины, так как электрод изолируется плохо проводящим ток осадком. Обычная толщина таких покрытий не превы-

шает 25–30 мкм. Для наращивания толщины на электроосажденный (грунтовочный) слой наносили несколько слоев (2–3 слоя) порошковой сухой композиции (Ф-3 + пигмент) методом электростатического напыления в поле высокого напряжения. Используемая установка состоит из источника высокого напряжения, пневмоэлектрического распылителя, в котором частицы порошка в поле коронного разряда приобретают отрицательный заряд, и компрессора.

Параметры напыления и формирования покрытий методом электростатического напыления: напряжение – 60 кВ, время напыления одного слоя – 10 с, давление воздуха – до 1 атм, расстояние между электродами – 0,2–0,3 м.

Проводили двух-трехкратное последовательное напыление, наращивая толщину до 100–120 мкм. Полимерные осадки, получаемые как методом электроосаждения, так и электронапылением, подвергались термической обработке при температуре 260–265⁰С в течение 30–40 минут.

Для оценки защитных свойств покрытий исследовалась их проницаемость, о которой судили по количеству протиффундировавших через пленку, снятую с образца, хлорид-ионов. Методика эксперимента подробно описана в работе [6]. Свободные пленки получали методом катодного отслаивания покрытия с подложки. Электрод с покрытием (катод) и угольный анод погружали в 0,1 N раствор NaCl и в течение 6–9 часов подвергали электролизу при 6 В. Выделяющийся на катоде водород отслаивает покрытие с подложки.

Для оценки скорости протекания электрохимических реакций на границе металл – полимерное покрытие измерялось поляризационное сопротивление с помощью прерывистого тока [7].

Результаты и обсуждение

Известно, что процесс электроосаждения и электростатического напыления можно рассматривать как один из способов регулирования структуры, а значит, и свойств покрытий.

В качестве критериев оценки влияния электрического поля на процесс формирования покрытий были выбраны привес на электроде, рассеивающая способность и внешний вид образцов.

Было установлено, что наибольшее количество осадка формируется при содержании 7% фторопласта и 5–7% пигмента от содержания пленкообразователя в композиции.

Таблица 2. Условия получения композиционных покрытий на электроде

Тип покрытия	Состав диметилформамидной композиции	Электроосаждение		Толщина, мкм
		U, В	τ, с	
Ф-3 + СПЛ	7 % Ф-3 + 7 · 10 ⁻³ г/100 мл СПЛ (грунт)	110–120	15	20–25
Ф-3 + СПЛ + Cr ₂ O ₃	(грунт) + 5% Cr ₂ O ₃	110–120	15–20	20–25
Ф-3 + СПЛ + СаНРО ₄ · 2Н ₂ О	(грунт) + 5% СаНРО ₄ · 2Н ₂ О	120	15–20	25–30
Ф-3 + СПЛ + Zn-пыль	(грунт) + 5% Zn-пыль	120–130	10–15	30–35
Ф-3 + СПЛ + ZnO	(грунт) + 5% ZnO	90–100	10	25–30
Ф-3 + СПЛ + Al-пудра	(грунт) + 5 % Al-пудра	120	10–15	40–45

Снижение массы высадившегося осадка при концентрациях выше оптимальных связано с образованием рыхлых конгломератов, которые отрываются с поверхности электрода.

На процесс формирования покрытий на электроде большое влияние оказывает продолжительность электроосаждения.

Из рис.1 видно, что с увеличением времени электроосаждения привес осадка сначала растет, достигая определенной величины, а затем снижается, что связано с изолирующим влиянием непроводящей ток полимерной пленки. Наибольший привес и наилучшее покрытие наблюдается при введении в композицию оксида цинка и оксида хрома.

Поскольку все исследуемые композиции представляют собой коллоидные системы, процесс электроосаждения проводился в потенциостатическом режиме. Скорость процесса при этом будет зависеть от электрофоретической подвижности коллоидных частиц, а она в свою очередь связана с

электрокинетическим потенциалом. При проведении же процесса в режиме постоянного тока, то есть гальваностатическом, из-за большого сопротивления формирующейся на электроде полимерной пленки необходимо значительно повышать напряжение в цепи, что может привести к сильному разогреву электрода в ванне и к электрическому пробое.

