

04;05

## Плазмохимический синтез карбидных соединений в потоке металлической плазмы вакуумно-дугового разряда

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

Санкт-Петербургский государственный  
электротехнический университет „ЛЭТИ“  
ЗАО „С.Е.Д.-СПб.“

E-mail: YaBystrov@mail.eltech.ru

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 10 февраля 2008 г.

Исследованы особенности получения карбидных соединений в потоке металлической плазмы вакуумно-дугового разряда. Выявлены факторы, определяющие качество наносимых покрытий.

PACS: 52.77.Dq, 52.75.Dd

Карбидные соединения — один из наиболее широко применяемых в современной высокотемпературной технике тугоплавких соединений, на основе которых удастся получать пленочные покрытия, обладающие, в частности, жаропрочными, защитными, автоэмиссионными и другими высокими эксплуатационными свойствами. Однако природа свойств карбидных фаз до настоящего времени исследована недостаточно, что затрудняет возможность управления их физическими и химическими свойствами. Кроме этого современные методы нанесения покрытий не позволяют получать равномерные карбидные слои постоянного состава на крупногабаритных изделиях сложной геометрической формы.

В связи с развитием технологий высоких энергий появилась возможность использования потока ускоренной металлической плазмы, формируемой вакуумно-дуговыми источниками, для нанесения на обрабатываемые детали покрытия высокого качества [1].

Для получения покрытий используется вакуумно-дуговой разряд, который представляет собой самостоятельный разряд, развивающийся в парах материала катода. Эмиссионным центром разряда является катодное пятно, характеризующееся малыми размерами  $10^{-3} - 10^{-6}$  м,

высокой скоростью перемещения по рабочей поверхности до 100 м/с и температурой, значительно превышающей температуру кипения материала катода. За счет высокой температуры в катодном пятне происходит активное распыление (разрушение) материала катода.

Особенностью вакуумно-дуговых источников плазмы является возможность получения пленок чистых материалов и осуществления плазмохимического синтеза соединений [2]. Для этого в поток металлической плазмы вводится реакционноспособный газ. Скорость подачи газа при этом основывается на согласовании потоков взаимодействующих частиц металлических ионов  $\partial n_{met}/\partial t$  с молекулами газа  $\partial n_{gas}/\partial t$ .

Для исследований использовались вакуумные дуговые источники плазмы коаксиальной конструкции с диаметром катода 60 и 100 мм и источники плазмы протяженной конструкции длиной 450 мм, работающие в импульсном режиме и формирующие направленный ленточный поток плазмы [3]. Импульсный режим обеспечивает пониженную рабочую температуру катода, снижая общее количество и размеры капельных образований в плазменном потоке и повышая качество покрытий.

Управляя параметрами плазменного потока и учитывая распределение плотности ионного тока в рабочем объеме [4], удастся управлять свойствами формируемого покрытия.

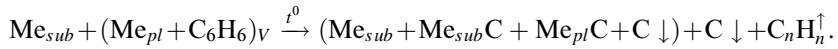
В процессе работы исследовались состав, структура, адгезия и равномерность наносимого покрытия карбидных соединений на основе Ti, Zr, Mo и W толщиной от 1 до 10 мкм, синтезируемых на молибденовой и вольфрамовой подложках размером до 0.5 м.

Для получения карбидных соединений использовался широкий спектр углеродосодержащих газов, начиная от метана и кончая циклогексаном. В рабочем объеме происходит разложение углеродосодержащего газа с образованием атомарного углерода, вступающего во взаимодействие с ионами распыляемого металла. При этом, как отмечено в [5], следует учитывать, что углерод в различных формах обладает разнообразными и зачастую противоположными свойствами.

Проведенные исследования показали, что с увеличением относительной молекулярной массы углеводородных молекул выход углерода увеличивается, при этом наблюдается и повышенный выход сажи, не вступающей в реакцию и приводящей к загрязнению обрабатываемой поверхности. Размеры частиц сажи, а также удельная поверхность и степень структурности (разветвленность сажевых цепочек) зависят от

условий их образования. Структура кристаллитов сажи отличается от графитовой тем, что параллельные слои в ней смещены относительно друг друга не регулярно, как в графите, а хаотически, придавая кристаллитам неупорядоченную трехмерную структуру.

