

06;13

## Особенности образования интерметаллических покрытий на основе платины и циркония

© 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: LISran@yandex.ru

Поступило в Редакцию 4 сентября 2014 г.

Исследована взаимосвязь между способами получения и свойствами многокомпонентного антиэмиссионного покрытия. Предложена технология формирования сложного комбинированного покрытия с образованием интерметаллических соединений на основе платины и циркония. Отработана технология получения интерметаллида  $Pt_3Zr$ , обеспечивающая стабильность состава формируемого покрытия.

Интерметаллические соединения, возникающие за счет объединения электронов нескольких атомов, в отличие от твердых растворов имеют сложную кристаллическую структуру, не похожую на структуру исходных металлов. Синтез интерметаллидов выходит за рамки обычных представлений о химических связях и их устойчивости, при этом каждая пара элементов (в определенных пределах состава и температуры) способна образовывать несколько типов нестехиометрических соединений, в каждом из которых в области гомогенности наблюдается ряд переходных фаз. При этом любое образуемое соединение характеризуется своей кристаллической структурой и своими индивидуальными свойствами [1].

Интерметаллические соединения металлов платиновой группы [2,3], как и самой платины (Pt), представляют интерес при создании высокотемпературных сплавов [4,5]. Кроме этого, как установлено в [6], соединение на основе платины и циркония  $Pt_3Zr$  (температура плавления свыше 2270 К) показало свою эффективность при использовании его в качестве антиэмиссионного покрытия сеточных электродов мощных генераторных ламп.

Интерметаллиды на основе платины сохраняют стабильные свойства в узком температурном интервале. Это связано с высоким поляризующим действием платины и развивающимся при нагревании ее соединений эффектом, приводящим к разрушению химических связей и восстановлению металлического состояния.

Наличие свободной платины приводит к активному протеканию процессов встречной диффузии в подложку и материала подложки (Mo, W) в покрытие, обусловленной как хаотическим тепловым движением атомов, так и наличием градиента концентраций [7]. В многокомпонентных системах диффузия возможна при условии растворимости одного компонента в другом.

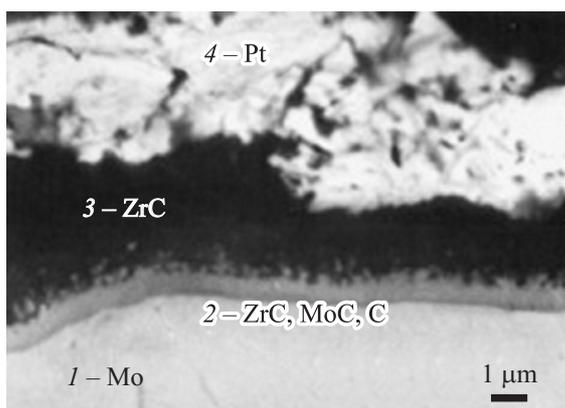
При использовании многослойных покрытий, когда любая граница раздела фаз представляет собой энергетический барьер для диффундирующих атомов [8], активность диффузионных процессов уменьшается.

Снижение процессов диффузии в покрытиях может быть достигнуто также за счет образования диффундирующими элементами многокомпонентных фаз, состоящих из нескольких структурных зон, последовательно расположенных по мере удаления от границы раздела „поверхность–покрытие“. Следует отметить, что до настоящего времени для большинства соединений Zr–Pt отсутствуют диаграммы превращений и не всегда точно удается предсказать тип образующегося интерметаллида. Поэтому поиск новых технологических методов получения интерметаллического покрытия на основе платины (Pt) и циркония (Zr) переменного состава по толщине и определил постановку задачи.

Образование антиэмиссионного интерметаллического соединения  $Pt_3Zr$  протекает при высокой температуре в вакууме на тугоплавкой подложке (Mo, W) при наличии слоя стабильного состава карбида циркония (ZrC) в присутствии платины (Pt).

Для модифицирования фазового состава обрабатываемой поверхности и формирования покрытия карбида циркония использовались вакуумно-дуговые источники плазмы коаксиальной и протяженной конструкций. Покрытие карбида циркония (толщиной 3–6  $\mu m$ ) синтезировалось в потоке металлической плазмы в среде углеродосодержащего газа ( $C_6H_6$ ) на предварительно сформированном подслое карбида материала подложки (MoC, WC) и переходном слое циркония (Zr).

