

06;13

Особенности структурообразования многокомпонентного слоя из плазмы вакуумно-дугового разряда

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

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“
ЗАО „С.Е.Д.-СПб“, Санкт-Петербург
Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург
E-mail: lisra@yandex.ru

Поступило в Редакцию 17 июня 2013 г.

Разделительная граница фаз является энергетическим барьером для диффундирующих атомов. Для снижения скорости диффузии используются многокомпонентные плотно упакованные структуры. Исследовалась взаимосвязь между способами получения и свойствами многокомпонентного покрытия, формируемого в одном технологическом цикле при последовательном синтезе карбида материала подложки, напылении слоев циркония и карбида циркония.

Карбиды переходных металлов — одни из наиболее широко применяемых в современной высокотемпературной технике тугоплавких соединений. Широко известны примеры эффективного использования карбидов в качестве материалов в машиностроительной, атомной и химической промышленности, а также при получении защитных покрытий и износостойких материалов. В [1] отмечено, что карбиды переходных металлов способны выполнять функции барьерного слоя, снижающего встречную диффузию материалов.

При использовании антиэмиссионных покрытий на основе платины и ее соединений в процессе работы при высоких температурах наблюдается диффузия платины (Pt) в материал подложки (Mo, W), что приводит к обеднению антиэмиссионного слоя, а встречная диффузия — к потере антиэмиссионных свойств покрытия. С увеличением времени эксплуатации фактор диффузионного растворения материалов становится доминирующим. Для снижения встречной диффузии материала подложки и антиэмиссионного покрытия (Pt₃Zr) используется подслой карбида тугоплавкого материала подложки (MoC, WC), получаемый или

путем прямого карбидирования в атмосфере углеродосодержащего газа или за счет плазмохимического синтеза в плазме вакуумно-дугового разряда с интегрально-холодным катодом [2].

Поиск новых методов модифицирования химического и структурного состояния металла в одном технологическом цикле с последующим нанесением покрытия и определил постановку задачи. Так, например, в [3] показано, что при осаждении в вакууме на тугоплавкую подложку углерода и при последующем отжиге удается получать различные структурные модификации приповерхностного слоя.

Особенностью ионно-плазменных технологических процессов является наличие в плазменном потоке частиц с высокой энергией, что позволяет при условии их взаимодействия с поверхностью твердого тела, не изменяя объемных свойств материала, модифицировать его структурный и фазовый состав. В этом случае за один технологический цикл удается последовательно сформировать: подслоу карбида материала подложки (MoC, WC), переходный слой циркония (Zr), инициирующий протекание химических реакций и модифицирование поверхности, и качественное покрытие карбида циркония (ZrC).

Для решения этих задач использовалась установка вакуумно-дугового напыления с двумя источниками плазмы: с графитовым и циркониевыми катодами. Графитовый катод (высокопрочный графит МПГ-6, изготовленный методом „холодного“ прессования) крепился на водоохлаждаемом титановом основании. Специфика формируемых покрытий на основе углерода такова, что в зависимости от условий и методов их получения они существенно различаются как по составу, так и по структуре, что определяется состоянием обрабатываемого металла и удельной долей атомов углерода, вступающих в химическую реакцию и определяющих конфигурацию соединения.

Толщина сформированного покрытия определялась с помощью эллипсометрического лазерного микроскопа и путем получения шлифов. Микротопография тонких пленок осуществлялась с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа. Фазовый состав образцов исследовался методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном излучении CuK_α в интервале углов 2Θ от 20 до 150°. Полученные рентгенограммы расшифровывались по картотеке ASTM.

Для определения компонентов, входящих в состав плазменного потока, использовался эмиссионный спектральный анализатор на базе

модернизированной одномерной ПЗС-линейки TCD 1304. Излучение изучалось в диапазоне длин волн 220–950 nm с разрешением 1.5 nm. В качестве эталона использовался спектр излучения ртутно-кварцевой лампы низкого давления.

При распылении графита катодным пятном вакуумно-дугового разряда ($I_{arc} = 80$ A, $p = 7.8 \cdot 10^{-3}$ Pa) в плазменном потоке фиксировались положительно заряженные (С II, С III), возбужденные и нейтральные частицы углерода, а также молекулы и углеродные конгломераты материала.

Введение в рабочий объем аргона (Ar) или гелия (He) способствует повышению степени ионизации плазменного потока, при этом в спектре излучения наблюдались интенсивные линии в длинноволновой области, например С III — 850.0 nm.

