

ВЕСТНИК

МОСКОВСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
имени Н.Э. Баумана

2010

СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК
«Наноинженерия»



СЕРИЯ
«ПРИБОРОСТРОЕНИЕ»

П. А. Цыганков, Д. В. Духопельников,
С. В. Закржевский, А. В. Жуков,
В. В. Крикотин, М. А. Попов

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРЕЛЬЕФА И АКТИВАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОЙ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ АТМОСФЕРНЫХ РАЗРЯДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛ-ПЛАСТИК ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

Приведены результаты экспериментальных исследований процессов формирования нанорельефа на поверхности металла, обработанного в плазме разрядов атмосферного давления. Показано, что обработка поверхности металла в плазме высоковольтного разряда является эффективным способом увеличения шероховатости и формирования поверхностных структур в нанометровом диапазоне. Обнаружена немонотонная зависимость ростаnanoшероховатости от удельного энерговклада.

E-mail: tsyg@bmstu.ru; duh@power.bmstu.ru;
Llurllur@mail.ru; v.krikotin@meto.ru; m.popov@meto.ru

Ключевые слова: нанорельеф, барьерный разряд, металлопластиковые трубы.

Задача создания высококачественных и надежных неразъемных соединений металл–пластик непосредственно связана с увеличением адгезионных сил сопрягаемых материалов. Решающую роль в создании прочного соединения играют качество и степень очистки поверхностей, активация соединяемых поверхностей и их микроструктура. Традиционные методы подготовки поверхностей (механические, химические) практически исчерпали свои возможности.

Известно, что воздействие плазмы может существенным образом изменять поверхностные свойства материалов. Высоковольтные разряды атмосферного давления широко применяют для активации поверхности полимеров [1–7]. Механизм воздействия объясняется образованием большого числа активных долгоживущих радикалов и возбужденных компонентов — продуктов плазмохимических реакций в газовой среде разрядного промежутка, которые действуют на углеводородные цепочки полимеров, приводя к образованию открытых связей. Известно, что аналогичная обработка металлических поверхностей также приводит к их активации [8]. Механизм этого явления подробно не изучен. Очевидно, что активные компоненты атмосферной плазмы, в частности возбужденные молекулы кислорода, ионы и озон, могут эффективно удалять органические загрязнения. При этом образуются летучие соединения, ионы и возбужденные молекулы азота и его оксидов вступают в реакцию с гидроксильной группой и

парами воды влажного воздуха с образованием азотной кислоты, что может обеспечивать разложение органических соединений на поверхности электрода. Плазмохимический механизм очистки поверхности электродов не объясняет феномена долгосрочного сохранения низких углов смачивания на активированной поверхности [9]. Активная очищенная поверхность быстро вступает в реакцию с кислородом воздуха, что должно приводить к резкому увеличению углов смачивания. Следует отметить, что для проявления эффекта активизации поверхности электрода время экспозиции составляет несколько секунд, этого явно недостаточно для плазмохимической очистки.

Атмосферные высоковольтные разряды представляют собой, как правило, высокочастотные разряды со стримерным пробоем разрядного промежутка. В зависимости от электротехнической реализации разрядной цепи обеспечиваются режимы или квазидиффузного разряда, иногда называемого тлеющим разрядом при атмосферном давлении (OAUGDP), или искрового разряда.

Вне зависимости от режима разряда формирование стримеров, характерные размеры канала которых составляют десятки-сотни нанометров, связано с образованием эмиссионных центров на поверхности холодных электролов. Учитывая высокие напряженности полей в разрядном промежутке, выявили, что основой механизма эмиссии, по-видимому, связан с автоэмиссионными процессами [10] из микроострий на поверхности электрода, но по мере увеличения плотности тока (с ростом энерговклада) может происходить тепловое и, возможно, взрывное разрушение микроострий и существенная модификация рельефа поверхности на нанометровом уровне.

В настоящей работе исследовались возможности формирования нанорельефа на поверхности металла и его влияние на свойства адгезии обработанного металла к полимерам.

