

УДК 669.187.526.001.5

**Яковчук К.Ю.**

Государственное предприятие “Международный центр электронно-лучевых технологий ИЭС им. Е.О.Патона Национальной академии наук Украины”. Украина, Киев

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИСПАРЕНИЯ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ПОРОШКИ И ГРАНУЛЫ

*Рассмотрена возможность использования процесса электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме (ЕВ-РВД) для нанесения сплошных или дискретных покрытий, в том числе наноструктурных, на порошковые или гранулированные материалы. Представлены результаты микроструктурных исследований покрытий на порошках металлов и оксидов, осажденных при испарении материала покрытия (слитка), расположенного в традиционном цилиндрическом водоохлаждаемом тигле-испарителе. Разработана новая конструкция испарителя, обеспечивающего электронно-лучевое испарение металлов и сплавов в вакууме с формированием ориентированного в заданном направлении потока испаряемого вещества, в том числе под отрицательным углом к горизонтальной плоскости.*

*Применение подобного испарителя для нанесения покрытий на порошки и гранулы позволяет в 3–5 раз снизить расход испаряемого материала (Ag, Si) и сократить время нанесения покрытий по сравнению с традиционными испарителями. Рассмотрены технологические варианты электронно-лучевых установок и испарителей, представлены микроструктура дискретных наноструктурных покрытий на порошках и гранулах, а также области их возможного применения.*

Ключевые слова: композиционные порошки, гранулированные материалы, электронно-лучевое испарение и осаждение, конструкция испарителя, направленный паровой поток в вакууме, осаждение покрытий на порошки и гранулы, дискретные наноструктурные покрытия.

### Введение

Необходимость получения качественных композиционных порошковых и гранулированных материалов обусловлена расширением их использования в машиностроении, приборостроении, медицине и т.д. [1–3]. Все более широкое применение находят композиционные порошки, особенностью структуры которых является присутствие тонких покрытий (в виде сплошных или дискретных пленок) с поликристаллической структурой или в виде дисперсных или наноразмерных фаз. Поэтому актуальной становится необходимость получения широкого спектра вариантов различных композиционных порошков небольшими партиями, для чего необходимо иметь легко налаживаемый технологический процесс и соответствующее оборудование. В связи с этим одним из перспективных направлений развития современных технологий испарения и конденсации в вакууме является адаптация уже существующего и промышленно выпускаемого электронно-лучевого оборудования для осаждения покрытий (сплошных или дискретных) на порошки или гранулы [4].

### Постановка задачи

Как известно, для нанесения покрытий на порошки и гранулы используются различные современные

технологии: химические, гальванические, с использованием жидкофазных и твердофазных реакций [5–7]. К числу вакуумных паровых технологий можно отнести методы химического осаждения (CVD), а также способы резистивного, магнетронного, ионно-плазменного и электронно-лучевого нанесения покрытий [6].

Для осуществления подобных технологий используют специализированные установки, которые содержат (помимо вакуумной камеры и средств откачки) генератор потока частиц напыляемого материала и устройство, содержащее и перемешивающее порошок. Перемешиватель порошка может быть центробежного или барабанного типа, вибрационного и др. [6, 7]. Существуют различные конструкции виброперемешивателей – виброплатформы, виброконвейеры, виброперемешиватели, в которых под действием вибраций создается псевдокипящий слой порошка.

Преимуществом электронно-лучевой технологии испарения и конденсации в вакууме является возможность нанесения многослойных, дискретных, градиентных и нанокристаллических покрытий [8].

