

06

Получение пористого вольфрама из пленочных покрытий системы вольфрам–кадмий

© Ю.Ж. Тулеушев^{1,2}, В.Н. Володин¹, Е.А. Жаканбаев¹,
Б.М. Сукуров³, А.Л. Козловский¹

¹ Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

² Национальный центр космических исследований и технологий, Алматы, Казахстан

³ Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

E-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2017 г.

В окончательной редакции 2 марта 2018 г.

Путем ионно-плазменного распыления и соосаждения ультрадисперсных частиц W и Cd впервые получены твердые растворы — сплавы с концентрацией Cd от 50.3 до 76.3 at.% в виде покрытий. При формировании покрытий нанослоями вольфрама и кадмия происходит взаимное растворение компонентов с образованием твердых растворов одного металла в другом. До концентрации Cd 60.9 at.% образуется твердый раствор кадмия в вольфраме. При концентрации кадмия в покрытии 68.6 at.% формируется кристаллическая структура кадмия с примесью аморфного вольфрама. При 800°C кадмий из покрытий системы вольфрам–кадмий испаряется с образованием пористого вольфрама. Предполагается технологическое использование результатов исследования материалов, полученных на основе пористого вольфрама.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.11.46198.16780

В современной технике большое значение приобретают покрытия из пористых тугоплавких металлов. Так, например, покрытия из пористого вольфрама, пропитанного медью, применяются для защиты сопел ракетных двигателей [1]. Большое значение для функционирования искусственных спутников Земли имеют терморегулирующие покрытия — как отражающие излучение, так поглощающие его (так называемые „черные“) [2]. Для создания недеградирующих „черных“ покрытий, работающих устойчиво в условиях космического пространства, на наш

взгляд, целесообразно использовать покрытия из пористых тугоплавких металлов. В работах [3,4] показано, что пористое покрытие из тантала может быть получено при совместном напылении тантала и кадмия с последующим испарением кадмия в вакууме при нагреве более чем до 700°C. В связи с этим представляет интерес исследование системы вольфрам–кадмий, полученной при совместном магнетронном напылении компонентов чередующимися нанослоями и последующем вакуумном отжиге. В настоящее время сведения о диаграмме состояния, сплавах и соединениях, а также термодинамических исследованиях системы вольфрам–кадмий не обнаружены [5]. Данные о структуре каких-либо фаз и соединений, кроме вольфрама и кадмия, в таблицах ICPSD (ранее ASTM) и других справочных изданиях отсутствуют.

Потенциальное использование пористого покрытия из пленочного вольфрама, полученного в виде сплава с последующим удалением второго металла, определило интерес к возможному созданию твердых растворов в системе вольфрам–кадмий и их структуре. Особенностью этой системы является отсутствие растворимости кадмия в вольфраме при обычных условиях, а также высокое давление пара кадмия при относительно низких температурах, что делает возможным перевод его из растворов в паровую фазу при относительно низких температурах [6] с сохранением пор в матрице вольфрама. В связи с этим выполнено исследование, цель которого состоит в получении покрытий системы вольфрам–кадмий, изучении их структуры и фазового состава.

Материал для исследования — пленки системы вольфрам–кадмий, изготовленные путем соосаждения ультрадисперсных, полученных ионно-плазменным распылением частиц металлов на холодные подложки из монокристаллического кремния, поликора и стекла. В экспериментах использованы вольфрам с содержанием 99.96 mass % основного элемента и кадмий (99.99 mass %) в виде мишеней диаметром 40 mm и толщиной 4 mm. При магнетронном распылении в качестве плазмообразующего газа использован аргон, подвергшийся очистке на геттере — распыленном титане.