Экспериментальное оборудование. Формирование нанорельефа на поверхности электролов в барьерном разряде исследовалось на экспериментальном стенде, схема которого приведена на рис. 1.

Источник питания генерирует высоковольтные импульсы с частотой следования около 5...10 кГц и регулируемой амплитудой 10...25 кВ. Разрядный промежуток разделен диэлектриком. Изменяя материал диэлектрика можно перестраивать режимы барьерного разряда [10]. В случае диффузного разряда используется ситалл ($\epsilon > 5$), для реализации режима искрового разряда — барьер из кварца с ($\epsilon < 5$). В качестве одного электрода используется ножевой медный электрод с толщиной лезвия около 50 мкм. Второй электрод представляет собой стеклянную пластину флоат-стекла с нанесенной методом магнетронного распыления пленкой алюминия толщиной 1 мкм.

Исходная поверхность флоатстекла имеет низкую шероховатость. Высота микронеровностей составляет $0,3 \dots 0,5$ нм. При нанесении на стеклянную поверхность алюминия шероховатость ухудшается за счет формирования в покрытии кристаллитов, однако толщина алюминия выбрана так, чтобы эти процессы не оказывали значительного влияния на рельеф исходной поверхности, а проводимость поверхности была достаточной для формирования разряда.

Анализ топологии поверхности электродов проводили на атомно-силовом микроскопе компании NT-MDT с обработкой в программе NOVA (версия 1.0.26.1397). Средняя шероховатость поверхности стеклянного образца с нанесенным алюминиевым покрытием, неэкспонированного в разряде по оценкам программы составляет $R_a = 0,52$ нм.

Результаты анализа топологии образцов и восстановленные 3D образы поверхности приведены на рис. 2. На рис. 2, а представлен характерный нанорельеф, сформированный при обработке диффузной формой барьера разряда. Шероховатость обработанной поверхности превышает на несколько порядков шероховатость исходной поверхности. На рис. 2, б представлены поперечные сечения и оценки средней шероховатости поверхности в двух разных зонах, обработанных диффузной формой барьера разряда. Для наглядности один график сдвинут на 15 нм по оси Z относительно другого. Видно, что топологии поверхностей близки. Поверхности покрыты нанорельефом, заметно увеличивающим площадь электрода. Ширина пиков в районе основания составляет около $30 \dots 50$ нм, а высота может достигать 20 нм. Однако шероховатость поверхности в районе непосредственно под ножевым электродом (зона 1) заметно ниже (в 3 раза), чем на периферии (зона 2), удаленной на 300 мкм. Это, вероятно, связано с тем, что сформировавшиеся в первые мгновения наноострия в дальнейшем разогреваются разрядным током и оплавляются в зоне с интенсивным энерговыделением.

При переходе к искровому режиму барьера разряда структура поверхности существенно меняется (рис. 3). На поверхности формируются вертикальные структуры с характерными размерами (диаметром у основания $300 \dots 500$ нм и высотой $50 \dots 80$ нм), при этом шероховатость поверхности остается на уровне $R_a = 10 \dots 15$ нм (без учета влияния армирующих вертикальных структур).