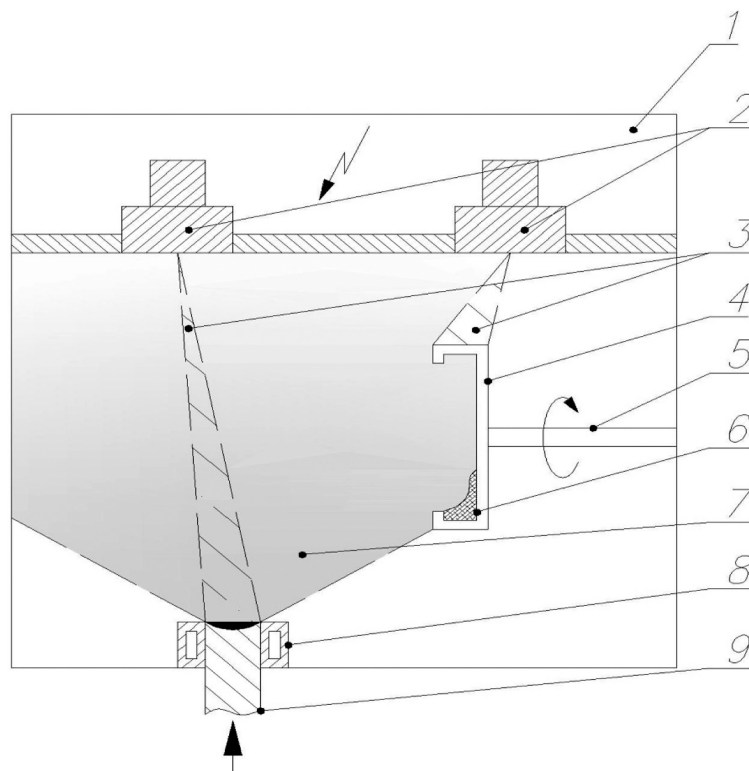
Исходя из этого, целями исследований являлось отработка электронно-лучевой технологии осаждения покрытий на порошки с использованием существующих электронно-лучевых испарителей, а также разработка нового более эффективного испа-

рителя для ориентированного осаждения парового потока на порошки и гранулы.

Результаты исследований. Существующие современные электронно-лучевые установки, предназначенные в основном для нанесения защитных покрытий на детали газотурбинных двигателей, оборудованы несколькими цилиндрическими медными водоохлаждаемыми тиглями для испарения металлических или керамических слитков диамет-

валу и обеспечивающем перемешивание и свободное падение частиц порошка внутри него.

Следует отметить, что эффективность использования приведенной на рис. 1 технологической схемы нанесения покрытия на порошки сферической формы в значительной степени будет зависеть как от массы загружаемого порошка и размера его фракции, так и от угла падения и интенсивности парового потока, а также площади поверхности



**Рис. 1.** Схема электронно-лучевой установки для осаждения парового потока на порошок (с традиционным испарителем):

1 – вакуумная камера; 2 – электронно-лучевая пушка; 3 – электронный луч; 4 – оснастка барабанного типа; 5 – вращающийся вал; 6 – порошок в оснастке; 7 – паровой поток; 8 – традиционный цилиндрический водоохлаждаемый тигель; 9 – слиток испаряемого материала

ром 50...68 мм [4, 8], способны обеспечить высокую скорость конденсации (до 5–10 мкм/мин на вращающуюся подложку). Наличие перегрузочных вакуумных камер и подвижного вращающегося горизонтального вала на большинстве электронно-лучевых установок позволят увеличить КПД их использования при нанесении покрытий на порошковые и гранулированные материалы. Единственным лимитирующим фактором при этом является то обстоятельство, что паровой поток испаряемого материала направлен снизу вверх от испарителя, рис. 1. Поэтому порошок, на который необходимо нанести покрытие, должен находиться в устройстве (например, барабанного типа [9–11]), располагающемся на вращающемся горизонтальном

перемешиваемого в оснастке слоя порошка, на которую попадает паровой поток испаряемого материала [6]. Масса загружаемого порошка будет определяться диаметром оснастки-барабана, в который помещают порошок. Площадь поверхности слоя порошка и угол падения парового потока зависит от диаметра оснастки, особенностей ее конструкции, расстояния между оснасткой и испарителем и от расстояния между поверхностью испаряемого слитка и осью горизонтального вала.

Используя схему, приведенную на рис. 1, даже с применением простейшего устройства-барабана диаметром 150 мм для гравитационного перемешивания порошка (рис. 2), на лабораторной установке типа УЭ-209 [4] получены металлические покры-



Рис. 2. Внешний вид оснастки барабанного типа для нанесения покрытий на порошки, установленной на горизонтальном валу электронно-лучевой установки

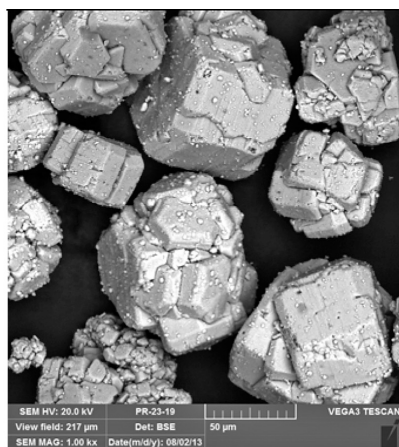
тия толщиной до 5 мкм на порошках Ni и Fe с размером частиц 50...150 мкм, рис. 3.

