

УДК 666.198

Синтез керамики на основе TiO_x методом плазменного напыления*

А.Х. Абдуев¹, А.К. Ахмедов¹, А.Ш. Асваров^{1,2}, К.Ш. Рабаданов²,
Р.М. Эмиров³, С.П. Ващенко⁴, И.П. Гуляев⁴, В.И. Кузьмин⁴,
Д.В. Сергачёв⁴

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского
научного центра РАН, Махачкала

²Дагестанский научный центр РАН, Аналитический центр
коллективного пользования, Махачкала

³Дагестанский государственный университет, Махачкала

⁴Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

E-mail: a_abduev@mail.ru; vikuzmin57@mail.ru

Исследована структура керамики, полученной методом плазменного напыления сферических порошков TiO_2 . Выполнена электронная микроскопия поверхностей, сколов частиц исходного порошка и синтезированного в процессе напыления керамического покрытия. Рентгеновская дифракция и комбинационное рассеяние показали, что покрытия имеют в основном структуру рутила. Данные комбинационного рассеяния и рентгеновской дифракции обнаруживают также в составе покрытия аморфную фазу, фазы анатаза и нестехиометричные фазы Ti_8O_{15} , $Ti_{10}O_{19}$, Ti_7O_{13} и др. Подавление рефлексов (011) и (111) и увеличение интенсивности рефлекса (110) свидетельствуют о наличии в синтезированной керамике преимущественной ориентации зерен. Рассмотрены механизмы формирования сложной структуры покрытий.

Ключевые слова: оксид титана, рутил, плазменное напыление, микроструктура.

Введение

Керамические мишени на основе оксида титана получили широкое распространение при магнетронном формировании функциональных слоев различного назначения. В частности, слои оксида титана используются в составе многослойных низкоэмиссионных энергосберегающих покрытий оконного стекла [1]. Промышленное нанесение низкоэмиссионных покрытий выполняется путем распыления трубчатых мишеней в проходных магнетронных установках с дуальными магнетронами [2]. Выбор в пользу трубчатых мишеней обусловлен большим коэффициентом использования материала мишеней.

* Работы выполнены при частичной финансовой поддержке по гранту Фонда содействия инновациям (договор № 622ГС1/15748).

© Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш., Рабаданов К.Ш., Эмиров Р.М., Ващенко С.П., Гуляев И.П., Кузьмин В.И., Сергачёв Д.В., 2017

В настоящее время основным методом промышленного изготовления трубчатых мишеней оксида титана является метод плазменного напыления на поверхностях металлических труб керамических покрытий толщиной $4\div 15$ мм из порошковых материалов (TiO_2), состоящих из частиц сферической формы диаметром $5\div 50$ мкм. Процесс нанесения покрытий носит циклический характер и поэтому при формировании керамики происходит многоступенчатая трансформация состояния материала. Исходные сферические частицы порошка претерпевают разогрев в потоке плазмы, плавление, ускорение и пластическую деформацию при растекании на напыляемой поверхности. Существенное влияние на структуру керамики оказывает также многократный циклический нагрев и охлаждение формируемого керамического покрытия в процессе нанесения слоев.

В настоящей работе выполнено сравнение структуры исходного порошка TiO_2 и керамики, полученной методом плазменного нанесения покрытия на поверхность трубы из малоуглеродистой стали.

Эксперимент

Для напыления керамических покрытий, как было указано выше, использовался порошок оксида титана (ОСЧ 7-3, ТУ 6-09 3811-79, «Химснаб», г. Санкт-Петербург) фракцией $5\div 50$ мкм (рис. 1), а для напыления металлического подслоя использовался интерметаллидный порошок (Ni-Al) ПН-85Ю15 фракцией $40\div 100$ мкм. Толщина металлического подслоя составляла $100\div 150$ мкм, а основного керамического покрытия — $3400\div 3500$ мкм. Покрытия были получены методом плазменного напыления порошковых материалов на установке «Термоплазма 50-01», разработанной в ИПТМ СО РАН (г. Новосибирск). Установка укомплектована двумя электродуговыми плазмотронами постоянного тока ПНК-50. Номинальная мощность каждого плазмотрона составляет 50 кВт. Плазменный канал одного из них собран для напыления металлических порошков, другого — керамических порошков. Различия в конструкции плазмотронов обусловлены тем, что для напыления металлических порошков требуются высокоскоростные турбулентные потоки плазмы, а для напыления керамики, по причине ее высокой температуры плавления и низкой теплопроводности, необходимо использовать низкоскоростные ламинарные плазменные струи. Плазмотроны выполнены по линейной схеме с секционированными межэлектродными вставками. Газоразрядные камеры плазмотронов представляют собой расширяющийся от катода к аноду канал, набранный из электрически изолированных друг от друга и от электродов секций межэлектродной вставки — МЭВ (рис. 2).

