

УДК 537.533.9

В.Т. Чан, А.С. Климов, А.А. Зенин

Формирование покрытий на основе Al_2O_3 на полипропилене электронно-лучевым методом в форвакуумной области давлений

Представлены результаты использования электронного пучка для испарения и нанесения керамических покрытий на полипропилен. В качестве испаряемого материала использовали керамику на основе Al_2O_3 . Для генерации электронного пучка применялся форвакуумный плазменный электронный источник, необходимость использования которого обусловлена высокой эффективностью при обработке диэлектриков. Показано, что при нанесении покрытий таким методом на материалы с низкой теплостойкостью необходим точный контроль времени и скорости испарения керамики. Определены оптимальные режимы нанесения покрытий, при которых температура полимера не поднимется выше $80\text{ }^\circ\text{C}$. Даны фотографии нанесенных покрытий, где отражены их оптические и поверхностные свойства.

Ключевые слова: оксид алюминия, покрытия, электронно-лучевое испарение, полипропилен, коэффициент пропускания.

DOI: 10.21293/1818-0442-2022-25-3-85-89

Полимеры находят применение в различных отраслях промышленности и быту. Благодаря оптимальному соотношению между массой и прочностными свойствами полимеры все чаще вытесняют металлы и их сплавы в таких отраслях промышленности, как авиационная, автомобильная, космическая и др. [1, 2]. Полимеры применяются и в микроэлектронике [3]. Так, при изготовлении сепараторов в литий-ионных аккумуляторных батареях встает вопрос об обеспечении температуростойкости полипропиленовых мембран, используемых в качестве разделителей. Такие разделители предотвращают физический контакт положительного и отрицательного электродов, обеспечивая при этом свободный перенос ионов внутри элемента [4]. Защитные покрытия на полимерах позволяют снизить их нагрев и повысить механическую прочность [5, 6].

Для пищевой промышленности полимерные материалы прочно закрепились как упаковочный материал, не вступающий во взаимодействие с продуктами и защищающий их от воздействия окружающей среды, в частности, попадания влаги и кислорода, а также ультрафиолетового излучения [7]. Для защиты от ультрафиолетового облучения полимерные пленки, как правило, покрывают тонким слоем алюминия, который не пропускает излучение, однако обладает недостатками. К недостаткам можно отнести отсутствие видимости продукта и невозможность использования в микроволновой печи.

Устранение таких недостатков возможно при использовании в качестве барьерного покрытия оксида алюминия (обычно называемого AlO_x , поскольку точная стехиометрия обычно не измеряется). При нанесении таких покрытий на полимеры обеспечивается видимость продукта при сохранении барьерных свойств. Для получения покрытий используется метод вакуумного осаждения (pvd), при котором испаряется алюминий в атмосфере кислорода [8]. Скорость роста покрытия остается достаточно низкой. Альтернативным методом получения покрытий на основе оксида алюминия может являться метод

электронно-лучевого испарения и осаждения из паровой фазы в форвакуумной области давлений [9]. При таком рабочем давлении в $10\text{--}50\text{ Па}$ на пути транспортировки электронного пучка до мишени образуется плотная плазма. Ионы из такой плазмы нейтрализуют отрицательный заряд, приносимый электронами пучка на облучаемую поверхность диэлектрика [10]. Скорость испарения материала достигает $0,4\text{ г/мин}$.

Электронные пушки, способные функционировать при таких давлениях, успешно применяются для различной обработки керамики – такие как сварка, спекание, испарение и нанесение покрытий на металлы и сплавы [11, 12]. Сложность работы с полимерными подложками в их низкой термостойкости, в связи с чем возникают проблемы при расположении их вблизи нагреваемой до высокой температуры керамической мишени. В настоящей работе исследована возможность использования электронно-лучевого метода для нанесения барьерного покрытия из оксида алюминия на полипропилен.

Материалы и схема эксперимента

В качестве материала подложки использовались пластинки полипропилена в виде квадрата с размерами $20\times 20\text{ мм}$ и толщиной 1 мм . Подложки предварительно промывались в ультразвуковой ванне и очищались спиртом.