Расстояние от поверхности испарителя до оси горизонтального вала составляло 300 мм, дистанция между центром испарителя и оснасткой-барабаном составляла 300 мм, диаметр слитка в испарителе — 68,5 мм, масса загруженного порошка —

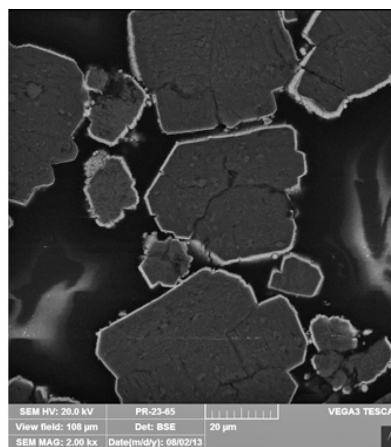
5 г. Время осаждения покрытия из Ti составляло 20 мин, покрытия из Al — 60 мин. При нанесении покрытия из алюминия использовался вариант с электронно-лучевым подогревом до температуры 6000С устройства барабанного типа, внутри которого находился порошок. Средняя толщина слоя покрытия на частицах составляла около 4 мкм.

К числу недостатков предложенного метода следует отнести относительно небольшую производительность за один технологический цикл, обусловленную ограниченными размерами барабанной оснастки и большим расстоянием оснастки от испарителя, а также относительно большой расход испаряемого материала.

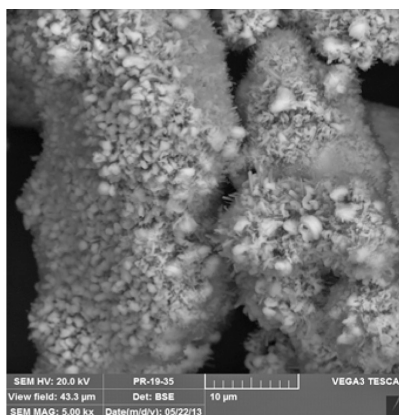
Известно также, что в случае нанесения покрытия на высокодисперсные порошки, крупностью от десятков до долей микрона (в том числе, на нанопорошки), возникает проблема их агрегации (коагуляции, слипания, комкования) в процессе напыления с использованием перемешивания [12]. Агрегация происходит из-за большого коэффициента трения, а также повышения адгезионной способности порошков и свежих покрытий в



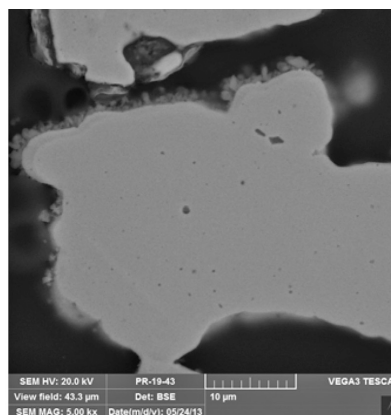
а



б



в



г

Рис. 3. Микроструктура покрытия Ti на частицах порошка  $Al_2O_3$  (а, б) и покрытия Al на частицах порошка Fe (в, г). На снимках (б) и (г) приведена микроструктура поперечного сечения частиц порошка с покрытием

вакууме, что при чрезвычайно малой массе и большой поверхности дисперсных частиц приводит к затруднению перемещения их относительно друг друга, а также и по поверхности сосуда, в котором они находятся. Скольжение частиц переходит в качение, они коагулируют друг с другом, образуя шарики, диаметр которых может доходить до нескольких миллиметров и более. Особенно интенсивно этот процесс развивается в устройствах перемешивания, где частицы порошка перемещаются вдоль поверхностей содержащего их сосуда: различного типа чаш или вращающихся барабанов, бункеров или поддонов, по которым должен сыпаться порошок. Частицы порошка в этих устройствах под воздействием различных случайных факторов — соударений между собой, неровностей дна и стенок сосуда и т.д. приобретают ускорение не только в вертикальном направлении, но и во всех других, и их перемещение происходит по «Броуновскому» типу — во всех направлениях, приводя к их агрегации. При этом частицы порошка, находящиеся внутри агрегированных образований, экранируются их наружными слоями от напыления.