Подача плазмообразующего газа в катодную область производится с закруткой (тангенциально), достаточной для стабилизации только катодного пятна дуги. Защитный газ подается в зазор между последней секцией МЭВ и анодом также тангенциально

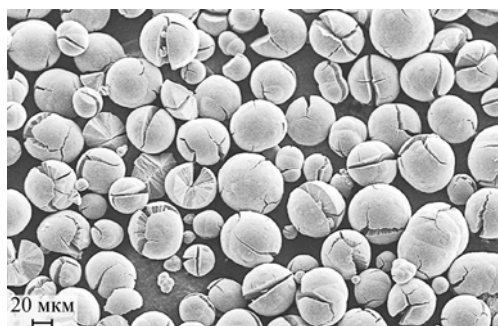


Рис. 1. SEM-фотография сферических частиц исходного порошка TiO_2 .

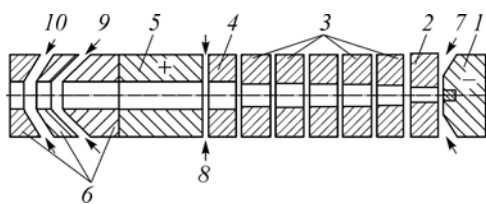


Рис. 2. Схема плазмотрона ПНК-50.

1 — катод, 2 — пусковая секция, 3 — секции межэлектродной вставки, 4 — переходная секция, 5 — анод, 6 — узел кольцевого ввода порошка с газодинамической фокусировкой, 7 — плазмообразующий газ, 8 — защитный газ (завеса анода), 9 — порошок с транспортирующим газом, 10 — фокусирующий газ.

через кольцо закрутки. В качестве защитного газа используется воздух с добавкой пропан-бутана. Тангенциальная подача защитного газа способствует его течению преимущественно в пристеночной области анода. Помимо защиты материала анода от интенсивного окисления процесс горения пропан-бутана существенно повышает температуру в пограничном слое анода. Благодаря этому наблюдается равномерное распределение тока дугового разряда по большой площади анода (квазидиффузная привязка), т.е. отсутствует локальная контрагированная «привязка» анодного пятна к какому-то одному участку поверхности. Последнее, в свою очередь, обеспечивает не только минимальный уровень эрозии материала анода, но и способствует формированию равномерных профилей скорости и температуры потока плазмы на выходном срезе анода. В качестве плазмообразующего газа использовался воздух, а в качестве транспортирующего и фокусирующего газов — смесь воздуха и пропан-бутана.

Для отработки режимов плазменного напыления как металлического подслоя (Ni-Al), так и керамического покрытия (TiO_2) предварительно проводилась диагностика дисперсной фазы в высокотемпературных гетерогенных потоках. Исследования пространственной структуры плазменной струи, а также измерения скорости и температуры дисперсной фазы в процессе напыления металлического подслоя проводились с помощью оригинальной оптической системы экспресс-контроля, построенной на базе цифровой камеры и спектрометра видимого диапазона длин волн [3–5]. Для измерения скорости и температуры одиночных частиц керамического порошка использовался лазерно-оптический диагностический комплекс, который представляет собой комбинацию лазерного двухфокусного (L2F) анемометра и пирометра на базе малогабаритного спектрометра [6]. Нахождение параметров одиночных частиц по сигналам свечения производилось с помощью корреляционного анализа реального и модельного пирометрических сигналов в сочетании с процедурами оценивания характеристик по методу наименьших квадратов [7]. Анализ характеристик напыляемых частиц в потоках термической плазмы позволил провести оптимизацию режимов плазменного напыления покрытий, основные параметры которых представлены в таблице.

Морфология поверхности и сколов исходных порошков, а также полученных керамических покрытий исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM Leo-1450, Карл Цейсс, Германия). Для проведения рентгеноструктурного анализа был задействован дифрактометр Shimadzu XRD-7000 (Япония) с источником CuK_{α} -излучения. Спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены на конфокальном КР-микроскопе Senterra (Bruker, Германия).