Модифицирование поверхности материала подложки достигалось за счет согласования следующих физических процессов: распыление графитового катода катодным пятном вакуумно-дугового разряда, формирование, транспортировка и выделение заряженной компоненты плазменного потока [4], ускорение (напряжение смещения, задаваемое на образец, изменялось от -100 до -1000 V) и осаждение положительных ионов углерода на тугоплавкую основу (температура подложки варьировалась от 300 до 900 K).

При условии равновесия поступления заряженных частиц углерода (dn_C/dt) на обрабатываемую поверхность с процессом переноса вещества в глубь подложки (dn_{dif}/dt), для многокомпонентных систем выгодным, как отмечено в [5], оказывается сосуществование не элементов, а химических соединений. В этом случае одновременно с насыщением поверхностного слоя углеродом (диаметры атомов углерода и молибдена соответственно равны 0.15 nm и 0.28 nm) на подложке протекает реакция образования карбидного соединения: $Mo_{subst} + 2C \xrightarrow{t^o} Mo_{subst}C + C$.

Растворимость углерода в молибдене в интервале температур 300–1070 K определяется примерно как 0.3 mass%, а при температуре выше 1770 K резко увеличивается. Поэтому дальнейшее проникновение углерода в приповерхностную область сопровождается образованием в ней объемного карбида димолибдена (Mo_2C), обладающего решеткой гексагональной структуры *Vh*. На всех рентгенограммах присутствуют дифракционные максимумы основы — молибдена и линии хорошо сформированного Mo_2C с преимущественной ориентацией (101), (100) и (002), а также (102), (110) и (103). Участок дифрактограммы

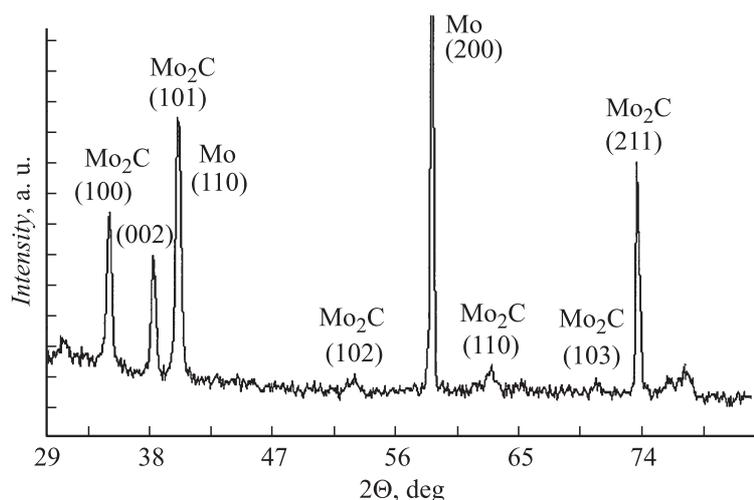


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма карбида димолибдена (Mo_2C) на молибденовой подложке ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

покрытия Mo_2C в определенном интервале брэгговских углов 2θ с зарегистрированными линиями представлен на рис. 1.

Толщина формируемого карбида определяется температурой подложки и энергией осаждающихся частиц. Для исследованных образцов толщина слоя составляла $7\text{--}10\ \mu\text{m}$. Увеличение времени обработки или увеличение притока заряженных частиц углерода ($dn_{\text{C}}/dt > dn_{\text{dif}}/dt$) приводит к формированию на поверхности углеродного покрытия.

После формирования подслоя карбида димолибдена (Mo_2C) на подложку толщиной до $2\ \mu\text{m}$ напыляется переходный слой циркония. В этом случае за счет высокоэнергетичных ионов (Zr II, Zr III) и одновременной диффузии атомов, осаждающихся на границе поверхностного раздела ($\text{MoC}\text{--}\text{Zr}$), происходит образование новой комбинированной фазы ($\text{Mo}\text{--}\text{MoC}\text{--}\text{C}\text{--}\text{Zr}$), сопровождающееся появлением зерновой структуры. Присутствие циркония приводит к увеличению растворимости углерода в молибдене и образованию твердых растворов замещения [6]. Изменение кристаллической структуры определяется различными коэффициентами диффузии в разных направлениях кристаллографических осей для одной решетки, что приводит к форми-