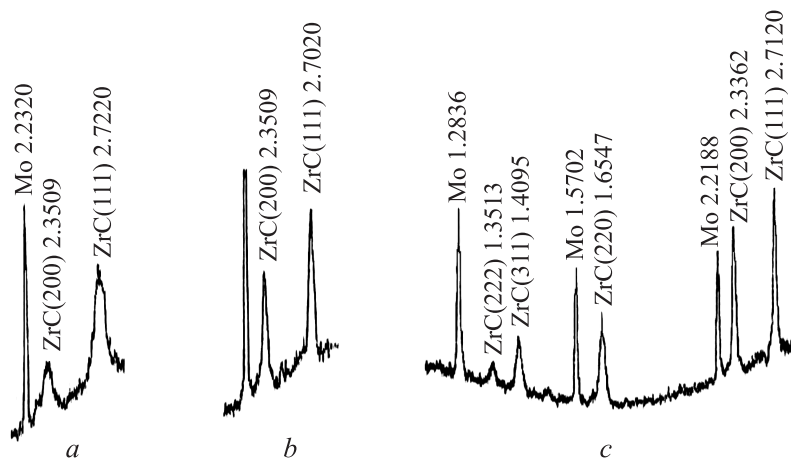
В результате проведенных исследований оптимальные условия плазмохимического синтеза карбидных соединений наблюдались при использовании паров бензола, обладающего наименьшим первым потенциалом ионизации ( $U_{i1C_6H_6} = 9.24 \text{ eV}$ ;  $U_{i1C_2H_2} = 11.35 \text{ eV}$ ;  $U_{i1CH_4} = 13.04 \text{ eV}$ ). В этом случае образование карбидного соединения, протекающее на поверхности конденсации, происходит по следующей схеме:



Поток металлических ионов материалов катода  $dn_i/dt$  вычисляется через ток вакуумно-дугового разряда  $I_{disch}$ , выбираемый из условий стабильного горения разряда и рабочей температуры катода. Сбалансированный поток молекул газа  $dn_{gas}/dt$  определяется с учетом коэффициента химической реакции  $A$  взаимодействия металла с реакционноспособным газом и размерами приемной поверхности  $dS$ : ( $d^2n_i/dS dt \approx A(d^2n_{gas}/dS dt)$ ). При анализе процесса синтеза карбидов учитывалась особенность диссоциации молекулы бензола, происходящей под действием электронной бомбардировки, с учетом энергии разрыва связей в молекуле бензола, образованной шестичленной молекулярной  $\pi$ -системой [6].

Карбидная фаза переходных металлов имеет широкую зону гомогенности, в пределах которой изменение содержания углерода происходит без перестройки кристаллической решетки ( $MeC_{1-x} \dots MeC$ ). В зависимости от условий образования содержание в покрытии взаимодействующих компонент изменяется в очень широком диапазоне.

В основе вакуумно-плазменной технологии лежит формирование покрытий за счет осаждения ионов, обладающих высокой кинетической энергией. Изменение величины ускоряющего потенциала  $U$  позволяет регулировать энергию осаждающихся ионов, а следовательно, и управлять протеканием технологического процесса. На рис. 1 на примере карбида циркония  $ZrC$ , показано видоизменение спектров получаемых покрытий на молибденовой подложке с изменением ее температуры в процессе напыления. С увеличением температуры уменьшается ширина фиксируемых линий и увеличивается их амплитуда, что говорит о приближении к достижению стехиометрического состава формируемого соединения.



**Рис. 1.** Дифрактограммы покрытий карбида циркония ZrC, полученные в зависимости от температуры подложки: *a* — 470 К; *b* — 570 К; *c* — 920 К.

Рентгенографические исследования полученных соединений проводились на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$  излучении при напряжении 20 kV и токе  $10^{-2}$  А и использовании четырехщелевого монохроматора с никелевым фильтром. Сканирование осуществлялось по точкам с шагом 0,1, время набора интенсивности в точке — 4 с. Съемка проводилась в интервале углов  $2\Theta = 20-60^\circ$ .

Период решеток определялся по центру тяжести дифракционных линий. Съемку эталонировали по линиям монокристалльного кварца. Точность определения периода решетки составляла 0,0005 Å.

Фазовые диаграммы систем переходных металлов IV группы Ti и Zr с углеродом очень похожи друг на друга, при этом для них характерна только одна карбидная фаза. Покрытие ZrC имеет хорошо сформированную кристаллическую структуру с преимущественной ориентацией [111] (рис. 1, *c*). Расчетное межплоскостное расстояние при интегральной ширине линии  $1.1636 \pm 0.071$  составило  $2.7020 \pm 0.0026$  Å, в то время как табличное значение по ASTM для hkl — [111] равняется 2,706 Å. Период решетки для стехиометрического состава циркония равен  $a = 4.6980$  Å, а для полученных отожженных образцов расчеты по линиям [200] — 2,345, [220] — 1,659, [311] — 1,415 и [222] — 1,355 дали значение  $a = 4.6917$  Å. Незначительные расхождения свидетельствуют о наличии в формируемой структуре дефектов.

Из зафиксированных линий TiC, имеющего хорошо сформированную кристаллическую структуру, следует отметить, что на дифрактограммах зафиксированы все линии максимальной интенсивности.