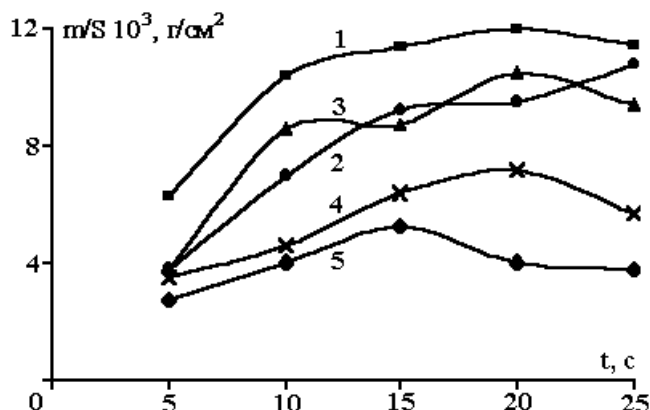


Рис. 1. Зависимость привеса полимерного осадка от времени электроосаждения.

1 – ZnO; 2 – Cr₂O₃; 3 – Al-гидрат; 4 – CaHPO₄ · 2H₂O; 5 – Zn-пыль.

Из рис.2 видно, что на подложке с ростом напряжения наблюдается увеличение массы осадка на электроде, однако при больших напряжениях привес снижается, образуются дефекты, формируются рыхлые агрегаты, которые легко отрываются от подложки. Экстремальный вид зависимостей позволил установить диапазон напряжений, при которых осаждаются качественные покрытия (табл. 2). При этом достигаются лучшие защитные свойства и максимальная рассеивающая способность.

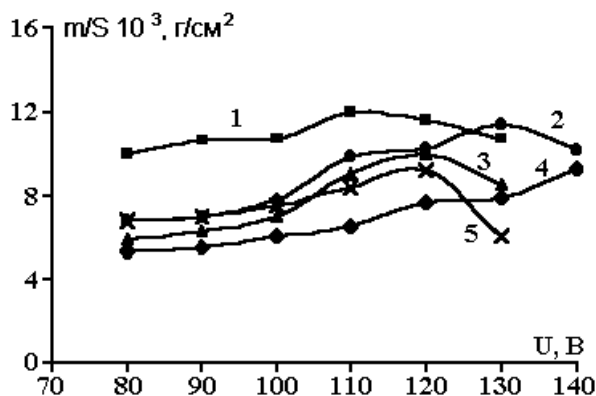


Рис. 2. Зависимость привеса полимерного осадка на электроде от напряжения.

1 – ZnO; 2 – Cr₂O₃; 3 – Al-гидрат; 4 – Zn-пыль; 5 – CaHPO₄ · 2H₂O.

Рассеивающая способность (РС) – это способность равномерно покрывать сложнопрофилированные поверхности. Для количественной оценки рассеивающей способности использовался метод двойного катода [8]. В центре прямоугольной ячейки помещались два катода, площадью 40×40 мм², на расстоянии 5 мм, жестко закрепленные в крышке, а по краям – два анода из нержавеющей стали такой же площади. Расчет РС производился по формуле

$$PC = \Delta m_1 / \Delta m_2 \cdot 100 \%,$$

где Δm_1 – привес полимерного осадка на внутренних сторонах катодов, мг; Δm_2 – привес полимерного осадка на внешних сторонах катодов.

Как видно из рис. 3, для всех зависимостей имеется ярко выраженный экстремум. Причем максимальная рассеивающая способность соответствует тем значениям напряжения, при которых наблюдается наибольший привес осадка. Наиболее высокой рассеивающей способностью обладает композиция с добавкой Cr₂O₃, а самой низкой – с окисью цинка. Это, по-видимому, связано с тем, что

введение пигментов приводит к увеличению изолирующих свойств осадка, вследствие чего растет сопротивление полимерной пленки, при этом ток в ячейке падает (рис. 4).