Для предотвращения подобных явлений в вакуумных технологиях нанесения покрытий на порошки используются различные типы вибрационных устройств [6, 7, 12, 13], содержащих порошок, перемешивающих его, например в псевдокипящем слое, и разрушающих образующиеся агломераты за счет одновременного возвратно-поступательного и вращательного движения устройства.

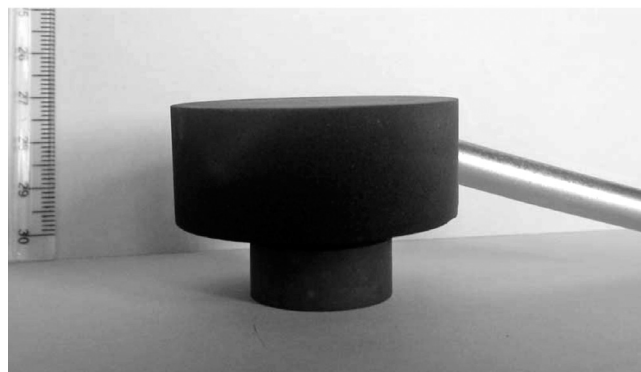
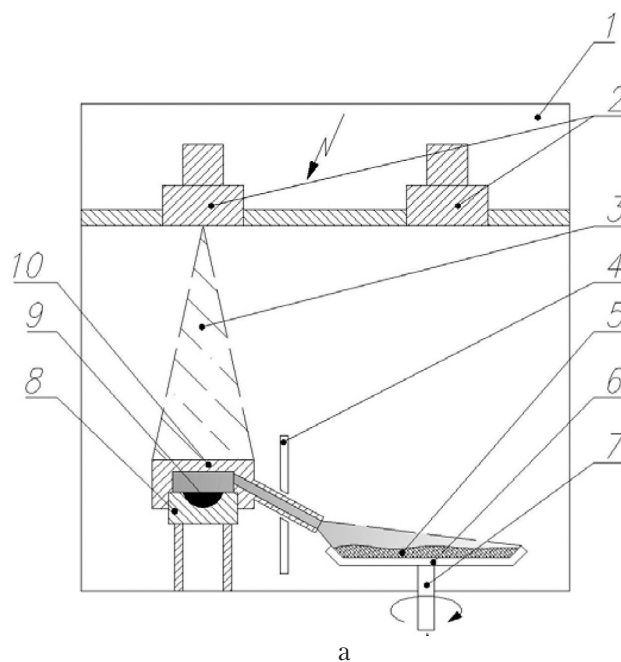
Общим для подобных типов устройств является то, что покрываемый порошок располагается внутри на горизонтальной (наклонной) поверхности, а поток испаряемого материала направляется сверху вниз на порошок внутри этого устройства [6, 12, 13].

В случае традиционных испарителей, применяемых в существующих электронно-лучевых установках, подобные устройства использовать не удастся. Как было уже отмечено, традиционные тигли представляют собой цилиндрический контейнер с выходным отверстием, расположенным в верхней части, куда помещается слиток испаряемого материала. При нагреве и плавлении верхней торцевой части слитка создаваемый в вакууме паровой поток через выходное отверстие тигля направляется вверх и конденсируется на подложке, которую располагают над тиглем. При этом паровой поток испаряемого материала распространяется и рассеивается также во всех направлениях по закону косинуса. Необходимость осаждения парового потока на поверхностях, расположенных ниже уровня испарителя, а также повышения эффективности использования испаряемого материала требует создания устройства и метода для направленного осаждения парового потока на подложку.

Поэтому был разработан и испытан испаритель [14], который обеспечивает возможность испарения металлов и сплавов и формирования ориентированного в заданном направлении молекулярного потока испаряемого материала, в том числе сверху вниз (под отрицательным углом к горизонтальной плоскости).

На рис. 4 представлена схема такого испарителя.