Платина толщиной до 10  $\mu m$  осаждалась в электролитическом растворе, содержащем платинохлористоводородную кислоту

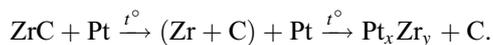


**Рис. 1.** Шлиф покрытия сложного состава для получения интерметаллида  $Pt_3Zr$ .

$(H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O)$ , двузамещенные фосфорно-кислые натрий  $(Na_2HPO_4)$  и аммоний  $((NH_4)_2HPO_4)$ , при плотности тока  $0.015-0.045 A/cm^2$ .

Шлиф полученного покрытия сложного состава на молибденовой подложке (1) со сформированными предварительно переходными слоями (2), рабочим слоем ZrC (3) и платиной (4) приведен на рис. 1.

Химико-термическая обработка осуществлялась в вакууме при температуре от 1300 до 1700 К. В сформированной системе (рис. 1) реакции взаимодействия протекают в определенном функциональном порядке. В результате высокотемпературных диффузионных процессов, определяющих кинетику изменения свойств материалов и характер фазовых превращений, а также обменных химических реакций, происходит взаимодействие элементов с образованием интерметаллического соединения.



Состав образующегося интерметаллического соединения не всегда подчиняется правилам валентности и зависит от качества и толщины сформированного слоя карбида циркония, толщины слоя платины, поверхностных свойств подложки (наличие переходных и барьерных слоев), а также времени отжига.

При высоких температурах платина растворяет незначительное количество углерода, так как при занятии углеродом даже малой доли междоузлий кристалла платины диффузия углерода в объем платины прекращается [9]. В свою очередь, химические процессы, протекающие в районе границы разделения фаз („интерметаллическое покрытие–подложка“), приводят к увеличению растворимого углерода в молибдене и образованию твердых растворов замещения, что при получении интерметаллического соединения позволяет снизить вероятность протекания химических реакций свободной платины с металлом основы (Mo). В противном случае, вследствие относительно небольшого различия в размерах атомов молибдена (1.45 Å) и платины (1.39 Å), в диффузионной зоне может одновременно протекать как процесс образования твердых многокомпонентных растворов переменного состава на основе чистых металлов и углерода (Mo: Pt: Zr: C), так и металлических соединений типа MoPt и Mo<sub>2</sub>Pt [4].

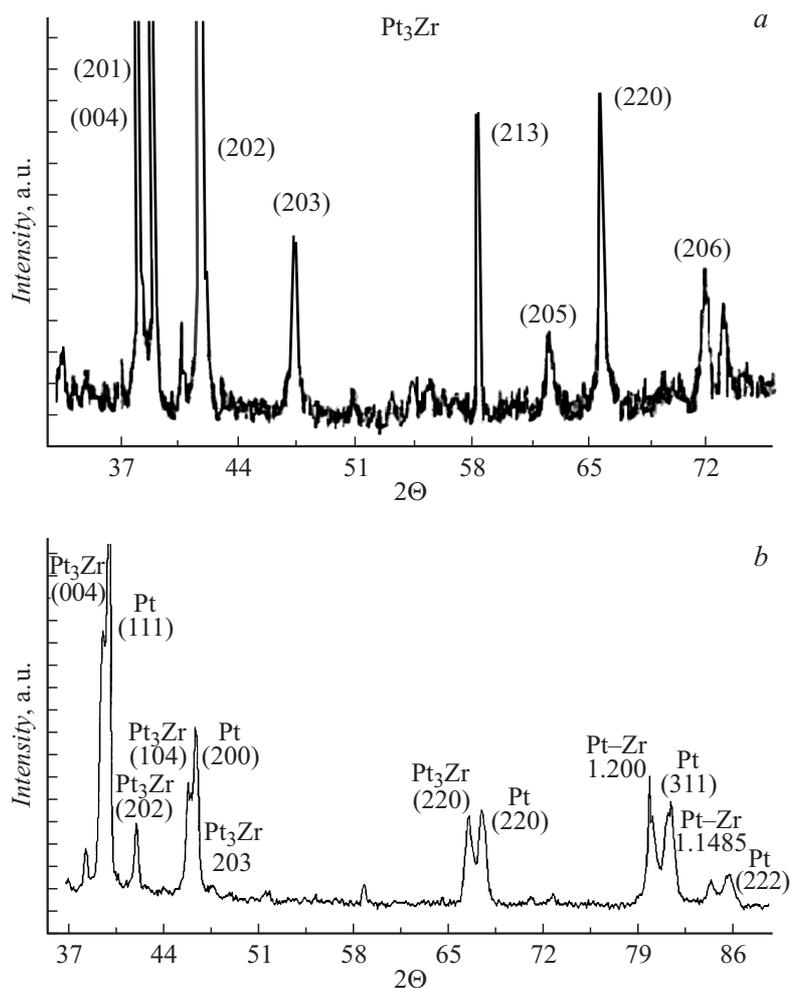
Толщина сформированного покрытия определялась с помощью эллипсометрического лазерного микроскопа и путем изучения шлифов. Фазовый состав образцов исследовался методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном излучении CuK $\alpha$  в интервале углов 2 $\Theta$  от 20 до 150°. Дифрактограммы расшифровывались по картотеке ASTM.