Мишень для получения оксида алюминия представляла собой паллету из алюмооксидной керамики диаметром 10 мм и высотой 4 мм . Элементный состав мишени и ее электрофизические данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Режимы электронно-лучевой обработки

№ образца	Время обработки	Температура керамики
1	30 с	2 200 $^\circ\text{C}$
2	60 с	
3	90 с	
4	30 с	2 300 $^\circ\text{C}$
5	60 с	
6	90 с	
7	Без обработки	

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Установка включает вакуумную камеру с системой откачки, плазменный источник электронов на основе разряда с полым катодом, систему установки мишени и подложек, а также диагностическое оборудование. В работе использован форвакуумный плазменный электронный источник, специальная конструкция которого позволяет ему работать в условиях среднего вакуума.

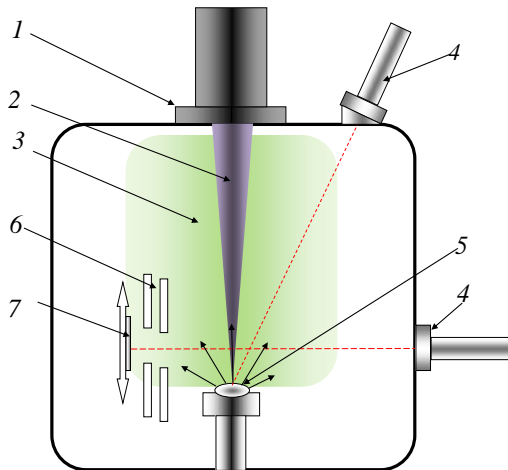


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 – плазменный электронный источник, 2 – электронный пучок, 3 – пучковая плазма, 4 – пирометр, 5 – мишень, 6 – теплозащитный экран, 7 – полипропилен

Источник формировал сфокусированный электронный пучок диаметром 1 мм и плотностью мощности до 10^5 Вт/см². Для равномерного нагрева мишени использовалась развертка пучка по квадрату, сторона которого подбиралась меньше диаметра испаряемой мишени. Мишень устанавливалась в графитовый тигель, расположенный на расстоянии 30 см от источника электронов на оси пучка. Нагрев керамической мишени осуществлялся в течение 5–8 мин расфокусированным электронным пучком. Температура, до которой нагревалась мишень, составляла 2 200–2 300 °С. При превышении температуры в 2400 °С керамика кипела с образованием большого количества крупной капельной фракции. Размеры капель достигали 1 мм.

Полипропиленовые подложки закреплялись вертикально на держателях, которые, в свою очередь, располагались на устройстве перемещения. Устройство перемещения позволяло переместить подложки ближе или дальше от испаряемой мишени. Для защиты подложек от перегрева в процессе нагрева керамической мишени до температуры испарения использовались защитные тепловые экраны. При температуре мишени 2400 °С температура за экранами не поднималась выше 30 °С. До достижения требуемой температуры подложки располагались на устройстве перемещения и на расстоянии 25 см от мишени за тепловыми экранами. При достижении требуемой температуры испарения подложки перемещались на расстояние 7 см к мишени поочередно.

Для измерения температуры мишени и полипропиленовых подложек использовались инфракрасные пирометры RAYTEK 1MН (Raytek Corp., Santa Cruz, CA, USA) с диапазоном измерений 550–3 000 °С и с диапазоном измерений 50–800 °С соответственно. Расположение пирометров показано на рис. 1. Время нанесения покрытий на подложки полипропилена составляло 30, 60 и 90 с. Режимы напыления для каждого образца представлены в табл. 1.

Для исследования зависимости коэффициента пропускания образцов полимера от длины волны излучения был использован спектрофотометр Genesys 2 фирмы «Thermo Spectronic» с рабочим диапазоном длин волн 200–1100 нм. Гидрофильные свойства поверхности исследовались методом лежащей капли. Выбор такого метода обусловлен относительной легкостью, с которой угол контакта может быть измерен на подходящих подготовленных твердых поверхностях [14]. Контактный угол определяется через 1–2 мин после нанесения капли геометрическим методом по высоте h и радиусу r капли в предположении сферической модели ее формы [15].