Таблица

Основные параметры режимов плазменного напыления металлических и керамических покрытий

Напыляемый материал	Сила тока дуги плазматрона, А	Напряжение на дуге плазматрона, В	Плазмообразующий газ; расход, г/с	Завеса анода плазматрона; расход, г/с	Транспортирующий газ; расход, г/с	Фокусирующий газ; расход, г/с	Дистанция напыления, мм	Расход порошка, кг/ч
Ni-Al	180	240	Воздух; 3	Смесь воздуха с пропан-бутаном; 0,45	Смесь воздуха с пропан-бутаном; 0,9	Смесь воздуха с пропан-бутаном; 0,9	170	9
TiO_2	220	250	Воздух; 1,5	Смесь воздуха с пропан-бутаном; 0,22	Смесь воздуха с пропан-бутаном; 0,45	Смесь воздуха с пропан-бутаном; 0,45	220	5

Результаты и их обсуждение

Полученное керамическое покрытие имеет темно-серый цвет и относительно низкое удельное сопротивление ($\sim 0,6$ Ом·см), что характерно для нестехиометричного оксида титана TiO_x , где $x \leq 1,95$. SEM-фотография необработанной поверхности керамического покрытия, полученного при плазменном нанесении порошка TiO_2 , приведена на рис. 3. Морфология поверхности, имеющая вид застывшей лавы, позволяет предположить, что материал, достигающий поверхности роста, содержит в своем составе жидкую или пластичную фазу.

На рис. 4. приведена SEM-фотография торца (скола) керамического покрытия TiO_x . Можно видеть, что керамический материал сформирован из блоков, которые, в свою очередь, состоят из десятков уложенных параллельно вытянутых зерен длиной до 5 мкм. Также просматривается тенденция к преимущественной ориентации вытянутых частиц вдоль плоскости, параллельной подложке. Для интерпретации этих результатов были изучены SEM-фотографии скола частиц порошка, использованного при получении керамического покрытия (рис. 5). На представленной фотографии можно видеть, что сферические частицы сформированы из радиально направленных удлинённых зерен. Согласно данным, приведенным в работе [8], сферические частицы оксида титана, синтезированные плазменными методами, имеют оболочку со структурой анатаза и ядро со структурой рутила. Отмечается, что оболочки содержат также аморфную и нестехиометричные фазы.

Сопоставление изображений сколов сферических частиц и осажденных покрытий позволяет проанализировать некоторые модели формирования покрытия. Можно предположить, что в процессе разогрева сферических частиц в плазменном потоке происходит нагрев и оплавление их оболочки, а ядра частиц, образованные удлинёнными рутиловыми игольчатыми зёрнами, сохраняют твердое состояние. При столкновении сферических частиц с поверхностью роста происходит их частичное разрушение и расщепление. Формирование покрытия происходит из массивов игольчатых частиц, находящихся в жидкой оболочке оксида титана. При столкновении двухфазной массы, состоящей из жидкой фазы TiO_x и твердых кристаллитов TiO_2 , происходит некоторое упорядочение удлинённых частиц оксида титана в результате их укладки на поверхности роста (см. рис. 4).

Возможность частичного оплавления сферических частиц в плазменном потоке подтверждается в работе [9]. Здесь авторами показано, что высокая пористость покрытий обусловлена значительной долей нерасплавленных частиц. Также обнаружено, что увеличение скорости частиц в плазме приводит к снижению пористости покрытия.

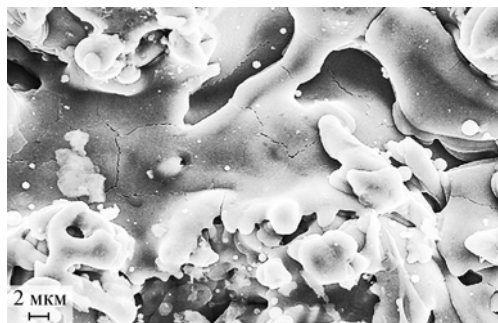


Рис. 3. SEM-фотография поверхности напыленного керамического покрытия.

