

05:11

## Барьерный слой антиэмиссионного покрытия

© Ю.А. Быстров, Н.З. Ветров, А.А. Лисенков

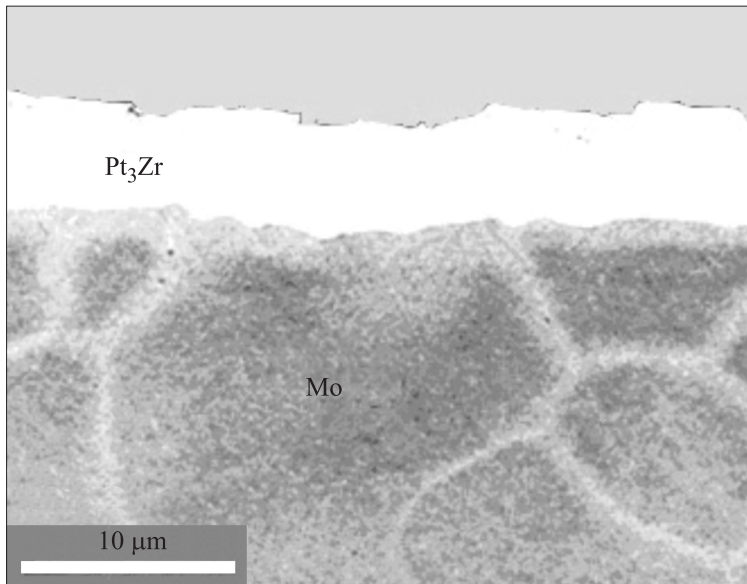
Санкт-Петербургский государственный электромеханический университет „ЛЭТИ“  
ЗАО „С.Е.Д.-СПб“, Санкт-Петербург  
Институт проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН), Санкт-Петербург  
E-mail: LISran@yandex.ru

Поступило в Редакцию 14 февраля 2010 г.

Установлено, что срок службы антиэмиссионного покрытия  $Pt_3Zr$  определяется процессами встречной диффузии свободной платины в подложку и атомов материала подложки в покрытие. Разработана технология получения многослойного покрытия, содержащего в качестве подслоя карбид материала подложки, являющийся барьерным слоем, который препятствует встречной диффузии материала подложки и платины. Показано, что применение такого барьерного слоя существенно увеличивает срок службы антиэмиссионного покрытия.

Применение антиэмиссионного покрытия на основе платины и циркония ( $Pt_3Zr$ ) показало свою эффективность [1]. Однако, как было выявлено, на срок службы антиэмиссионных покрытий, эксплуатируемых при температурах свыше 1800 К, негативное влияние оказывают возникающие процессы встречной диффузии свободных атомов платины в подложку и атомов материала подложки в покрытие.

Из-за высокой диффузионной подвижности компонентов зона диффузии достигает значительных размеров, так, материал подложки фиксируется по всей толщине сформированного покрытия  $Pt_3Zr$ , а диффузия платины, протекающая по поверхности и границам зерен, фиксируется на глубине  $l$  до  $10 \mu m$  и более (рис. 1). Диффузия вдоль межзеренных границ протекает во много раз более интенсивно, чем в объеме зерен, из-за меньшей энергии активации при диффузии. Скорость диффузии определяется массой вещества, продиффундировавшего через единицу площади поверхности раздела за единицу времени, и зависит от градиента концентраций элемента в направлении, нормальном к поверхности раздела, размеров зерна и от температуры [2].



**Рис. 1.** Шлиф интерметаллического покрытия Pt<sub>3</sub>Zr на молибденовой подложке со следами диффузии платины в молибден.

Основными факторами, определяющими размер наблюдаемых зерен рекристаллизации металла (рис. 1), являются исходное состояние материала, рабочая температура и продолжительность выдержки при нагреве. Образование центров кристаллизации и их рост, происходящий за счет присоединения атомов из окружающих его деформированных объемов, уменьшает суммарную поверхность границ между зернами и способствует переводу вещества в состояние с большей термодинамической стабильностью.

Вследствие относительно небольшого различия в размерах атомов молибдена и платины (1.45 и 1.39 Å соответственно) в диффузионной зоне одновременно протекает процесс образования твердых многокомпонентных растворов переменного состава диффундирующих элементов в решетке металла-растворителя.