В представленном варианте составной испаритель, изготавливаемый из тугоплавкого теплопроводного материала (например, графита), состоит из двух частей (верхней и нижней), образующих замкнутый объем. В нижней части испарителя распо-



**Рис. 4.** Схема (а) и внешний вид (б) испарителя для ориентированного осаждения парового потока на порошок:

1 — вакуумная камера; 2 — электронно-лучевая пушка; 3 — электронный луч; 4 — водоохлаждаемый экран; 5 — порошок; 6 — контейнер для порошка; 7 — устройство для вращения и вибрации контейнера с порошком; 8 — нижняя часть испарителя; 9 — испаряемый материал; 10 — насадка для выхода направленного парового потока; 11 — верхняя часть испарителя с отверстием и насадкой для выхода направленного парового потока



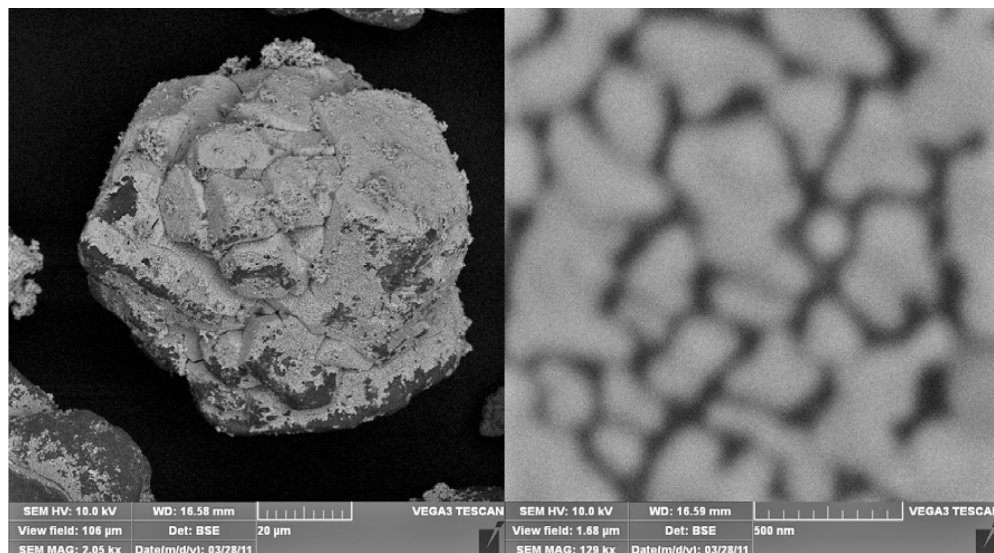


Рис. 5. Частица порошка оксида алюминия с дискретным покрытием серебра (а) и микроструктура его поверхности (б)

лагается испаряемый материал, в верхней части испарителя находится выходное отверстие, отклоненное под требуемым углом от горизонтальной плоскости для выхода парового потока испаряемого материала. При нагреве в вакууме электронным лучом верхней части испарителя происходит нагрев и испарение находящегося в нижней части испаряемого материала и формирование направленного сверху вниз к подложке (под отрицательным углом к горизонтальной плоскости) молекулярного потока испаряемого материала. Меняя геометрические размеры насадки на выходном отверстии испарителя можно управлять формой, размером и направлением парового потока.

На рис. 5 приведена микроструктура покрытия, полученного при использовании вышеуказанной конструкции испарителя. Масса загружаемых частиц порошка стрептомицина со средним размером частиц около 15 мкм составляла 20 г, их температура в процессе нанесения дискретного слоя серебра толщиной около 100 нм не превышала 400 °С, время процесса осаждения составляло 3 мин.

В работе [15] представлены результаты использования подобного испарителя для осаждения покрытия из меди на гранулы хлорида натрия со средним размером частиц 400 мкм. Масса гранул 18 г, время процесса осаждения составляло 4 мин, температура гранул в процессе нанесения покрытия не превышала 500 °С. Толщина слоя осажденного дискретного наноструктурного покрытия  $\text{Cu}_2\text{O}$  (дискретные наночастицы в пористой матрице активно адсорбируют кислород) составляла около 100 нм. Расход испаренного материала (меди) составил 4 г. При увеличении массы загружаемого в испаритель материала и времени испарения обеспечивается формирование сплош-

ного покрытия заданной толщины на частицах порошка или гранул [15].

### Выводы

1. Предложенный вариант конструкции испарителя исключает появление капельной фазы и обеспечивает формирование в заданном направлении интенсивного парового потока испаряемого материала (Ag, Cu), при этом расход испаряемого материала снижается в 3–5 раз по сравнению с традиционной схемой.

2. Новый испаритель может быть легко адаптирован к использованию в существующих типах электронно-лучевых установок и применяться для нанесения на порошки и гранулы как органических, так и неорганических материалов.

3. Возможность нанесения сплошных или дискретных покрытий регулируемой структуры, включая многослойные, на порошковые материалы позволяет использовать их, помимо традиционных сфер применения композиционных порошковых материалов, также и в области биомедицины и экологии.