Результаты и дискуссия

Напыление покрытий электронно-лучевым методом, при котором электронный пучок используется в качестве источника тепла, сопряжено с соблюдением двух взаимоисключающих условий. С одной стороны, высокая скорость нанесения покрытий требует большой температуры на поверхности мишени. С другой стороны, полимер обладает низкой температуростойкостью [16] и расположение его вблизи источника тепла может привести к его деградации при нагреве более 95 °С в случае использования полипропилена, например.

Как и следовало ожидать, температура полипропиленовой подложки в процессе испарения керамической мишени повышается. Скорость повышения температуры зависит от температуры мишени и расстояния от подложки до мишени. Основным механизмом передачи тепла от мишени к подложке в условиях хоть и не высокого, но вакуума – это тепловое излучение. Принимая источник и теплового излучения точечным и равномерное распределение теплового излучения во все стороны, могут быть даны простые оценки температуры мишеней. Поскольку процесс нагрева керамики и нанесения покрытий происходит в вакууме, то теплопередачей за счет конвекции можно пренебречь. Расчет нагрева подложки осуществлялся лишь с учетом теплового излучения. Были проведены расчёты по нахождению зависимости температуры полипропилена от времени, расстояния между керамикой и полипропиленом, температуры керамики.

Энергия теплового излучения с поверхности мишени равна

$$Q_{\text{изл}} = \alpha \cdot \sigma \cdot T_K^4 \cdot S_K \cdot t, \quad (1)$$

где $Q_{\text{изл}}$ – энергия теплового излучения, Дж; α – поглощательная способность, равная 0,8 для керамики;

T_k – температура керамики, К; S_k – площадь керамики, m^2 ; t – время нанесения покрытия, с.

В предположении того, что тепловая энергия излучается во все стороны от нагретой мишени, энергия излучения, попадающая на поверхность полимера, рассчитывалась пропорциональной отношению площади полимера к площади сферы радиусом, равным расстоянию от полимера до мишени из керамики:

$$Q_{\text{погл}} = Q_{\text{изл}} \cdot \frac{S_p}{4\pi \cdot l^2}, \quad (2)$$

где $Q_{\text{погл}}$ – теплота поглощения; S_p – площадь полимера, m^2 ; l – расстояние между образцом керамики и подложкой полимера, м; m_p – масса полимера, кг; C_p – теплоёмкость полипропилена, Дж/кг·К; ΔT_p – температура полимера, К.

Пренебрежем теплоотводом через держатель полимерной подложки ввиду низкой теплопроводности полимера. Тогда можно считать, что вся полученная за счет теплового излучения энергия идет на нагрев полимера

$$Q_{\text{тепл}} = m_p \cdot C_p \cdot \Delta T_p. \quad (3)$$

Приравняв энергию теплового излучения, полученную от керамики (4), к энергии, затраченной на нагрев полимера (3), найдем температуру полимера

$$\Delta T_p(t, T_k, l) = \frac{\alpha \cdot \sigma \cdot S_p \cdot S_k \cdot T_k^4 \cdot t}{m_p \cdot C_p \cdot 4\pi \cdot l^2}. \quad (4)$$

Исходные данные, необходимые для расчётов (характеристики полипропилена ГОСТ 26996–86, параметры и температура керамики, поглощательная способность и энергетическая светимость), представлены в табл. 2.

Таблица 2

Исходные данные						
C_p , Дж/кг·К	S_p , mm^2	m_p , г	T_k , К	S_k , mm^2	σ , Дж/с· m^2 ·К ⁴	α
1930	80	7,2	2473	20	$5,67 \cdot 10^{-8}$	0,8
			2573			

Такие оценки показали, что при расстоянии от мишени до подложки более 10 см температура подложки может повышаться до критической в 95 °С в течение времени порядка полутора минут (рис. 2), чего может быть достаточно для формирования покрытия.