Карбиды титана и циркония обладают повышенной жесткостью кристаллической решетки, что определяет их высокую твердость и теплостойкость.

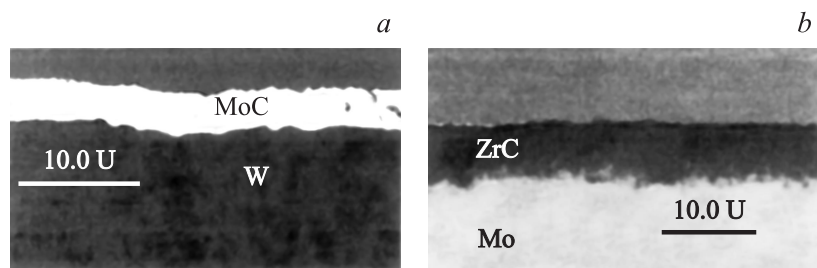
Фазовые диаграммы карбиды систем VI группы Mo и W имеют более сложный состав и обладают более узкой областью гомогенности. У сформированного покрытия MoC следует отметить наличие линий максимальной интенсивности: [102] — 2.4595 (ASTM-2.442) и [103] — 2.2794 (ASTM-2.292), а из получаемых соединений в составе покрытия следует выделить Mo<sub>2</sub>C.

При получении карбида вольфрама фиксировался W<sub>2</sub>C, из полученных линий которого следует отметить: [321, 302] — 1.3471 (ASTM-1.348); [200] — 2.3584 (ASTM-2.363); [221, 202] — 1.7454 (ASTM-1.749); [040, 023] — 1.4955 (ASTM-1.502). При этом в покрытии присутствовал WC с линиями [302, 116] — 1.2836 (ASTM-1.281). Наличие в покрытии различных фаз карбида вольфрама объясняется сложностью его формирования при указанных температурах.

Фазовый состав и состояние синтезируемого покрытия определяются не только давлением паров бензола в процессе конденсации и температурой подложки, но и величиной разрядного тока, и режимом работы испарителя. Кроме этого, одновременно с протеканием реакции образования карбида протекает как насыщение поверхностного слоя углеродом, так и образование карбидного соединения типа  $Me_{sub} + C \xrightarrow{t^0} Me_{sub}C$ .

Толщина и неравномерность наносимого покрытия исследовались с помощью шлифов (рис. 2). Образцы, взятые с различных участков по высоте образца, помещались в заливочную форму перпендикулярно плоскости ее основания. После отверждения эпоксидной смолы образцы разрезались, шлифовались и полировались. При этом плоскость металлографического шлифа была строго перпендикулярна плоскости покрытия.

Определение элементного состава образцов проводилось методом электронно-зондового микроанализа, основанного на сравнении характеристических рентгеновских спектров анализируемого образца и стандартов известного состава. Интегральная чувствительность метода составляла ~ 0.5 wt.%. В процессе работы использовались растровый



**Рис. 2.** Шлифы синтезируемых покрытий: *a* — карбида молибдена на вольфрамовой подложке, *b* — карбида циркония на молибденовой подложке (масштаб 10,0,  $U = 10 \mu\text{m}$ ).

электронный микроскоп JSM-35CF и рентгеновский микроанализатор энергодисперсионного типа Link 860. При подготовке образцов, для обеспечения хорошего разрешения и контраста изображения на установке катодного распыления JFC-1100 на исследуемой подложке формировалось проводящее покрытие из золота толщиной не более  $50 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .

Использование разработанного технологического процесса на основе вакуумно-дуговых источников плазмы позволило осуществить синтез карбидов переходных металлов с постоянным фазовым составом и высокой адгезией на крупногабаритных подложках. Неравномерность покрытия, формируемого на подложке размером до 0,5 м, не превышала 10%.

## Список литературы

- [1] Барченко В.И., Быстров Ю.А., Колгин Е.А. Ионно-плазменные технологии в электронном производстве. СПб.: Энергоатомиздат, 2001. 332 с.
- [2] Lisenkov A.A., Vetrov N.Z., Radzig N.M. // Plasma Devices and Operations. 2000. V. 8. № 3. P. 179–185.
- [3] Патент на изобрет. № 2180472 РФ, МКП 7H05H1/50, C23C14/35. № 20001103758/06; заявл. 07.02.2000; опубл. 2002. Бюл. № 7.
- [4] Андерс А., Окс Е.М., Юшков Г.Ю. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В 10. С. 57–61.
- [5] Глуценко Г.А., Булина Н.В., Новиков П.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 22. С. 23–28.
- [6] Лисенков А.А. // Вакуумная техника и технология. 2006. Т. 16. № 3. С. 207–214.