

© 1990

АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ ПРИ ПИРОЛИЗЕ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.М. Ш и р я е в, В.А. П а ш к и н

Осаждение неорганических пленок и покрытий из паровой фазы при термическом разложении (пиролизе) металлоорганических соединений (МОС) широко используется для получения покрытий с комплексом полезных свойств: защитными – коррозионно-, эрозионно-, термо-, износостойкими; электрическими – резистивными, проводящими, диэлектрическими, сверхпроводящими, полупроводниковыми; каталитическими и др. Образование пиролитических покрытий является сложным многостадийным процессом, включающим стадии, определяемые явлениями массо- и теплопереноса, адсорбции и десорбции, собственно химической реакции термораспада МОС, формирования твердой фазы и кристаллизации [1, 2].

В настоящей работе установлено, что образование пиролитических пленок и покрытий сопровождается излучением упругих волн, т.е. акустической эмиссией (АЭ). Несмотря на то что реакция распада МОС протекает за счет поглощения энергии (тепла), часть энергии выделяется в виде упругих колебаний. Акустическое излучение зарегистрировано при пиролизе МОС хрома „Бархос“ (торговая марка) и образовании пиролитических карбидохромовых покрытий (ПКХП) на различных подложках.

На рис. 1 приведено схематическое изображение реактора для осаждения ПКХП [2] и установки для исследования АЭ при пиролизе МОС, использованных в настоящей работе. Эта установка была создана на базе прибора АФ-15 и позволяла регистрировать скорость счета (интенсивность осцилляций), либо активность АЭ (интенсивность событий) и амплитуду сигналов, проводить амплитудный и амплитудно-частотный анализ (по изменению полосы

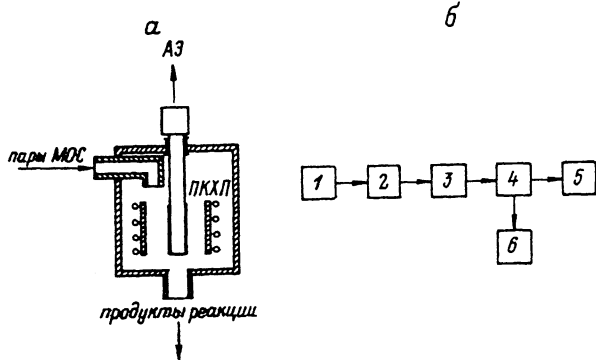


Рис. 1. Схематическое изображение реактора для осаждения пиро-литических карбидохромовых покрытий (а) и установки для исследова-ния акустической эмиссии при пиролизе (б): 1 - образец-под-ложка, 2 - пьезоэлектрический датчик, 3 - предусилитель, 4 - при-бор АФ-15, 5 - амплитудный анализатор, 6 - самописец.

пропускания). В качестве образцов-подложек использовались стержни кругового сечения из разных материалов. На один конец образ-ца-подложки, выполняющего одновременно роль звукопровода, прово-дилось осаждение ПКХП, а к другому, выведенному из объема реак-тора, крепится датчик АЭ. Измерения АЭ сопровождались синхрон-ным измерением температуры паров МОС (T_{II}) и образца-подложки (T_0), а также давления паров МОС в реакторе (P).

Установлено, что АЭ при пиролизе МОС носит ярко выраженный дискретный, взрывной характер. Частотный спектр сигналов АЭ смещен в область низких звуковых частот, что затрудняет час-тотную фильтрацию производственных шумов (бустерный насос и др.). Использование амплитудной дискриминации с уровнем от 25 до 100 мкВ (ко входу предусилителя) существенно увеличивает отношение сигнал/шум, однако вследствие ограниченности динами-ческого диапазона амплитуд сигналов (~ 30 дБ) для сохранения всей информации в данном случае наиболее предпочтителен статис-тический анализ процесса излучения [3].