Диффузия платины в материал подложки приводит к обеднению антиэмиссионного слоя, а встречная диффузия молибдена — к потере антиэмиссионных свойств этого покрытия.

С увеличением времени эксплуатации фактор диффузионного растворения антиэмиссионного покрытия в материале подложки становится доминирующим.

Для торможения протекания указанных процессов целесообразно использовать барьерный слой, выбор которого основывался на следующих закономерностях: разделительная граница фаз является энергетическим барьером для диффундирующих атомов; диффузия в многослойных покрытиях протекает существенно медленнее, чем в однослойных; скорость диффузии тем ниже, чем более плотно упакована сформированная структура и чем выше энергия связи между атомами. Функции барьерного слоя способны выполнять карбиды переходных металлов.

Для получения слоя карбида материала подложки, на котором в последующем формируется антиэмиссионное покрытие  $Pt_3Zr$ , применялись как технологические устройства, обеспечивающие прямое карбидирование в атмосфере углеродосодержащего газа, так и вакуумно-дуговые источники плазмы с интегрально-холодным катодом.

В процессе работы исследовались состав и структура формируемого карбидного соединения на тугоплавких подложках Mo и W толщиной от 1 до 3  $\mu m$ , антиэмиссионные интерметаллические покрытия на основе платины и циркония и изучалось влияние барьерного слоя  $Me_{subst}C$  на встречную диффузию металлов.

Фазовый состав формируемых покрытий изучался методом рентгеноструктурного анализа. Элементный состав покрытий определялся методом электронно-зондового микроанализа, основанного на сравнении характеристических рентгеновских спектров анализируемого образца со стандартами известного состава.

Прямое карбидирование молибдена и вольфрама проводилось в смеси потока водорода и углеродосодержащего газа на технологической установке проточного типа. Для исключения возможности окисления подложек, а также их декарбидирования в процессе термообработки водород тщательно очищался от кислорода и паров воды. При прокаливании подложки до температуры 1500 К и выше в области, прилегающей к ее поверхности, происходит термическое разложение углеродоводорода с образованием атомарного углерода, вступающего в

реакцию и образующего карбидные соединения [3], а газообразные компоненты удаляются из камеры и нейтрализуются. Оптимальным условием образования карбидных фаз и исключения образования на поверхности и в объеме ликваций свободного углерода является достижение равновесия между скоростью процесса образования атомарного углерода и скоростью диффузии его в материал.

При определении толщины карбидного слоя учитывался тот факт, что одной из характерных черт получаемых карбидов является возникающая хрупкость материала, увеличивающаяся с ростом карбидного слоя.

Толщина карбидного слоя оценивалась как измерением электрического сопротивления до и после процесса карбидирования, так и путем изучения шлифов.

В результате карбидирования изменяется сопротивление материала, что позволяет для оценки степени карбидирования  $\gamma$  использовать метод измерения электрического сопротивления металла до карбидирования  $R_{Me}$  и после процесса карбидирования  $R_{MeC}$ :  $\gamma = [\rho_{MeC}/(\rho_{MeC} - \rho_{Me})][\gamma'/(1 + \gamma')]$ , где  $\rho_{MeC}$  и  $\rho_{Me}$  — удельные электрические сопротивления карбида и чистого металла соответственно;  $\gamma' = (R_{MeC} - R_{Me})/R_{Me}$ .

Преимуществом использования вакуумно-дуговых источников плазмы является возможность последовательного получения в едином технологическом цикле карбида материала подложки (MoC, WC) и карбида циркония. В этом случае формирование покрытия осуществляется за счет осаждения ионов, обладающих высокой кинетической энергией. Изменение значения ускоряющего потенциала  $U$  позволяет регулировать энергию осаждающихся ионов, а следовательно, и управлять протеканием технологического процесса формирования покрытия. Предварительная конденсация распыляемого материала катода (Mo, W) на грань родственного металла способствует получению структурного ориентированного покрытия, что при последующей реакции диффузии снижает межфазовые напряжения, связанные с различием кристаллических решеток, и улучшает прочность адгезионного соединения. Для осуществления плазмохимического синтеза карбидного соединения в поток металлической плазмы вакуумно-дугового разряда вводится реакционноспособный газ бензол ( $C_6H_6$ ).