Методика формирования образцов сплавных покрытий заключалась в ионно-плазменном распылении вольфрама и кадмия и их совместном осаждении на перемещающиеся со скоростью $5 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ относительно потоков плазмы подложки в виде тонких (с толщиной менее 1.5 nm) субслоев до суммарной толщины пленки 0.7–2.0 μm . Напыление выполнялось одновременно с двух оппозитно расположенных магне-

Элементный состав, толщина субслоев вольфрама d_W и кадмия d_{Cd} , структура и фазовый состав покрытий

№ п/п	C_{Cd} , at. %	d_W , nm/layer	d_{Cd} , nm/layer	Структура
1	50.3	0.62	0.86	Твердый раствор Cd в W ($a = 0.3217 \pm 0.0001$ nm)
2	60.9	0.68	1.29	То же
3	68.6	0.44	1.32	Cd + аморфный W
4	74.0	0.32	1.23	То же
5	76.3	0.33	1.44	>>

тронов, пространство между которыми разделено устройством для перемещения подложек. Управление составом покрытия осуществлялось путем изменения соотношения мощностей, подаваемых на распыляющие вольфрам и кадмий магнетроны. Соотношение осажденных металлов контролировалось весовым методом по количеству распыленного и осажденного каждого металла во время формирования покрытия. Толщина пленки определялась методом резерфордовского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1 и расчетным путем на основании количества осажденных металлов. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с излучением $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.154051$ nm) с графитовым монохроматором. Значение параметров решетки вычислено как среднее при использовании всех дифракционных линий от идентифицируемой фазы. Электронно-микроскопические исследования выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе JSM-8230 (JEOL), а исследования сколов покрытия до и после отжига — на электронном микроскопе с автоэмиссионным катодом JEOL JSM7500F. Высокотемпературные отжиги проведены на вакуумной высокотемпературной печи, изготовленной на базе установки УРВТ-2500.

Приготовлены образцы пленок системы вольфрам–кадмий с концентрацией от 50.3 до 76.3 at.% Cd. Состав покрытий, выраженный через концентрацию кадмия (остальное вольфрам), толщина субслоев металлов при формировании образцов, а также обнаруженные с помощью рентгеновской дифрактометрии фазы приведены в таблице.

При анализе фазового состава установлено, что до концентрации кадмия 60.9 at.% покрытия представлены твердым раствором кадмия

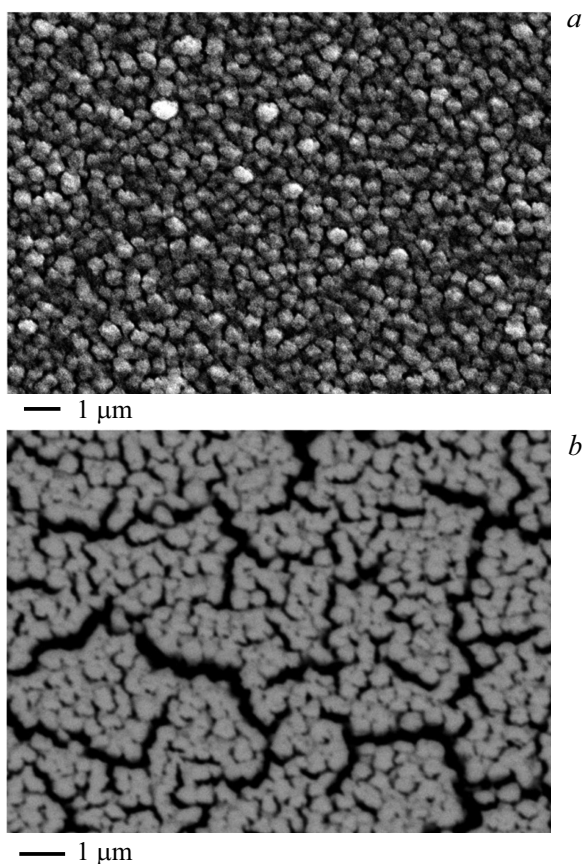


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки покрытий с содержанием кадмия 60.9 (*a, b*) и 74.0 at.% (*c, d*) без отжига (*a, c*) и после отжига при 800°C в течение часа (*b, d*).

в вольфраме. При содержании кадмия в покрытии 68.6 at.% и более покрытие представлено фазой кадмия с табличным параметром решетки и аморфным вольфрамом.