Рис. 1. Схема и общий вид экспериментального стенда

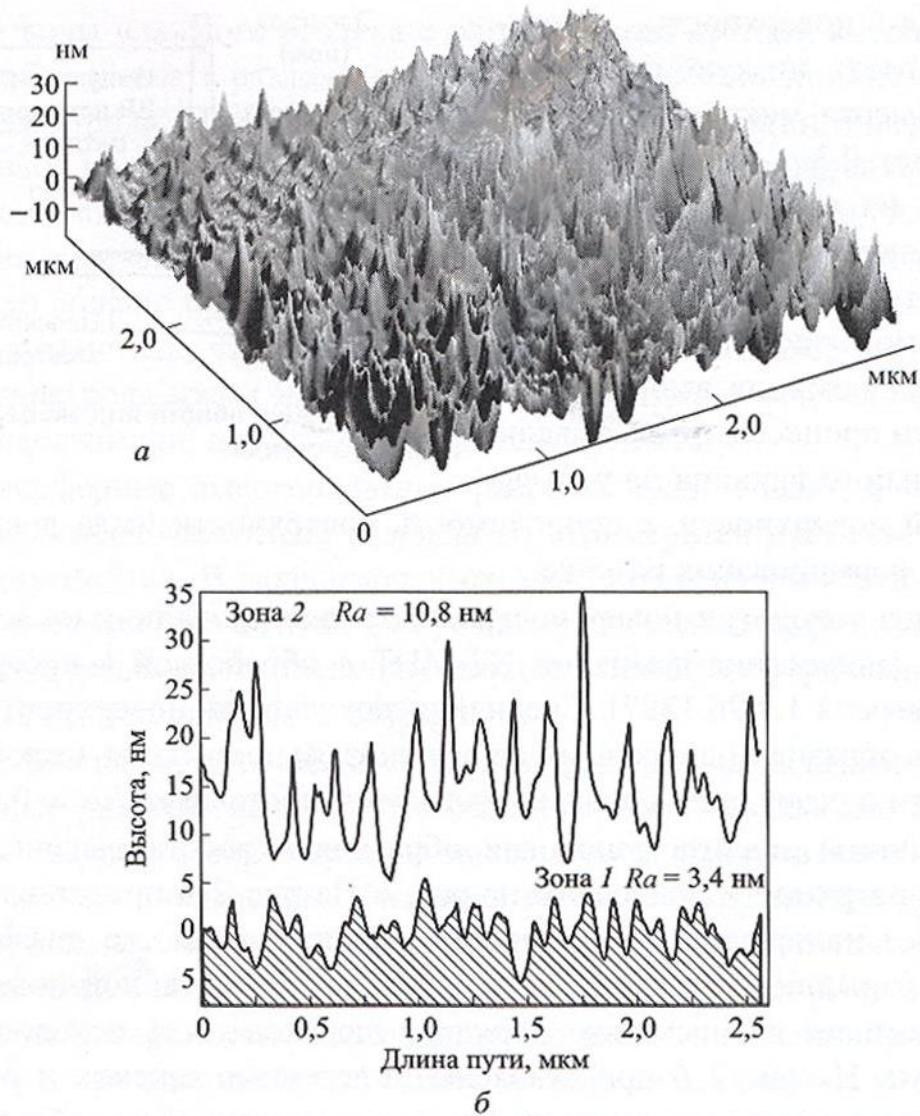


Рис. 2. Восстановленная на основе скана атомно-силового микроскопа топология поверхности электрода при обработке диффузной формой барьерного разряда (а) и поперечный профиль (б) поверхности электродов, обработанных в диффузном барьерном разряде в зонах с различной плотностью тока ($J_1 > J_2$)

Проведенные экспериментальные исследования показали, что обработка в барьерном разряде атмосферного давления является эффективным способом увеличения шероховатости поверхности в нанометровом диапазоне. Кроме того, выбирая режимы работы разряда, можно избирательно формировать поверхностные структуры. Такие структуры в сочетании с развитой за счет нанорельефа и активированной в плазме поверхностью могут обеспечивать повышенную адгезию пластиков к обработанной металлической поверхности.

Разработка прототипа модуля обработки ленточных алюминиевых материалов, используемых при производстве неразъемных соединений металл–полимер. На рис. 4 приведена схема прототипа модуля обработки высоковольтными разрядами алюминиевой ленты. Стандартная алюминиевая лента шириной 50 мм, применяемая при изготовлении металлоэластичных труб, протягивается через систему