Из-за особенностей электронного строения и сложной ковалентно-ионно-металлической природы межатомных взаимодействий фазовые

диаграммы карбидных систем Mo и W имеют несколько структурных модификаций, устойчивых в разных температурных и концентрационных интервалах [4]. При выбранных условиях карбидизации были получены слои, состоящие соответственно из фаз карбида молибдена — MoC и карбида вольфрама, образованного из внутреннего слоя полукарбида W<sub>2</sub>C и поверхностного монокарбидного слоя WC с гексагональной структурой. С увеличением времени карбидирования толщина слоя W<sub>2</sub>C возрастала, в то время как толщина поверхностного слоя WC изменялась мало. У сформированных покрытий были отмечены все линии максимальной интенсивности, характерные для указанных карбидов.

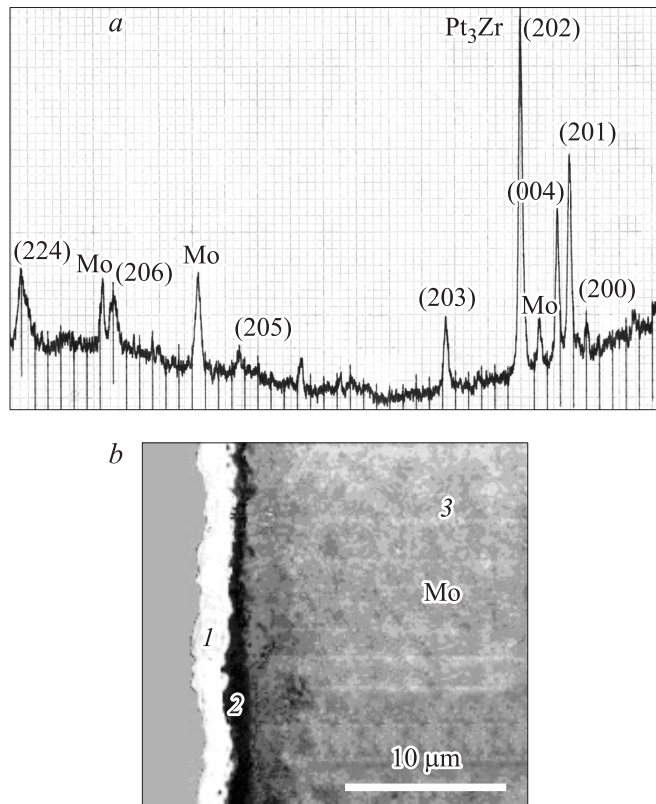
Наличие подслоя карбида материала подложки Me<sub>subst</sub>C толщиной до 1 μm обеспечивает при последующем формировании из потока металлической плазмы вакуумно-дугового разряда в среде углеродосодержащего газа получение покрытия карбида циркония ZrC стабильного состава. После осаждения в электролитическом растворе слоя платины при термической обработке в вакууме, в сформированной системе Me<sub>subst</sub>(Mo, W)–Me<sub>subst</sub>C–ZrC–Pt происходит образование интерметаллического соединения Pt<sub>3</sub>Zr.

В ходе исследований покрытие Pt<sub>3</sub>Zr, полученное на тугоплавкой подложке из молибдена с барьерным слоем из карбида молибдена MoC, в течение 75 h подвергалось термической обработке. Контроль покрытий осуществлялся через каждые 25 h.

На полученных дифрактограммах покрытий фиксировались все линии, присущие данному соединению, но меньшей интенсивности, по сравнению с исходной, при этом отсутствовали линии других соединений или свободных компонентов. На рис. 2, *a* представлен участок одной из дифрактограмм покрытия Pt<sub>3</sub>Zr с зарегистрированными линиями: (201) — 2.3622 (ASTM-2.3601); (004) — 2.3076 (ASTM-2.3061); (202) — 2.1616 (ASTM-2.1616); (203) — 1.9125 (ASTM-1.9120); (205) — 1.4741 (ASTM-1.4719); (206) — 1.3026 (ASTM-1.3009).