В связи с высокой летучестью кадмия [6] представляет интерес поведение системы вольфрам–кадмий при отжиге в вакууме, а также

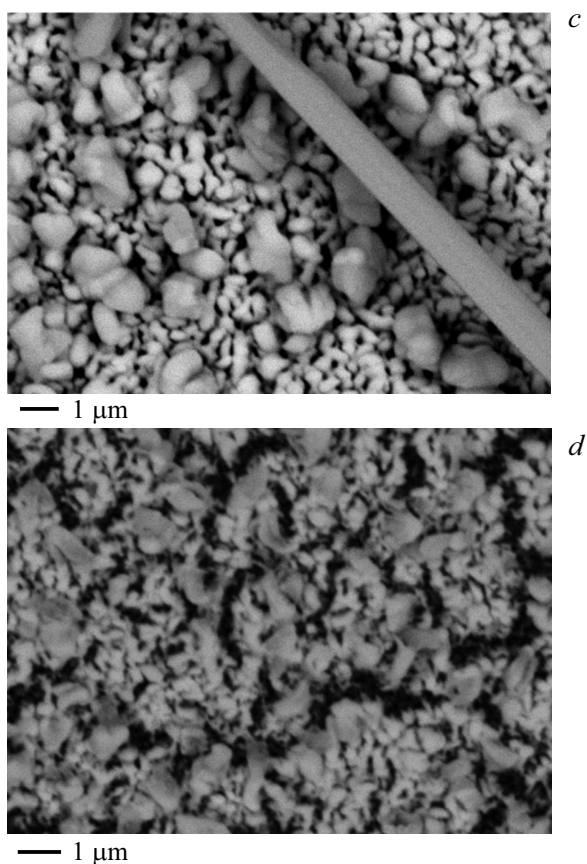


Рис. 1 (продолжение).

изменение структуры покрытий при термообработке. Проведенные вакуумные отжиги при температурах 300, 500, 700 и 800°C показали, что при повышении температуры отжига кадмий начинает выпариваться из решетки твердого раствора и после отжига при 800°C параметр решетки вольфрама достигает табличной величины, что свидетельствует о практически полном испарении кадмия из решетки сплава. В покрытиях с содержанием кадмия 68.6 и 74 at.%, где кадмий существовал

5* Письма в ЖТФ, 2018, том 44, вып. 11

в виде отдельной фазы, а вольфрам находился в аморфном состоянии, полное испарение кадмия происходило уже при температуре 300°C , а аморфный вольфрам переходил в кристаллическое состояние с табличным параметром решетки. На рис. 1 приведены результаты электронно-микроскопических исследований поверхности покрытий системы вольфрам–кадмий до и после отжига. На снимках видно, что покрытие с содержанием кадмия 60.9 at.% до отжига представляет собой множество столбчатых кристаллитов, как и в работе [7], со средним поперечником $0.2\text{--}0.5\ \mu\text{m}$, а после отжига состоит из кристаллитов такого же размера, но с наличием множества глубоких трещин. В покрытии с содержанием кадмия 74.0 at.% до отжига видны крупные зерна кадмия, одно из которых образует нитевидный кристалл (вискер) длиной $\sim 20\ \mu\text{m}$, пересекающий поле зрения в правом нижнем углу снимка, сломленный у основания при манипуляциях с образцом. После отжига при 800°C в течение часа зерна кадмия исчезают, а поверхность образца представляет собой конгломераты с рыхлой структурой, разделенные между собой глубокими трещинами.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические фотографии скола пленки системы вольфрам–кадмий с содержанием кадмия 74.0 at.%, сделанные на электронном микроскопе с автоэмиссионным катодом. На рис. 2, *a* видно, что зерна кадмия проходят через всю толщину пленки и корочки на границах представляют собой выделения аморфного вольфрама. Полученное после вакуумного отжига при температуре 800°C покрытие — очень пористое образование из вольфрама, похожее на застывшую мыльную пену (рис. 2, *b*).