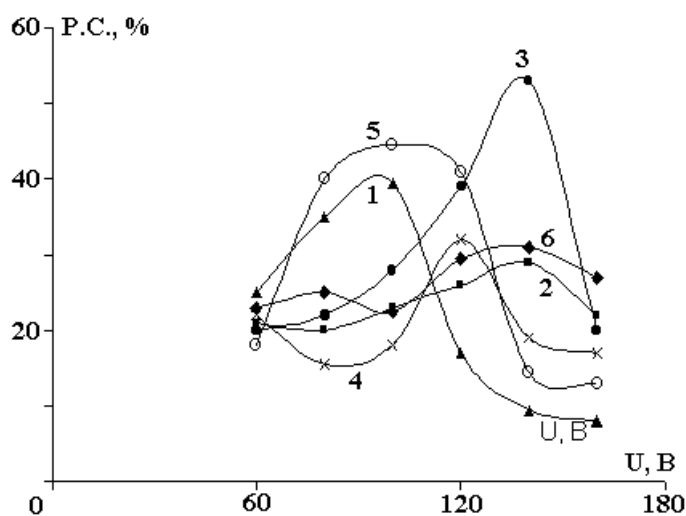


Рис. 3. Зависимость рассеивающей способности от напряжения.
1 – Zn-пыль; 2 – ZnO; 3 – Cr₂O₃; 4 – CaHPO₄ · 2H₂O; 5 – Ф-3; 6 – Al-пудра.

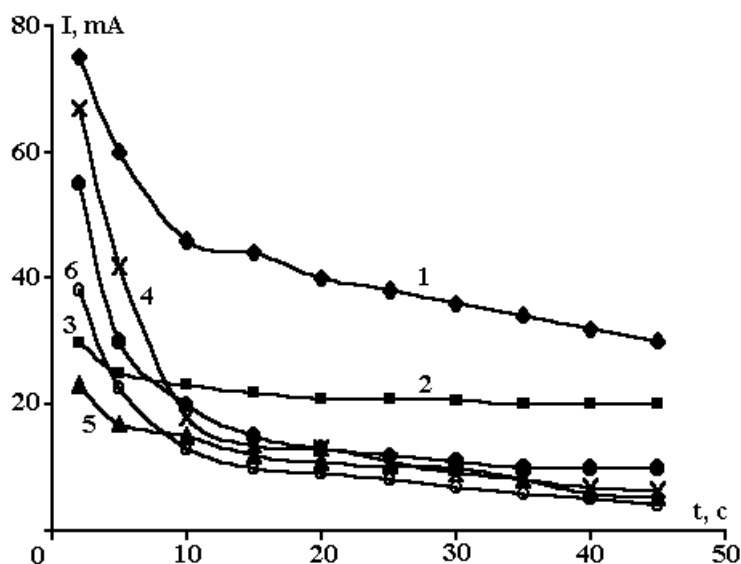


Рис. 4. Падение тока в процессе электроосаждения.
1 – Zn-пыль; 2 – ZnO; 3 – Cr₂O₃; 4 – CaHPO₄ · 2H₂O; 5 – Ф-3; 6 – Al-пудра.

Чем выше рассеивающая способность композиции, тем равномернее и плотнее электроосажденное покрытие и тем выше его изолирующая способность, которую можно оценить по отношению начального тока I_n к конечному I_k , измеренным в процессе электроосаждения в потенциостатическом режиме.

Роль пигментов в покрытии сводится в основном к уменьшению электрохимической гетерогенности из-за лучшей рассеивающей способности, к повышению электрического сопротивления и торможению катодных и анодных процессов под пленкой, а также к снижению проницаемости ионов вследствие закрытия пор частицами пигментов.

На рис. 5 представлены кривые зависимости проницаемости электроосажденных (грунт) и комбинированных (грунт и электронапыление) от времени. Проницаемость пленок рассчитывалась по формуле

$$P = c\mu V / S,$$

где c – концентрация продифундировавших хлорид-ионов ($\text{г-экв} \cdot \text{л}^{-1}$), определенная титрованием в момент времени τ (с); μ – атомная масса хлорид-иона; V – объем ячейки (л); S – площадь пленки (см^2)