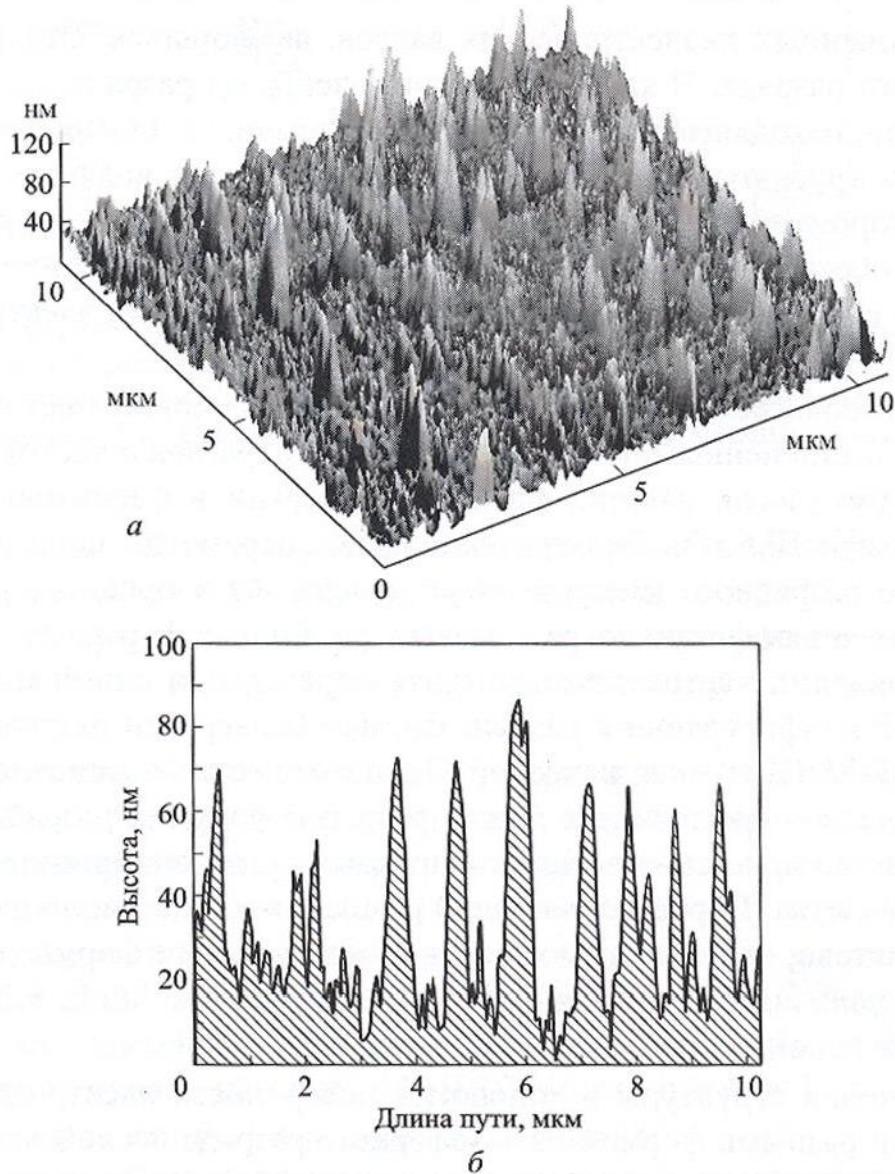


Рис. 3. Восстановленная на основе скана атомно-силового микроскопа топология (а) и поперечный профиль (б) поверхности электрода, обработанного искровой формой барьерного разряда