### Литература

- [1] Газотермическое напыление композиционных порошков / Кулик А.Я., Борисов Ю.С., Мнухин А.С., Никитин М.Д. – М., Машиностроение, 1985. – 200 с.
- [2] Порошковая металлургия XXI века: Quo vadis? (по материалам семинара фирмы Hognas AB, Санкт-Петербург, 14–16 мая 2008 г.) / Савич В.В.// Порошковая металлургия. – 2008. – № 31. – С. 304–313.
- [3] Schmid G., Eisenmenger-Sittner C., Hell J., Horkel M., Keding V., Mahr H. Optimization of a container design



- for deposition uniform metal coating on glass microspheres by magnetron sputtering // Surface and Coating Technology. – 2010. – Vol.205. – P.1929–1936.
- [4] Мовчан Б.А., Яковчук К.Ю. Электронно-лучевые установки для испарения и осаждения неорганических материалов и покрытий // Современная электротехнология. – 2004. – № 2. – С. 10–15
- [5] Селиверстов И.А., Русанов С.А., Смирнов И.В. Вакуумно-дуговое напыление меди на порошок релита WC-W2C // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – 49, № 1. – С. 55–58.
- [6] Смирнов И.В. Некоторые особенности ионно-плазменной металлизации керамических порошков // Современная электротехнология. – 2011. – № 2. – С. 56–60.
- [7] Селиверстов И.А., Русанов С.А., Смирнов И.В., Копылов В.И. Анализ процесса вакуумной металлизации порошковых материалов в виброкипящем слое // Вісник національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”. – Серія Машинобудування, № 57. – 2009 – С. 116–123.
- [8] Мовчан Б.А. Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроструктурой // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии (Зб. наук. праць). – Київ: Академперіодика, 2004. – 2, Вип. 4. – С. 1103–1125.
- [9] Longrie D., Deduytsche D., Haemers J., Driesen K., Detavernier C. A rotary reactor for thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition on powders and small objects // Surface and Coating Technology. – 2012. – Vol. 213. – P. 183–191.
- [10] Ida J., Yoshikava T., Matsuyama T., Yamamoto H. TiO<sub>2</sub>-coating on silica particles by deposition of sol-gel-derived nanoparticles // Advanced powder technology. – 2007. – Vol. 18, Issue 3. – P. 329–348.
- [11] Авторское свидетельство СССР № 1082561 А. Устройство для нанесения покрытий на порошки / Лобода А.М., Рябоконт А.Р., Тарасенко Т.С. – Опубл. 30.03.1984, Бюл. № 12.
- [12] Патент России № 2344902 С1. Устройство для нанесения покрытий на порошки / Брязкало А.М., Гольденберг Р.Е., Григорьев С.А., Приставко Ю.Н., Фатеев В.Н. – 29.03.2007.
- [13] Патент России № 2426623 С1. Устройство для нанесения покрытий на алмазные порошки / Беров З.Ж., Карамурзов Б.С., Яхуглов М.М. – 27.01.2010.
- [14] Патент України № 98085. Пристрій та спосіб електронно-променевого випарювання й спрямованого осадження парового потоку на підкладку у вакуумі / Мовчан Б.О., Яковчук К.Ю. – 10.04.2012.
- [15] Ковинский И.С., Горноста́й А.В. Наноразмерные дискретные покрытия оксида меди на кристаллах хлорида натрия, осажденные из паровой фазы в вакууме // Современная электротехнология. – 2012. – № 2. – С. 50–52.

**Yakovchuk K. Yu.**

“International center for electron beam technologies of E.O. Paton Electric Welding Institute of National Academy of Science of Ukraine”, State-owned Enterprise. Ukraine, Kiev

#### APPLICATION OF ELECTRON-BEAM EVAPORATION TECHNOLOGY FOR COATING DEPOSITION ON POWDERS AND GRANULES

*Possibility of application of the process of electron beam evaporation and condensation in vacuum (EB-PVD) for deposition of continuous and discrete coatings, including nanostructured coatings, on powdered or granulated materials is considered. The paper presents the results of microstructural investigations of coatings on metal and oxide powders, deposited at evaporation of material of the coating (ingot) placed into a traditional cylindrical water-cooled crucible-evaporator. Design of new developed evaporator is given, which enables electron beam evaporation of metals and alloys in vacuum with formation of a vapour flow of evaporation material oriented in the specified direction, in particular at a negative angle to the horizontal plane.*

*Application of such an evaporator for coating deposition on powders and granules allows 3 to 5 times lowering of consumption of evaporation material (Ag, Cu) and reducing the deposition time, compared to traditional evaporators. Technological variants of electron beam units and evaporators are considered, and microstructures of discrete nanostructured coatings on powders and granules are presented, as well as their possible applications.*

*Keywords:* composite powders, granulated materials, electron beam evaporation and deposition, evaporator design, directed vapour flow in vacuum, coating deposition on powders and granules, discrete nanostructured coatings.