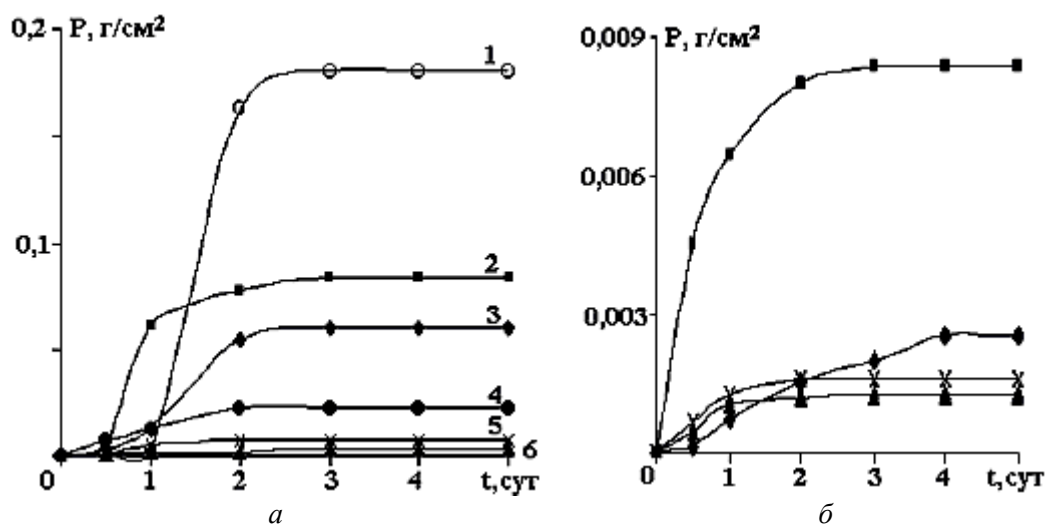


Рис.5. Кинетические зависимости проницаемости хлорид-ионов.

a – электроосажденные покрытия: 1 – Φ -3 + СПЛ (грунт); 2 – грунт + ZnO ; 3 – грунт+ Zn -пыль; 4 – грунт+ Cr_2O_3 ; 5 – грунт+ $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; 6 – грунт+ Al -пудра. *б* – комбинированные: 1 – грунт 2+2 слоя ЭСН; 2 – грунт 3+2 слоя ЭСН; 3 – грунт 5+2 слоя ЭСН; 4 – грунт 6+2 слоя ЭСН.

Как видно из рис. 5, проницаемость электроосажденных покрытий больше проницаемости комбинированных, так как последние имеют достаточно большую толщину (100–120 мкм), поэтому такие покрытия обладают как адгезионным, так и барьерным механизмом защиты. Из электроосажденных наиболее проницаемыми являются ненаполненные фторопластовые покрытия. Наименьшей проницаемостью обладает покрытие, наполненное алюминиевой пудрой. Такие покрытия менее пористы.