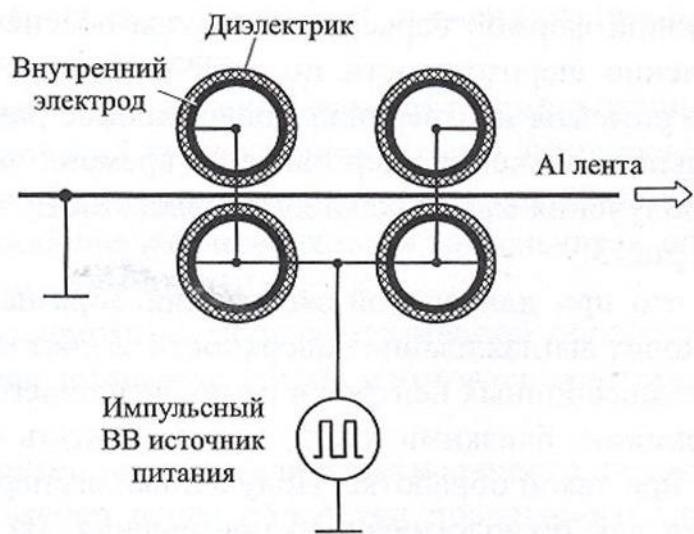


Рис. 4. Схема прототипа модуля для обработки алюминиевой ленты

подпружиненных диэлектрических валков, являющихся электродами барьерного разряда. В качестве другого электрода разряда выступает сама лента, находящаяся под потенциалом земли. На внутреннюю поверхность трубчатых кварцевых валков нанесено проводящее покрытие, к которому подведено высокое напряжение. Такое конструктивное решение обеспечивает электробезопасность стенда, отсутствие утечек и потерь за счет паразитных разрядов в высоковольтном электродном узле.

Высоковольтное переменное напряжение генерируется источником питания, выполненным по схеме ударного генератора с частотой следования импульсов накачки магнитной энергии в ферритовый сердечник около 10,5 кГц. Электротехнические параметры цепи высоковольтного разрядного контура могут изменяться в процессе работы, что позволяет эффективно реализовать различные формы атмосферных разрядов, в частности обеспечить переход при одной и той же разрядной конфигурации к разным формам барьерного разряда: диффузной (OAUGDP) или искровой. Такое решение, обеспечивающее электрическое переключение между разными формами разряда более технологично при использовании в производственной линии поточного производства. Перестройка цепей разрядного контура осуществляется потактово, что дает возможность сочетать разные формы разряда, создавая условия для комбинированного воздействия на поверхность электрода (алюминиевой ленты).

Изменения структуры и топологии поверхности электрода после обработки разными формами атмосферного разряда исследовались на туннельном сканирующем микроскопе SMM-2000. В качестве модельных использовались образцы тонкого (0,3 мм) флоат-стекла с нанесенным покрытием, аналогичные рассмотренным ранее. Характерная топология обработанного образца сходна с представленной ранее. Обработка диффузной формой барьерного разряда обеспечивает равномерное увеличение шероховатости по всей поверхности электрода. При этом эксперименты подтвердили обнаруженное ранее существование оптимального значения энерговклада (времени экспозиции) D ($\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$) для получения максимальной шероховатости, что проиллюстрировано на рис. 5.

Очевидно, что при длительной экспозиции образца в барьерном разряде происходит выглаживание поверхности за счет многократного формирования эмиссионных центров и их последующего разрушения. Дозы со значениями, близкими к D_2 , можно считать максимально достижимыми при такой обработке. Полученный экспериментальный результат важен для технологического применения. Из опыта следует, что фактические значения мощности оборудования для обработки

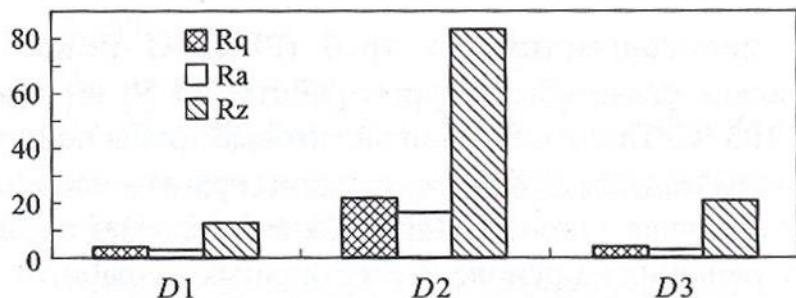


Рис. 5. Структура поверхности образцов, обработанных в диффузном барьерном разряде с различным временем экспозиции $D_1 < D_2 < D_3$ и результаты статистических расчетов параметров шероховатости (среднеквадратическая шероховатость R_q , средняя R_a и усредненная по 10 максимальным точкам R_z , нм)

алюминиевой ленты с характерными для процесса изготовления металлопластиковых труб скоростями протяжки на уровне 15...30 м/мин не должны превышать 1,5...5 кВт. При этом увеличение себестоимости изделия несоизмеримо мало по сравнению с ростом показателей качества.