В работе [8] установлено, что импульсное лазерное осаждение тонкой пленки селенида вольфрама с последующей термической обработкой при 550°C в смеси газов $\text{Ag} + \text{O}_2$ вызывает формирование гибридной структуры, состоящей из ультратонких пластинок WSe_2 и WO_{3-y} . Из отмеченного выше следует, что вольфрам и его соединения могут образовывать структуры с развитой поверхностью.

Таким образом, установлено, что при вакуумной термообработке покрытий системы вольфрам–кадмий с концентрацией Cd до 74.0 at.% последний при 800°C полностью переводится в паровую фазу с образованием пористого вольфрама. При аналогичной обработке пленок, образованных из смеси твердого раствора тантала в кадмии и аморфного Ta, получены танталовые покрытия с чрезвычайно развитой поверхностью [3]. На основании этого можно утверждать, что

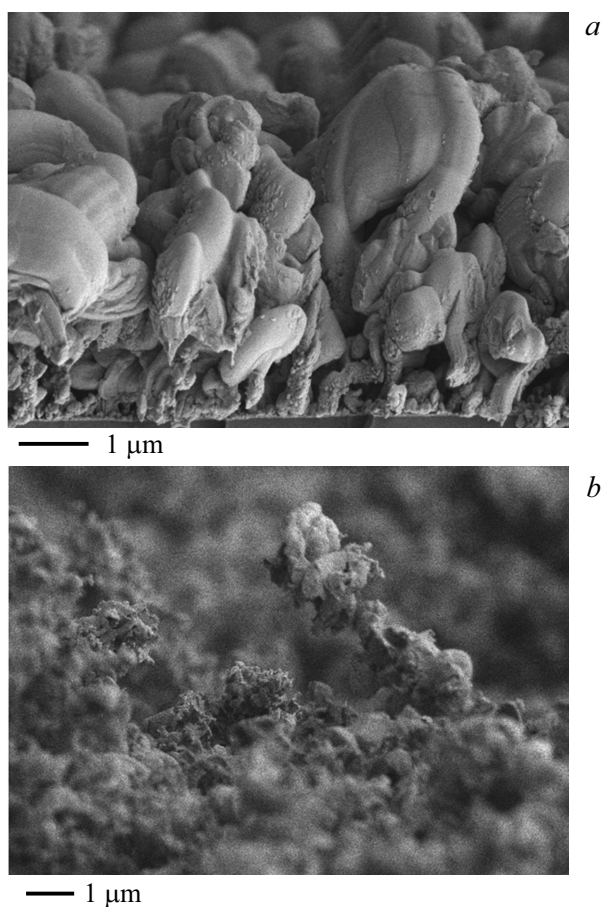


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки скола покрытия с содержанием кадмия 74.0 at.% без отжига (*a*) и после отжига при 800°C в течение часа (*b*).

предлагаемый способ получения покрытий из пористых тугоплавких металлов, не взаимодействующих с кадмием, является универсальным и может быть использован для получения пористых рения, осмия, гафния или платины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (гранты № 0094/ГФ4, AP05130933/ГФ5 и AP05130967/ГФ5).

Список литературы

- [1] Исследования при высоких температурах / Пер. с англ. под ред. акад. В.А. Кириллина. М.: Наука, 1967. 479 с.
- [2] *Королев С.И.* Системы обеспечения теплового режима космических аппаратов. СПб.: Балт. гос. техн. ун-т, 2006. 100 с.
- [3] *Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Бродский А.Р.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 8. С. 53–57.
- [4] *Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Сукуров Б.М.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 11. С. 30–34.
- [5] Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. Кн. 1. С. 429.
- [6] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1234 с.
- [7] *Mahdi O.S., Maляр И.В., Галушка В.В., Смирнов А.В., Синёв И.В., Вениг С.Б.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 11. С. 63–72.
- [8] *Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Романов Р.И., Волосова М.А., Грунин А.И., Тетерина Г.Д.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 11. С. 1–9.