Определение элементного состава образцов проводилось методом электронно-зондового микроанализа, основанного на сравнении характеристических рентгеновских спектров анализируемого образца и стандартов известного состава. В процессе работы использовались растровый электронный микроскоп JSM-35CF и рентгеновский микроанализатор энергодисперсионного типа Link 860.

Для указанных технологических режимов в результате проведенных экспериментов с оптимизацией времени обработки и температуры было установлено, что синтез интерметаллида Pt<sub>3</sub>Zr осуществляется в диапазоне температур 1400–1700 К. На получаемых дифрактограммах покрытий фиксировались все линии, присущие данному соединению.

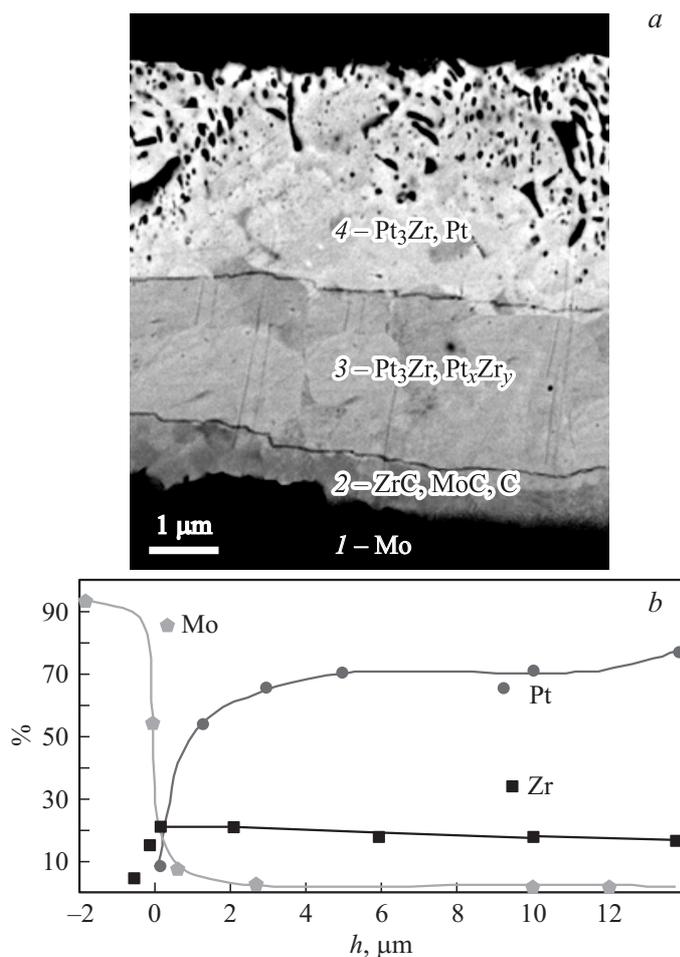
Участок одной из дифрактограмм покрытия Pt<sub>3</sub>Zr в определенном интервале брэгговских углов (2 $\Theta$ ) с зарегистрированными линиями: (201) — 2.361 (ASTM-2.362), (004) — 2.3076 (ASTM-2.306), (202) — 2.1616 (ASTM-2.1616), (203) — 1.9125 (ASTM-1.913), (205) — 1.4741 (ASTM-1.473), (206) — 1.3026 (ASTM-1.301) представлен на рис. 2, а.