Разработанный прототип модуля встраивался в производственную линию ООО “Экструзионные машины”. Обработанные высоковольтными атмосферными разрядами алюминиевые ленты использовались при производстве опытных металлопластиковых труб PERT-AL-PERT, которые затем проходили заводские испытания в соответствии с ГОСТ Р 52134–2003 и ТУ 2248-002-39564670–2006. Зафиксированы рекордные показатели прочности клеевого соединения алюминий–полимер на уровне не менее 140 Н/10 мм, что почти в 3 раза превосходит лучшие зарубежные аналоги (50 Н/10 мм).

Выводы. Проведенные экспериментальные исследования продемонстрировали возможности управляемого процесса формирования нанорельефа на поверхности алюминия при воздействии высоковольтными атмосферными разрядами. Обнаружена немонотонная зависимость параметровnanoструктур от времени экспозиции металлической поверхности в разряде.

Экспериментально установлено, что сформированные структуры в сочетании с развитой за счет нанорельефа и активированной в плазме поверхностью обеспечивают повышенную адгезию пластиков к обработанной металлической поверхности, обеспечивая прочности клеевого соединения до 140 Н/10 мм.

Разработан прототип модуля плазменной обработки для встраивания в производственную линию изготовления металлопластиковых труб.

Зафиксировано резкое увеличение прочности клеевого соединения алюминий–полимер после обработки поверхности алюминия высоковольтными атмосферными разрядами, что позволило на опытных

экземплярах металлопластиковых труб (PERT-AL-PERT) получить экспериментально-расчетные ресурсы работы до 50 лет при рабочей температуре 105 °С. Такие металлопластиковые трубы полностью удовлетворяют требованиям ЖКХ к системам горячего водоснабжения-отопления и в случае широкого внедрения обеспечат экономически эффективные решения на основе отечественных разработок и российской производственной базы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E s t r o m H., S e e b ö c k R., C h a r b o n n i e r M., R o m a n d M. Surface activation of polyimide with dielectric barrier discharge for electroless metal deposition // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. , Issues 1-3. – P. 19–24.
2. R e n C. -S., W a n g K., N i e Q. -Y., W a n g D. -Z., G u o S. -H. Surface modification of PE film by DBD plasma in air // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 255, Issue 5, Part 2. – P. 3421–3425.
3. G e y t e r N. D e, M o r e n t R., L e y s C., G e n g e m b r e L., P a y e n E. Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201, Issues 16–17. – P. 7066–7075.
4. U p a d h y a y D. J., N a i - Y i C u i, A n d e r s o n C. A., B r o w n N. M. D. Surface recovery and degradation of air dielectric barrier discharge processed poly(methyl methacrylate) and poly(ether ether ketone) films // Polymer Degradation and Stability. – 2005. – Vol. 87, Issue 1. – P. 33–41.
5. C h a o z o n g L i u, N o r m a n M. D. B r o w n, B r i a n J. Dielectric barrier discharge (DBD) processing of PMMA surface: Optimization of operational parameters // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201, Issue 6. – P. 2341–2350.
6. E s e n a P., R i c c a r d i C., Z a n i n i S., T o n t i n i M., P o l e t t i G., O r s i n i F. Surface modification of PET film by a DBD device at atmospheric pressure // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200, Issues 1–4. – P. 664–667.
7. C h a o z o n g L i u, N a i y i C u i, N o r m a n M. D. B r o w n, B r i a n J. Meenan Effects of DBD plasma operating parameters on the polymer surface modification // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 185, Issues 2–3. – P. 311–320.
8. R o t h J. R. Method and apparatus for cleaning surfaces with glow discharge at one atmosphere of pressure. – 1999, US patent 5,938, 854.
9. R e e c e R o t h J. Industrial Plasma Engineering. – Vol. 2. IOP Publishing House Ltd, 2001.
10. С а м о й л о в и ч В. Г., Г и б а л о в В. И., К о з л о в К. В. Физическая химия барьерного разряда. – М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 1989.

Статья поступила в редакцию 6.05.2010