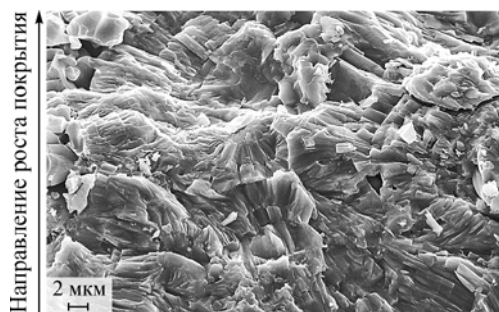


Рис. 4. SEM-фотография скола керамического покрытия.

Рис. 5. SEM-фотография скола сферической частицы TiO_2 исходного порошка.



В настоящей работе были выполнены сравнительные рентгеноструктурные исследования исходного порошка и напыленного покрытия TiO_2 . Дифрактограмма исходного порошка (рис. 6) свидетельствует о том, что сферические зерна оксида титана имеют структуру рутила. При этом соотношение интенсивностей рефлексов близко к стандартному (ICSD Pattern List 98-003-4372). Оценка

областей когерентного рассеяния по методике Шеррера для четырех наиболее интенсивных рефлексов (110), (011), (111) и (121) показала, что сферические зерна состоят из нанокристаллитов изотропной формы с характерным размером 50–60 нм. Из дифрактограммы напыленного образца можно видеть, что в процессе плазменного напыления происходит формирование слоя с преимущественной (011) ориентацией фазы рутила [10]. Если по стандартным данным порошковой дифракции нормальное соотношение интенсивностей $\gamma = I_{(110)}/I_{(011)} \approx 0,5$, то в формируемом покрытии $\gamma \approx 2$.

Наблюдаемые широкие «крылья» у основания рефлексов, относящихся к фазе рутила, свидетельствуют о формировании в слое дополнительных нестехиометричных фаз TiO_x , где $x \leq 1,95$ (так называемых фаз Магнели) [11]. Известно, что формирование фаз Магнели может быть вызвано механической активацией TiO_2 в среде восстановительного газа. Можно предположить, что аналогичное воздействие оказывает на структуру зерен оксида титана столкновение и разрушение высокоэнергетических сферических частиц при взаимодействии с поверхностью роста [12].

Анализ интегральной ширины каждого из четырех наиболее интенсивных рефлексов ((110), (011), (111) и (121)) фазы рутила, наблюдаемых на дифрактограмме напыленного слоя, и сравнение результатов с данными по исходному порошку показало, что в то время как ширина рефлекса (110) заметно уменьшилась, интегральная ширина трех остальных рефлексов увеличилась. Это свидетельствует об анизотропной форме кристаллитов TiO_2 в напыленном слое. Оценка областей когерентного рассеяния показала, что в сформированном покрытии средний размер кристаллитов рутила вдоль направления (110) имеет значение порядка 70 нм, а вдоль остальных направлений — порядка 40 нм.

Таким образом, анализ данных рентенофазового и рентгеноструктурного исследований позволяет сделать вывод, что в ходе напыления в результате механического и температурного воздействий происходит формирование наноструктурированного слоя, в объеме которого вытянутые поликристаллические зерна состоят из нанокристаллитов

рутила анизотропной формы с преимущественной (011) ориентацией и нестехиометричных фаз TiO_x .

Исследование исходных сферических частиц, а также областей нанесенного слоя, относящихся к его основанию, середине и к поверхности,

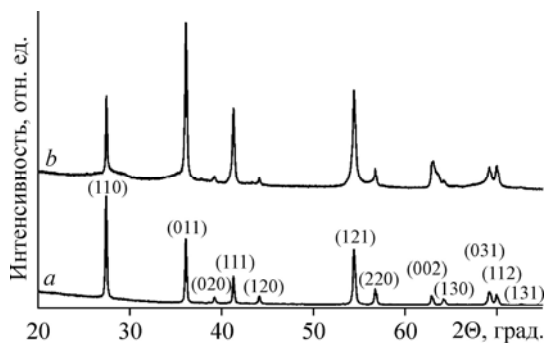


Рис. 6. Дифрактограммы исходного порошка TiO_2 (a) и напыленного керамического покрытия (b).