Рентгенофазовый анализ показал, что при выбранной температуре образования интерметаллида Pt<sub>3</sub>Zr изменение времени вакуумного



**Рис. 2.** Дифрактограммы покрытия на основе платины и циркония на молибденовой основе: *a* — интерметаллид  $Pt_3Zr$ ; *b* — промежуточная фаза соединения, наблюдаемая в процессе образования интерметаллида  $PtZr$ .

отжига позволяет изменять структуру формируемого покрытия [10]. В этом случае на фоне твердых растворов Pt–Zr фиксируются линии



**Рис. 3.** Шлиф интерметаллического покрытия переменного состава (a) и поэлементное распределение элементов по толщине (b).

как чистой платины Pt и интерметаллида Pt<sub>3</sub>Zr, так и интерметаллического соединения Pt<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>.

Дифрактограмма покрытия, полученная в процессе образования интерметаллида Pt<sub>3</sub>Zr, представлена на рис. 2, b. При малых углах

фиксируются линии платины и твердого раствора платины и циркония (Pt–Zr), близкого к интерметаллиду Pt<sub>3</sub>Zr. В дальнеугловой области все максимумы зафиксированных линий платины и твердого раствора циркония в платине (Pt–Zr) попарно раздвоены и близки по пиковой интенсивности. Однако полуширина рефлексов различна и у чистой платины пики шире, что свидетельствует о различной их дисперсности.

На основании результатов исследований получено, что в выбранном интервале температур металлы способны образовывать несколько соединений, существующих в определенных пределах состава и температуры. Состав интерметаллида с 15–20 at.% Zr характерен для соединения Pt<sub>4</sub>Zr; с 20–30 at.% Zr – Pt<sub>3</sub>Zr; с 60–65 at.% Zr – Pt<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub>; для соединения типа PtZr в высокотемпературной ( $\beta$ -PtZr, структура CsCl) и низкотемпературной ( $\alpha$ -PtZr, структура CrB) фазах содержится 47–54 at.% Zr.

На рис. 3 представлен шлиф покрытия, сформированного на молибденовой подложке (область 1), с явно выраженными зонами: область 2, примыкающая к молибденовой основе, состоит из многокомпонентного слоя сложного состава (Mo–Mo<sub>2</sub>C–MoC–C–ZrC); в области 3 основной фазой является интерметаллид Pt<sub>3</sub>Zr, при этом в области, примыкающей к переходной зоне 2, присутствует интерметаллид другого состава с преобладающей долей циркония. В области 4 основной составляющей является твердый раствор Pt–Zr, фаза интерметаллида Pt<sub>3</sub>Zr, а также свободная платина.

Таким образом, предложена технология формирования интерметаллического соединения на основе платины и циркония постоянного и переменного составов по толщине.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 8.2456.2014/К.

## Список литературы

- [1] Погребняк А.Д., Береснев В.М., Каверина А.Ш. и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 4. С. 9–16.
- [2] Stalick J.K., Waterstrat R.M. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 430. P. 123–131.
- [3] Fairbank G.B., Humphreys C.J., Kelly A., Jones C.N. // Intermetallics. 2000. V. 8. P. 1091–1100.

- [4] *Платина*, ее сплавы и композиционные материалы / Под ред. Е.В. Васильевой. М.: Металлургия, 1980.
- [5] *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник. В 3 т. Т. 3. Кн. 2 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000. 1024 с.
- [6] *Быстров Ю.А., Ветров Н.З., Лисенков А.А.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 12. С. 63–70.
- [7] *Малкович Р.Ш.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 2. С. 137–140.
- [8] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поуга, К. Ту, Дж. Мейера. М.: Мир, 1982.
- [9] *Галь Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 4. С. 113–119.
- [10] *Баранов М.А., Дубов Е.А.* // ЭФТЖ. 2005. Т. 1. С. 1–10.