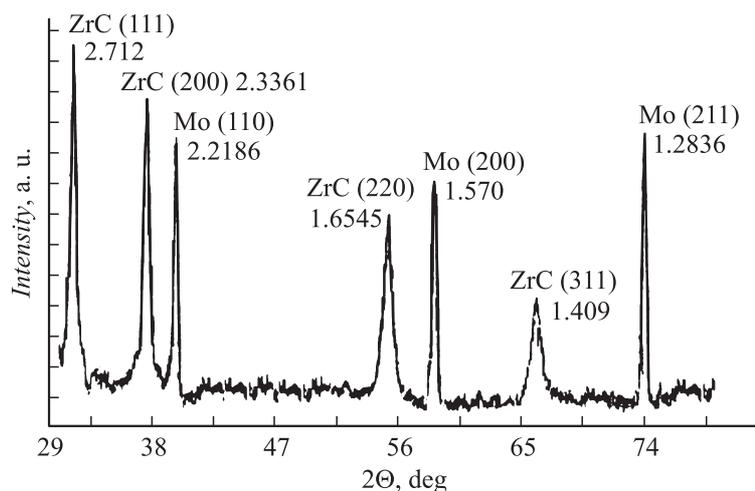


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма карбида циркония на молибденовой подложке с подслоем карбида циркония.

рованию покрытия переменного состава с разными кристаллическими решетками.

Процесс образования на поверхности карбидной фазы (ZrC) с минимальным содержанием углерода сопровождается уменьшением доли объемного карбида (Mo_2C) в молибденовом основании. Реакция образования ZrC во всем интервале температур термодинамически более выгодна, так как коэффициент диффузии Zr из ZrC в молибден на несколько порядков ниже, чем коэффициент диффузии циркония и самого молибдена в молибдене [6], что указывает на стабильность соединения ZrC.

Формирование промежуточного слоя (Mo–MoC–C–Zr–ZrC) с согласованными свойствами покрытия и подложки снижает напряжения, увеличивает прочность сцепления и является основой для синтеза из потока металлической плазмы вакуумно-дугового разряда в среде углеродосодержащего газа (C_6H_6) покрытия карбида циркония (ZrC). В этом случае покрытие (толщиной до $7\ \mu\text{m}$) имеет хорошо сформированную кристаллическую структуру с преимущественной ориентацией (111) — $2.712\ \text{Å}$ (рис. 2). На рентгеновских дифрактограммах отмечались все ли-

нии максимальной интенсивности, из которых следует также отметить линии: (200) — 2.3361 Å, (220) — 1.6545 Å и (311) — 1.409 Å.

Расчетное межплоскостное расстояние составило 2.712 ± 0.0026 Å, в то время как табличное значение по ASTM для hkl — (111) равняется 2.709 Å. Период решетки для стехиометрического состава карбида циркония равен $a = 4.6980$ Å, а для исследуемых образцов, при расчете по линиям (200) — 2.3361 Å, (220) — 1.6545 Å и (311) — 1.409 Å, было получено значение $a = 4.6917$ Å. Наблюдаемые незначительные расхождения свидетельствуют о наличии в формируемой структуре дефектов.

После осаждения в электролитическом растворе слоя платины (Pt) при термической обработке в вакууме (температура варьировалась от 1400 до 1700 К) в сформированной системе (Mo—Mo₂C—MoC—C—Zr—ZrC)—(ZrC)—(Pt) происходит структурообразование как интерметаллического соединения переменного состава на основе платины и циркония с основной фазой Pt₃Zr, так и многокомпонентного слоя сложного состава (Mo—Mo₂C—MoC—C—ZrC).

Проведенные эксплуатационные исследования показали, что использование в качестве промежуточного слоя между подложкой и антиэмиссионным покрытием сложного многокомпонентного покрытия при высоких температурах позволяет обеспечить снижение встречных диффузионных процессов и повысить срок службы антиэмиссионных сеточных покрытий.

Список литературы

- [1] *Fitzer E., Herbst H., Schlichting J.* // Werkstoffe und Korrosion. 1973. V. 24. N 4. S. 274–282.
- [2] *Быстров Ю.А., Ветров Н.З., Лисенков А.А.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 12. С. 63–70.
- [3] *Галь Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 4. С. 113–119.
- [4] *Быстров Ю.А., Ветров Н.З., Лисенков А.А.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 20. С. 50–56.
- [5] *Семенов В.Е., Пилипенко Н.Н.* // Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 1. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). С. 205–210.
- [6] *Галь Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // РХЖ. 2003. Т. XLVII. № 2. С. 13–22.