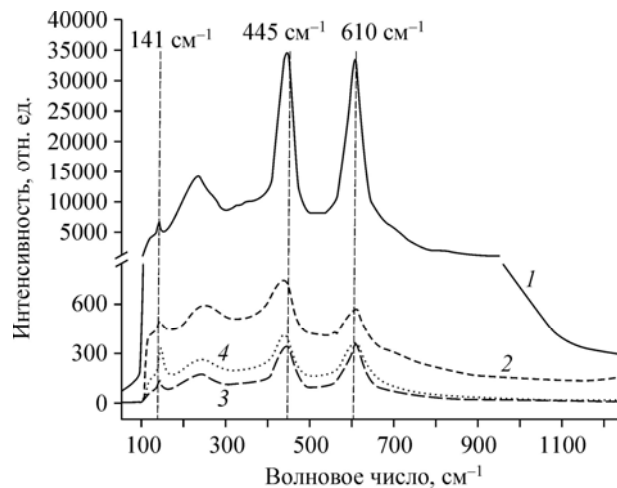


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния исходных сферических частиц TiO_2 (1) и нанесенного керамического покрытия в областях его основания (2), середины (3) и внешней поверхности (4).

методом комбинационного рассеяния (рис. 7) показало, что интенсивность полос в спектре исходного порошка на два порядка выше величины их интенсивности в спектрах, относящихся к различным областям напыленного керамического слоя. Это свидетельствует о наличии значительной доли аморфной фазы в синтезированном слое керамики. Следует отметить, что для нелегированного и структурно совершенного покрытия TiO_2 в литературе не упоминается полоса 141 см^{-1} . Голубой сдвиг полосы анатаза 144 см^{-1} на величину $2\text{--}6 \text{ см}^{-1}$ может быть отнесен к отклонению от стехиометрии [13]. Анализ спектров комбинационного рассеяния был выполнен для различных срезов покрытия. Следует отметить, что в приведенных нормированных спектрах относительная интенсивность полосы 141 см^{-1} возрастает по мере приближения к поверхности покрытия. Если исходить из предположения, что наблюдаемая полоса 141 см^{-1} связана с наличием в керамике некоторого количества анатаза, можно утверждать, что доля анатаза возрастает и достигает максимума в поверхностном слое застывшей жидкой фазы.

В работах [14, 15] показано формирование фазы анатаза в керамике в процессе экструзии с последующей термообработкой на воздухе при температуре $T \leq 1000\text{--}1050 \text{ }^\circ\text{C}$ и полный переход к фазе рутила при $T \geq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Авторы полагают, что формирование данной структуры обусловлено особенностями метода напыления. Синтез покрытия оксидом титана осуществлялся путем многократного нанесения слоев на вращающуюся мишень при сканировании плазмотрона вдоль трубы, являющейся подложкой. При этом в результате активного теплообмена происходило быстрое охлаждение напыляемых слоев и формирование несовершенной фазы, содержащей и фазу анатаза.

Повторное нанесение покрытий приводит к рекристаллизации поверхностного слоя. Вновь созданный слой содержит поверхностную разупорядоченную фазу (оболочку).

Выводы

Приведенные выше данные позволяют выдвинуть следующую модель структурной трансформации осаждаемых материалов.

1. В процессе движения в плазменном потоке поверхность частиц оплавляется. Наличие в системе жидкой фазы объясняет формирование поверхности, имеющей вид застывшей лавы.

2. При столкновении высокоэнергетических частиц с поверхностью происходит частичное разрушение связей сферического порошка и формирование двухфазной системы «жидкость–твердое тело». Вид поперечного скола покрытия показывает, что поликристаллические зерна вытянуты преимущественно в плоскости, параллельной поверхности роста. Это связано с характером разрушения сферических зерен (их нерасплавившейся части) и горизонтальной ориентацией зерен в результате столкновения с поверхностью с большой кинетической энергией.

3. Теплообмен поверхностного слоя с массой подложки и окружающей атмосферой приводит к замораживанию высокотемпературного разупорядоченного состояния. Нанесение последующих слоев приводит к повторному разогреву нижележащих слоев. Однако охлаждение внутренних слоев протекает медленнее, что приводит к их рекристаллизации и росту структурного совершенства.

4. Наличие «крыльев» у оснований рефлексов рутила в спектрах рентгеновской дифракции свидетельствует о наличии фазы анатаза и нестехиометричных фаз (Ti_8O_{15} , $Ti_{10}O_{19}$, Ti_7O_{13} и т.д.) в составе синтезированной керамики.

5. Можно полагать, что внешнее покрытие («застывшая лава») представляет собой оболочку, формируемую в условиях быстрого замораживания разупорядоченного состояния, что приводит к образованию в покрытии фазы анатаза.