Экспериментально измеренная температура подложек, расположенных на расстоянии 10 см от мишени, в зависимости от температуры мишени показана на рис. 3.

Как видно, рост температуры происходит линейно, превышение 95 °С наблюдается только при длительности нагрева мишени порядка 75 с и ее температуре 2 400 °С. Скорость нагрева подложек составила от 0,4 до 0,8 °С/с.

Для получения покрытий был выбран режим с температурой мишени 2 300 °С, поскольку при температуре 2 400 °С наблюдалось интенсивное кипение керамики и образование капельной фракции, что не

могло привести к снижению качества покрытия. Время испарения было задано от 30 до 90 с. На всех полученных подложках было сформировано тонкое покрытие, поскольку время нанесения его все же оказалось недостаточным для формирования покрытия с толщиной более 0,1 мкм. Фотография покрытия и часть подложки без него представлены на рис. 4.

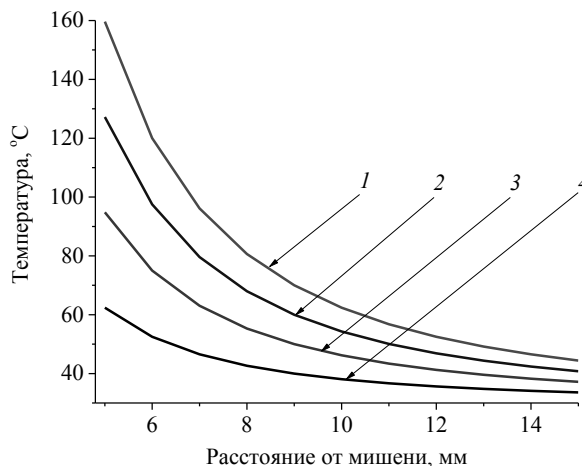


Рис. 2. Зависимость температуры полипропилена от расстояния между подложкой и полимером. Температура керамики 2 300 °С, время напыления: 1 – 120 с, 2 – 90 с, 3 – 60 с, 4 – 30 с

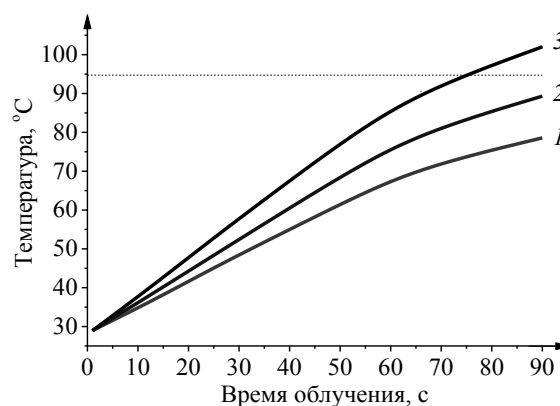


Рис. 3. Температура подложек в зависимости от времени и температуры мишени: 1 – 2 200 °С, 2 – 2 300 °С, 3 – 2 400 °С

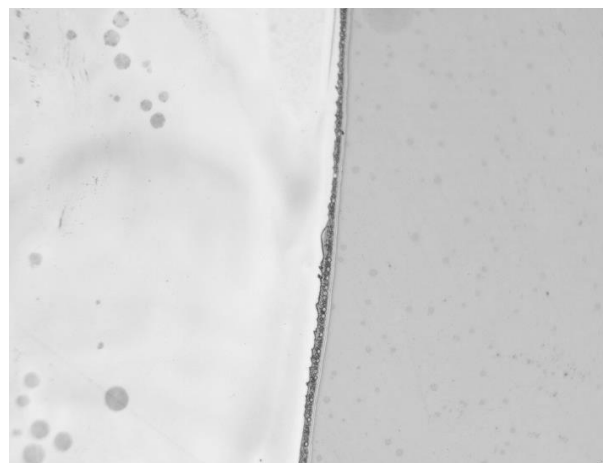


Рис. 4. Покрытие (справа) на основе оксида алюминия на подложке из полипропилена (слева)

Адгезионные свойства покрытия детально не исследовались, но сформированное покрытие не отслаивалось при ручных манипуляциях.