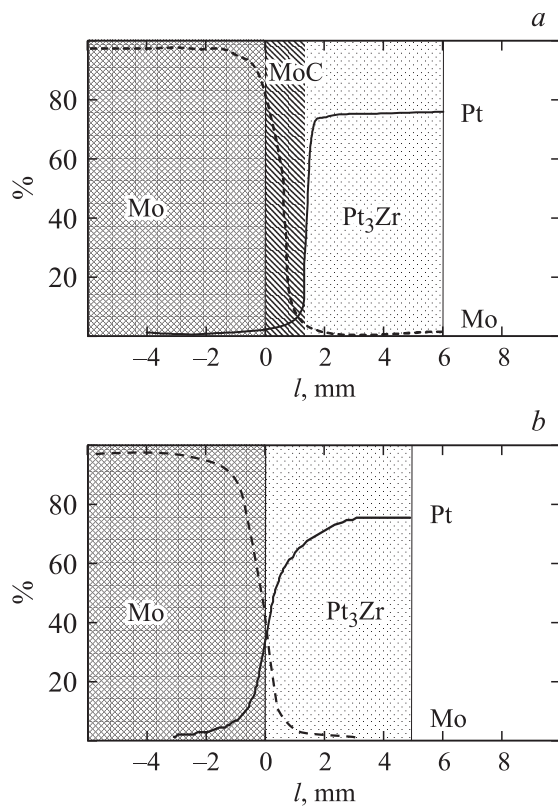
Изучение шлифов покрытий (рис. 2, *b*) показало присутствие на всех исследуемых образцах тонкого пограничного карбидного слоя материала подложки толщиной не более 1 μm; в ряде случаев наблюдалось наличие характерных контрастных областей, насыщенных углеродом, воспроизводимых также и на профилях распределения элементов.

Для сопоставления на рис. 3 представлены распределения молибдена и платины на образцах с барьерным слоем (рис. 3, *a*) и на аналогичных образцах, но без карбидного слоя материала подложки (рис. 3, *b*), полученные через 75 h эксплуатации.



**Рис. 2.** Дифрактограмма (а) и шлиф (b) интерметаллического покрытия  $Pt_3Zr$  на молибденовой подложке с карбидным слоем после термической обработки: 1 — покрытие  $Pt_3Zr$ ; 2 — барьерный слой MoC; 3 — основа Mo.

При наличии барьерного слоя карбида материала подложки MoC на границе раздела фаз наблюдается скачкообразный перепад концентрации диффундирующих металлов при переходе от одного слоя к другому (рис. 3, а). При этом в молибденовой основе металлы, входящие в состав антиэмиссионного покрытия, не наблюдались, а молибден не фиксировался в покрытии.



**Рис. 3.** Распределение элементов по толщине шлифа покрытия Pt<sub>3</sub>Zr на молибденовой подложке Mo с подслоем (a) и без подслоя (b) карбида молибдена MoC через 75 h работы.

При отсутствии барьерного слоя встречная диффузия металлов была зафиксирована уже после первых 25 h работы и четко обозначилась после 50 h. Через 75 h (рис. 3, b), с одновременной диффузией платины в молибденовую основу до 4 μm, в диффузионной зоне фиксировался твердый многокомпонентный раствор переменного состава с наличием промежуточных фаз и соединений взаимодействующих элементов (Mo–C–Pt–Zr).

Таким образом, предлагаемая технология позволила получить многослойное покрытие, содержащее в качестве подслоя карбид тугоплавкого материала, создающее благоприятные условия для получения интерметаллического соединения  $Pt_3Zr$  высокого качества и препятствующее протеканию встречных процессов диффузии, что позволяет повысить срок службы эксплуатационных свойств антиэмиссионных сеточных покрытий.

Работа выполнена в рамках выполнения гранта поддержки ведущих научных школ РФ, соглашение № 02. 120.21.5521-НШ.

## Список литературы

- [1] *Быстров Ю.А., Ветров Н.З., Лисенков А.А.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 13. С. 66–73.
- [2] *Малкович Р.Ш.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 2. С. 137–140.
- [3] *Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 4. С. 113–119.
- [4] *Суетин Д.В., Шенин И.Р., Курлов А.С. и др.* // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 8. С. 1366–1372.