Список литературы

1. **Finley J.J.** Megatrends in the commercial glazing market—a challenge for the glass industry // 69th Conf. on Glass Problems: Ceramic Engng and Sci. Proceedings / ed. C.H. Drummond. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. 2009. Vol. 30.
2. **Kozlov V., Yadin E., Taiminsh G., Fomin V.** New vacuum equipment for multilayer coating deposition on large area glass // 50th Annual Technical Conf. Proceedings. 2007. P. 230–232.
3. **Dolmatov A.V., Gulyaev I.P., Gulyaev P.Yu., Jordan V.I.** Control of dispersed-phase temperature in plasma flows by the spectral-brightness pyrometry method // IOP Conf. Series: Materials Sci. and Engng. 2016. Vol. 110. P. 012058-1–012058-9.
4. **Ермаков К.А., Долматов А.В., Гуляев И.П.** Система оптического контроля скорости и температуры частиц в технологиях газотермического напыления // Вестник Югорского гос. ун-та. 2014. № 2. С. 56–68.
5. **Долматов А.В., Гуляев И.П., Лысков Е.А., Москаленко В.О.** Автоматизация теплофизических исследований процесса газотермического напыления покрытий // Многоядерные процессоры, параллельное программирование, ПЛИС, системы обработки сигналов. 2016. № 6. С. 192–201.
6. **Михальченко А.А., Кузьмин В.И., Картаев Е.В., Сергачев Д.В., Наливайко В.И., Чубаков П.А.** Экспериментальные исследования параметров частиц Al_2O_3 в струе напылительного плазматрона с межэлектродными вставками // Высокие технологии, фундаментальные исследования, экономика: сб. статей XIV междунар. научно-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 4–5 декабря 2012 г. Санкт-Петербург / под ред. А.П. Кудинова. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. С. 202–205.
7. **Солоенко О.П., Михальченко А.А., Лягушкин В.П., Картаев Е.В.** Метод и аппаратура для измерения скорости, температуры и размера частиц в высокотемпературных запыленных потоках // Теплофизика и аэромеханика. 1998. Т. 5, № 4. С. 573–582.
8. **Тарасов А.Б.** Синтез, структура и функциональные свойства наноструктурированного диоксида титана, полученного гетерогенным гидролизом тетраоксида титана в аэрозольных системах: дисс. канд. хим. наук: 02.00.04, Черноголовка, 2016.
9. **Cizek J., Dlouhy I., Siska F., Khor K.A.** Modification of plasma-sprayed TiO_2 coatings characteristics via controlling the in-flight temperature and velocity of the powder particles // J. of Thermal Spray Technology. 2014. No. 23. P. 1339–1349.
10. **He G., Xie L., Yin G.-F., Zou Y.-W., Liao X.-M., Huang Zh.-B., Yao Y.-D., Chen X.-Ch., Wang F.-H.** Comparison of Ca^{2+} adsorption on (101) and (110) planes of rutile films: a combined theoretical and experimental investigation // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. No. 10. P. 7465–7477.
11. **Ishikawa Y., Koshizaki N., Pyatenko A., Saitoh N., Yoshizawa N., Shimizu Y.** Nano- and submicrometer-sized spherical particle fabrication using a submicroscopic droplet formed using selective laser heating // J. Phys. Chem. C. 2016. No. 120. P. 2439–2446.

12. **Аввакумов Е.Г.** Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 304 с.
13. **Santara B., Giri P.K., Imakita K., Fujii M.** Evidence of oxygen vacancy induced room temperature ferromagnetism in solvothermally synthesized undoped TiO₂ nanoribbons // *Nanoscale*. 2013. № 5. P. 5476–5488.
14. **Pura A., Rubenis K., Stepanovs D., Berzina-Cimdina L., Ozolins J.** Semiconducting properties of non-stoichiometric TiO_{2-x} ceramics // *Processing and Application of Ceramics*. 2012. № 6. P. 91–95.
15. **Borodajenko N., Rubenis K., Pura A., Mironova-Ulmane N., Ozolins J., Berzina-Cimdina L.** Studies of TiO₂ ceramics structure after thermal treatment at different conditions // *Key Engng Materials*. 2014. № 604. P. 309–312.

*Статья поступила в редакцию 17 октября 2016 г.,
после доработки — 22 ноября 2016 г.*