Исследование оптических свойств покрытий представлено на основе измерения коэффициента пропускания света. На рис. 5 представлены зависимости коэффициента пропускания от длины волны света для подложек с покрытием, полученным при различном времени нанесения.

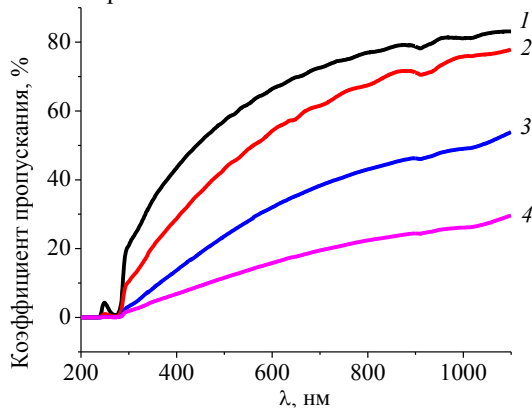


Рис. 5. Коэффициент пропускания исходного образца 1 и в зависимости времени нанесения покрытия: 2 – 30 с, 3 – 60 с, 4 – 90 с

Как видно, коэффициент пропускания оказался существенно зависящим от времени нанесения покрытия. Причем уменьшение коэффициента пропускания света наблюдается во всем диапазоне видимого света. Для границы ультрафиолетового спектра 380 нм уменьшение коэффициента пропускания составляет более чем 6 раз, что позволяет говорить о наличии защитных свойств такого рода покрытий.

Заключение

Электронно-лучевое испарение керамической мишени в области форвакуумного давления позволяет наносить керамические покрытия на полимерные материалы. Температура подложки во время электронно-лучевого осаждения керамического покрытия существенно зависит от времени осаждения. Скорость повышения температуры достигает $0,8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$, что необходимо учитывать при данном способе нанесения покрытия. Было обнаружено, что с повышением температуры керамики коэффициент пропускания полимера с керамическим покрытием уменьшается, следовательно, свойства упаковки, изготовленной из такого материала для пищевой промышленности, улучшаются, и упаковка будет меньше подвергаться воздействию ультрафиолетового излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90184, модернизация электронного источника осуществлялась за счет гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых – докторов наук, проект № МД-754.2021.4.

Литература

1. Galindo T.G.P. Hydroxyapatite Nanoparticle Coating on Polymer for Constructing Effective Biointeractive Interfaces / T.G.P. Galindo, Y. Chai, M. Tagaya // *Journal of Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 3. – P. 1–23.

2. Fotovvati B. On Coating Techniques for Surface Protection: A Review / B. Fotovvati, N. Namdari, A. Dehghanghadikolaei // *Journal of Manufacturing and Materials processing*. – 2019. – Vol. 3, Iss. 1. – P. 28.

3. Prasher R. Thermal Interface Materials: Historical Perspective, Status, and Future Directions / *Proceedings of the IEEE*. – 2006. – Vol. 94, Iss. 8. – P. 1571–1586.

4. Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batterie / S. Chuan, Zh. Peng, Ch. Lixiao, Y. Pingting, Zh. Jinbao // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 270. – P. 547–553.

5. Venkatesh N. A Study of Bio-Active Coating of Al_2O_3 , Egg and Sea Shell Powder On Pvc, Teflon, And Polyurethane / N. Venkatesh, H.G. Hanumantharaju // *Material Today*. – 2017. – Vol. 5, Iss. 5. – P. 13392–13399.

6. Thermal barrier coatings – a state of the art review / J.G. Thakare, C. Pandey, M.M. Mahapatra, R.S. Mulik // *Metals and Materials International*. – 2021. – Vol. 27, Iss. 7. – P. 1947–1968.

7. Sun G. A Study on the Deposition of Al_2O_3 Coatings on Polymer Substrates by a Plasma Spray/Micro-Arc Oxidation Two-Step Method / G. Sun, X. He, J.A. Jiang // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2013. – Vol. 22. – P. 27–35.