На рис. 2 приведена зависимость средней активности АЭ \bar{n} при термораспаде МОС и осаждении ПКХП на подложке из стали 12Х18Н10Т от температуры подложки T_0 при неизменных T_{II} и P ($T_{II} = 250$ °С, $P = 1.5$ Па). Интервал усреднения значений \bar{n} (интервал регистрации) составлял 10 с, полоса пропускания - от 20 до 200 кГц, уровень дискриминации - 20 мкВ (ко входу предусилителя), коэффициент усиления - 70 дБ. Если температура подложки не превышает 350 °С термораспад МОС отсутствует, образования ПКХП не происходит [1]. В этом случае АЭ не пре-вышает фоновых значений (уровень шумов). С повышением темпе-ратуры T_0 отмечается существенное увеличение активности АЭ, при этом характер измерения средней активности АЭ от температу-ры подложки при неизменных T_{II} и P совпадает с известной зави-

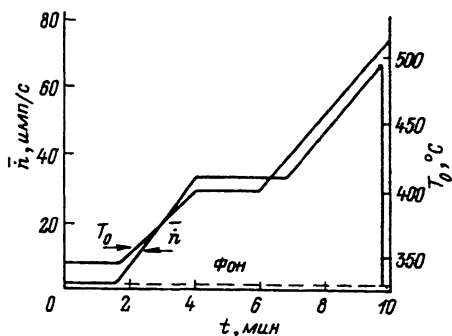


Рис. 2. Зависимость средней активности акустической эмиссии при термораспаде МОС хрома „Бархос“ и осаждении пиролизического карбидохромового покрытия на подложке из стали 12Х18Н10Т от температуры подложки.

симостью [1] средней скорости роста ПКХП от температуры подложки. С увеличением температуры подложки выше 500 °С отмечается спад активности АЭ, который, по-видимому, связан с переходом процесса из кинетической в диффузионную область [1], т.е. с объемным протеканием пиролиза МОС. В случае, когда все параметры процесса осаждения ПКХП поддерживаются постоянными, акустическое излучение носит стационарный характер.

Акустическое излучение при пиролизе МОС и образовании покрытий может быть связано как с собственно с химической реакцией термораспада МОС, так и с процессами образования твердой фазы и кристаллизации. Изучение природы и особенностей этого явления может служить источником новой информации для более глубокого понимания процесса пиролиза и образования покрытий. Детальный анализ всех этих вопросов выходит за границы настоящего сообщения. Однако, оценивая возможные механизмы акустического излучения в свете результатов, приведенных выше, можно утверждать, что источники АЭ не связаны с каплепереносом и термоударами при контакте паров МОС с подложкой, поскольку изменения активности АЭ хорошо коррелируют с протеканием пиролиза в кинетической области, т.е. при взаимодействии с поверхностью подложки, а градиент температур T_{II} и T_0 не столь велик (100–200 °С).

Термораспад МОС и осаждение металлического покрытия – неравновесный процесс, сопровождающийся локальными флуктуациями температуры и концентрации МОС и продуктов распада, колебаниями скорости реакции [1]. Это, в частности, находит отражение в морфологии ПКХП, которая в общем случае характеризуется наличием слоев карбида Cr_7C_3 с различной дисперсностью и порис-

тостью [4]. Такие колебания могут сопровождаться акустическим излучением, частотный спектр которого связан со скоростью образования ПКХП. Используя данные работы [1], свидетельствующие о том, что за одну секунду может осадиться от нескольких десятков до нескольких тысяч монослоев, можно показать, что центральная частота этого спектра лежит в области звуковых частот, что совпадает с результатами, полученными в настоящей работе.

Дискретный, взрывообразный характер АЭ указывает на то, что образование покрытия, подобно фазовому превращению в материалах, происходит по кооперативному механизму, охватывая достаточно большое количество вещества. Если это так, то, как и в случае фазовых превращений, амплитуда сигналов АЭ может служить мерой кооперативности протекания процесса пиролиза и образования покрытия.

Ковстатируя факт наличия акустического излучения при термическом разложении МОС и образовании покрытий, необходимо отметить его несомненное научное и практическое значение. Не останавливаясь на деталях второго аспекта, можно ожидать, что использование метода АЭ позволит преодолеть некоторые трудности, связанные со сложным характером процесса пиролиза и образования покрытий.

В заключение авторы выражают благодарность В.А. Гусеву за помощь в проведении экспериментов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Под ред. Г.А. Разуваева. М.: Наука, 1981. 322 с.
- [2] Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Под ред. Г.А. Разуваева. М.: Наука, 1986. 256 с.
- [3] Макс Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. М.: Мир, 1983. Т. 1. 311 с.
- [4] Щуров А.Ф., Коткис А.М., Домрачев Г.А. и др. // ДАН. Т. 291. № 1. 1986. С. 129-132.

Горьковский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского

Поступило в Редакцию
19 марта 1990 г.