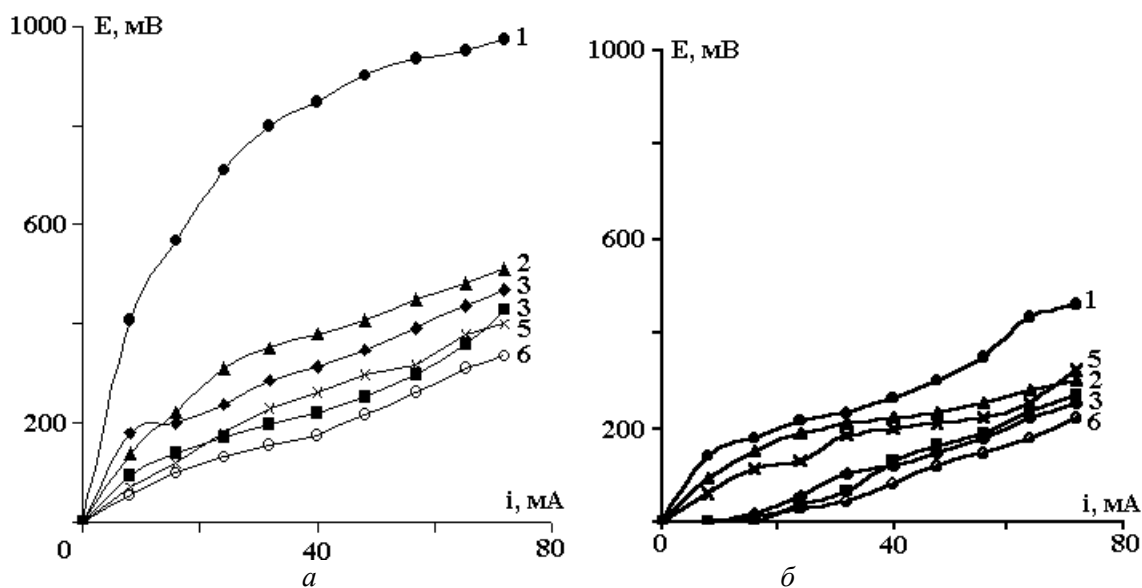


Рис. 6. Катодные (а) и анодные (б) поляризационные кривые электроосажденных покрытий.

1 – Cr_2O_3 ; 2 – Al -пудра; 3 – Zn -пыль; 4 – ZnO ; 5 – $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; 6 – Φ -3.

В торможении коррозионных процессов на металле под пленкой заметную роль играет омическое сопротивление покрытия, однако оно не является определяющим и большое значение имеет поляризационное сопротивление. Применяя метод прерывистого тока и измеряя потенциал в момент прерывания, можно исключить I_r , то есть падение напряжения, соответствующее омической составляющей. Проводя катодную и анодную поляризацию электрода, то есть оценивая величину поляризационного сопротивления, судили о типе коррозионных процессов под полимерным покрытием. Крутой подъем как катодных, так и анодных поляризационных кривых свидетельствует о хорошем торможении электрохимических реакций под покрытием (рис. 6), то есть высокие коррозионные свойства композиционных покрытий определяются высоким поляризационным сопротивлением.

лением. Поляризуемость всех типов покрытий выше при катодной поляризации, чем при анодной следовательно, катодные процессы ($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$) под пленкой тормозятся в большей степени, чем анодные ($\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$).

Увеличение толщины комбинированных покрытий приводит к резкому возрастанию поляризации (рис. 7), что свидетельствует о еще более сильном торможении коррозионных реакций под пленкой [9]

Выводы

Проведенные исследования показали значительную роль электрических факторов при формировании полимерных покрытий на электроде.

Показано, что природа пигмента оказывает большое влияние как на процесс электроосаждения, так и на изоляционную защитную функцию фторопластовых композиционных покрытий. Обнаружено, что электроосажденные покрытия образуют весьма равномерный, плотноупакованный структурными элементами осадок, в котором практически отсутствуют сквозные поры и перенос коррозионно-активных агентов через покрытие осуществляется только диффузионным путем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылова И.А., Коган Н.Д., Ратников. Окраска электроосаждением. М., 1982.
2. Яковлев А.Д. Порошковые краски. Л., 1987.
3. Барабанов В.П., Вяселева Г.Я. Формирование многокомпонентных полимерных покрытий на электроде // Российский химический журнал. 1999. Т. 28. С. 57–62;
4. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М., 1971.
5. Гуль В.Е., Дьяконова В.П. Физико–химические основы производства полимерных пленок. М., 1978.
6. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. Исследование проницаемости защитных покрытий // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 3. С. 298–297.
7. Михайловский Ю.Н., Леонов В.В., Томашев Н.Д. Измерение сопротивления изоляционных защитных покрытий на металлах, погруженных в электролит // Защита металлов. 1965. Т.1. № 5. С. 577–582.
8. Крылова И.А., Котлярский Л.Б., Стуль Т.Г. Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий. М., 1974.
9. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А., Бутьяненко В.Н. Физико – химические и защитные свойства лакокрасочных полимерных пленок // Коррозия металлов и сплавов. 1965. № 2. С. 220–240.

Поступила 25.02.2002

Summary

In the course of this work we have been researching the influence of the electric fields on the process of polymeric composite coatings formation on the electrode, on its structure and protective properties. Fluoroplast coatings were applied to a cathode by means of electrodeposition or electrostatic sputtering. The modification of properties was introduced by different pigments. We have investigated the voltage and time electrodeposition influence on both mass polymeric deposit, and on scattering ability of electrolytic cell. Protective properties have been evaluated by the polarization resistance, and by permeability of chloride-ions through free polymeric films. In the course of our research disposed that the less permeable casting is the combination one with Al-powder. Coatings containing the Cr_2O_3 pigment have high polarization resistance.