8. Struller C.F. Aluminum oxide barrier coatings on polymer films for food packaging applications / C.F. Struller, P.J. Kelly, N.J. Copeland // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 241. – P. 130–137.

9. Electron-beam deposition of heat-conducting ceramic coatings in the forevacuum pressure range / Yu.G. Yushkov, E.M. Oks, A.V. Tyunkov, D.B. Zolotukhin, A.Yu. Y ushenko, A.Yu. Yushkov // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, Iss. 13. – P. 21190–21195.

10. Specific features of the charge neutralization of silicon carbide in sintering by electron beam in the forevacuum range of pressures / A.S. Klimov, V.A. Burdovitsin, A.A. Zenin, E.M. Oks, O.L. Khasanov, E.S. Dvilis, A.O. Khasanov // *Technical Physics Letters*. – 2015. – Vol. 41, Iss. 8. – P. 747–749.

11. Generation of high-power-density electron beams by a forevacuum-pressure plasma-cathode electron source / Yu.I. Bakeev, A.S. Klimov, E.M. Oks, A.A. Zenin // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2018. – Vol. 27, Iss. 7. – P. 075002.

12. Formation of Gradient Metalloceramic Materials Using Electron-Beam Irradiation in the Forevacuum / A.S. Klimov, A.A. Zenin, I.Yu. Bakeev, E.M. Oks // *Russian Physics Journal*. – 2019. – Vol. 62, Iss. 8. – P. 1–7.

13. Forevacuum plasma source of continuous electron beam / A. Klimov, I. Bakeev, E. Oks, A. Zenin // *Laser and Particle Beams*. – 2019. – Vol. 37 (2). – P. 203–208.

14. Zielecka M. Methods of contact angle measurements as a tool for characterization of wettability of polymers // *Polymer*. – 2004. – Vol. 49, No. 5. – P. 327–332.

15. Kwok D. Contact angle measurement and contact angle interpretation / D. Kwok, A.W. Neumann // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1999. – Vol. 81. – P. 167–249.

16. Maddah H. A. Polypropylene as a promising plastic: A review // *American Journal of Polymer Science*. – 2016. – Vol. 6(1). – P. 1–11.

Чан Ван Ту

Аспирант каф. физики

Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР)

Ленина пр-т, 40, г. Томск, Россия, 634050

Тел.: +7-960-975-48-69

Эл. почта: tranvantu0208@gmail.com

Климов Александр Сергеевич

Д-р техн. наук, профессор каф. физики ТУСУРа
Ленина пр-т, 40, г. Томск, Россия, 634050
Тел.: +7-905-990-52-41
Эл. почта: klimov@main.tusur.ru

Зенин Алексей Александрович

Канд. техн. наук, доцент каф. физики ТУСУРа
Ленина пр-т, 40, г. Томск, Россия, 634050
Тел.: +7 (382-2) 41-33-69
Эл. почта: zenin1988@gmail.com

Tran V.T., Klimov A.S., Zenin A.A.

Formation of Coatings Based on Al_2O_3 on Polypropylene by the Electron-Beam Method in the Forevacuum Pressure Region

The article presents the results of using an electron beam for evaporation and deposition of ceramic coatings on polypropylene. Ceramics based on Al_2O_3 was used as the evaporated material. To generate an electron beam, a forevacuum plasma electron source was used, the need for which is due to its high efficiency in the processing of dielectrics. It has been shown that when creating coatings by this method on materials with low heat resistance, it is necessary to accurately control the time and rate of evaporation of ceramics. The optimal modes of coating deposition were determined, under which the temperature of the polymer does not rise above 80 °C. Photographs of applied coatings, their optical and surface properties are presented.

Keywords: ceramic coatings, plasma treatment, polymer, electron beam, heating temperature.