## References

- [1] Gas thermal spraying of composite powders / Kulik A.Ja., Borisov Yu.S., Mnukhin A.S., Nikitin M.D. – M., Mashinostroeniye, 1985. – 200 p.
- [2] Powder metallurgy of XXI century: Quo vadis? (using materials of Hogan AB company seminar, Sankt-Peterburgh, 14–16 May 2008 r.) / Savich V.V. // Poroshkovaya metallurgiya. – 2008. – № 31. – P. 304–313.
- [3] Schmid G., Eisenmenger-Sittner C., Hell J., Horkel M., Keding V., Mahr H. Optimization of a container design for deposition uniform metal coating on glass microspheres by magnetron sputtering // Surface and Coating technology. – 2010. – Vol. 205. – P. 1929–1936.
- [4] Movchan B.A., Yakovchuk K.Yu. Electron-beam units for evaporation and deposition of non-organic materials and coatings // Sovremennaya electrometallurgiya. – 2004. – № 2. – P.10–15
- [5] Seliverstov I.A., Rusanov S.A., Smirnov I.V. Vacuum-arc deposition of copper on the WC-W<sub>2</sub>C relite powder // Vostochno-evropeiskiy jurnal peredovih technologi. – 2011. – 49, № 1. – P. 55–58.
- [6] Smirnov I.V. Some aspects of ion-plasma metallization of ceramic powders // Sovremennaya electrometallurgiya. – 2011. – № 2. – P. 56–60.
- [7] Seliverstov I.A., Rusanov S.A., Smirnov I.V., Kopylov V.I. Analysis of the process vacuum metallization of powder materials in vibro-boiling layer // Visnik natsionalnogo tekhnichnogo unversitetu Ukrainy “Kievskiy politekhnicheskii institut”. – Seriya mashinobuduvannya, № 57. – 2009 – P. 116–123.
- [8] Movchan B.A. Electron-beam technology of evaporation and deposition of non-organic materials with amorphous, nano- and microstructure from the vapor phase // Nanosistemy, nanomaterialy, nanotekhnologiyi (Zbirnyk naukovikh prats). – Kiyiv: Academperiodika, 2004. – 2, Vip.4. – P. 1103–1125.
- [9] Longrie D., Deduytsche D., Haemers J., Driesen K., Detavernier C. A rotary reactor for thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition on powders and small objects // Surface and Coating technology. – 2012. – Vol. 213. – P. 183–191.
- [10] Ida J., Yoshikava T., Matsuyama T., Yamamoto H. TiO<sub>2</sub>-coating on silica particles by deposition of sol-gel-derived nanoparticles // Advanced powder technology. – 2007. – Vol.18, Issue 3. – P. 329–348.
- [11] Inventor's Certificate of USSR № 1082561 A. Device for coating deposition on the powders / Loboda A.M., Rybokon A.H., Tarasenko T.S. – Published 30.03.1984, Bul. №12.
- [12] Patent of Russia № 2344902 C1. Device for coating deposition on the powders / Bryazkalo A.M., Goldenber R.E., Grigoriev S.A., Pristavko Yu.N., Fateev V.N. – 29.03.2007.
- [13] Patent of Russia № 2426623 C1. Device for coating deposition on the diamond powders / Berov Z.Gh., Karamurzov B.S., Jahutlov M.M. – 27.01.2010.
- [14] Patent of Ukraine № 98085. Device and method of electron beam evaporation and directed deposition of the vapor flow onto substrate in vacuum / Movchan B.A., Yakovchuk K.Yu. – 10.04.2012.
- [15] Kovinskiy I.S., Gornostai A.V. Nanoscale discrete coatings of copper oxide on the sodium chloride crystals, deposited from the vapor phase in vacuum // Sovremennaya electrometallurgiya. – 2012. – № 2. – P. 50–52.