DOI: 10.21293/1818-0442-2022-25-3-85-89

References

- Galindo T.G.P., Chai Y., Tagaya M. Hydroxyapatite Nanoparticle Coating on Polymer for Constructing Effective Biointeractive Interfaces. *Journal of Nanomaterials*, 2019, vol. 3, pp. 1–23.
- Fotovvati B., Namdari N., Dehghanhadikolaei A. On Coating Techniques for Surface Protection: A Review. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2019, vol. 3, iss. 1, p. 28.
- Prasher R. Thermal Interface Materials: Historical Perspective, Status, and Future Directions. *Proceedings of the IEEE*, 2006, vol. 94, iss. 8, pp. 1571–1586.
- Chuan S., Peng Zh., Lixiao Ch., Pingting Y., Jinbao Zh. Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batterie. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 270, pp. 547–553.
- Venkatesh N., Hanumantharaju H.G. A Study of Bio-Active Coating of Al_2O_3 , Egg and Sea Shell Powder On Pvc, Teflon, and Polyurethane. *Material Today*, 2017, vol. 5, iss. 5, pp. 13392–13399.
- Thakare J.G., Pandey C., Mahapatra M.M., Mulik R.S. Thermal barrier coatings – a state of the art review. *Metals and Materials International*, 2021, vol. 27, iss. 7, pp. 1947–1968.
- Sun G., He X., Jiang J.A. A Study on the Deposition of Al_2O_3 Coatings on Polymer Substrates by a Plasma

Spray/Micro-Arc Oxidation Two-Step Method. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, vol. 22, pp. 27–35.

8. Struller C.F., Kelly P.J., Copeland N.J. Aluminum oxide barrier coatings on polymer films for food packaging applications. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 241, pp. 130–137.

9. Yushkov Yu.G., Oks E.M., Tyunkov A.V., Zolotukhin D.B., Y ushenko A.Yu., Yushkov A.Yu. Electron-beam deposition of heat-conducting ceramic coatings in the forevacuum pressure range. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, iss. 13, pp. 21190–21195.

10. Klimov A.S., Burdovitsin V.A., Zenin A.A., Oks E.M., Khasanov O.L., Dvilis E.S., Khasanov A.O. Specific features of the charge neutralization of silicon carbide in sintering by electron beam in the forevacuum range of pressures. *Technical Physics Letters*, 2015, vol. 41, iss. 8, pp. 747–749.

11. Bakeev Yu.I., Klimov A.S., Oks E.M., Zenin A.A. Generation of high-power-density electron beams by a forevacuum-pressure plasma-cathode electron source. *Plasma Sources Science and Technology*, 2018, vol. 27, iss. 7, p. 075002.

12. Klimov A.S., Zenin A.A., Bakeev I.Yu., Oks E.M. Formation of Gradient Metallo-ceramic Materials Using Electron-Beam Irradiation in the Forevacuum. *Russian Physics Journal*, 2019, vol. 62, iss. 8, pp. 1–7.

13. Klimov A., Bakeev I., Oks E., Zenin A. Forevacuum plasma source of continuous electron beam. *Laser and Particle Beams*, 2019, vol. 37, iss. 2, pp. 203–208.

14. Zielecka M. Methods of contact angle measurements as a tool for characterization of wettability of polymers. *Polymer*, 2004, vol. 49, no. 5, pp. 327–332.

15. Kwok D., Neumann A.W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, vol. 81, pp. 167–249.

16. Maddah H. A. Polypropylene as a promising plastic: A review. *American Journal of Polymer Science*, 2016, vol. 6, no. 1, pp. 1–11.

Tu V. Tran

Graduate student, Department of Physics, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics (TUSUR) 40, Lenin pr., Tomsk, Russia, 634050
Phone: +7-960-975-48-69
Email: tranvantu0208@gmail.com

Aleksandr S. Klimov

Doctor of Science in Engineering, Professor, Department of Physics, TUSUR 40, Lenin pr., Tomsk, Russia, 634050
Phone: +7-905-990-52-41
Email: klimov@main.tusur.ru

Aleksey A. Zenin

Candidate of Science in Engineering, Assistant Professor, Department of Physics, TUSUR 40, Lenin pr., Tomsk, Russia, 634050
Phone: +7 (382-2) 41-33-69
Эл. почта: zenin1988@gmail.com