

DOI: 10.12737/22094

Черкашина Н.И., канд. техн. наук, доц.,
Павленко З.В., канд. техн. наук, доц.,
Демченко О.В., магистрант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СОЗДАНИЕ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ДРОБИ ГИДРИДА ТИТАНА

natalipv13@mail.ru

На сегодняшний день наиболее универсальным и перспективным методом получения всего спектра покрытий (от традиционных металлических до многофазных нанокompозитных покрытий) признается метод магнетронного распыления. Метод позволяет синтезировать полный спектр металлических (Al, Ag, Au, Ti, Si и т.д.), керамических (TiN, ZrN, TiC, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂), нанокompозитных покрытий. В данной работе рассмотрена возможность нанесения защитного покрытия на поверхность дроби гидрида титана методом магнетронного распыления. Гидрид титана представляет собой важный промышленный продукт, имеющий многочисленные области использования. В работе установлена возможность создания металлической алюминиевой пленки на поверхности дроби гидрида титана методом магнетронного напыления. В результате проведенных исследований образца исходной дроби гидрида титана и дроби модифицированной алюминием были получены микрофотографии его поверхности с различным увеличением. Анализ микрофотографий поверхности дроби гидрида титана модифицированной алюминием показал, что микроструктура его поверхности более шероховатая, чем у образца дроби гидрида титана без металлизированного напыления. Поверхность имеет зернистую структуру с размерами зерен 25-50 нм. Дальнейшие исследования необходимо направить на исследования нанесения различных металлических покрытий на поверхность дроби гидрида титана, обладающих более высокой, чем алюминий, температурой плавления, например вольфрама.

Ключевые слова: магнетронное напыление, гидрид титана, микрофотографии поверхности, металлическое покрытие, микронапряжения поверхности.

Введение. На сегодняшний день наиболее универсальным и перспективным методом получения всего спектра покрытий (от традиционных металлических до многофазных нанокompозитных покрытий) признается метод магнетронного распыления [1–2]. В данном методе удачно сочетаются технологические факторы, способствующие получению плотных микро- и нанокристаллических структур, которые обеспечивают экстраординарные свойства покрытий. При этом появляется возможность нанесения покрытий на термочувствительные материалы при низких температурах. Метод позволяет синтезировать полный спектр металлических (Al, Ag, Au, Ti, Si и т.д.), керамических (TiN, ZrN, TiC, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂), нанокompозитных покрытий [3–4].

В процессе магнетронного распыления многие основные параметры процесса оказывают существенное влияние на размер зерен покрытий, включая температуру подложки, плотность ионного тока, напряжение смещения, парциальное давление реактивного газа. В отличие от техники усиленного плазмой химического осаждения из паровой фазы и дугового испарения реактивное магнетронное распыление является гораздо более гибкой и низкотемпературной

технологией: оно может быть легко воспроизведено в увеличенном масштабе для промышленного применения. Совместное распыление мишеней различных металлических материалов допускает независимое регулирование каждого источника атомов определенного сорта, посредством изменения удельной мощности разряда, гарантируя, таким образом, тонкую настройку химической стехиометрии результирующего соединения. Преимущества метода магнетронного распыления могут быть суммированы в следующих пунктах [5–7]:

1) полное отсутствие микрокапель (микрочастиц) в генерируемой плазме и, соответственно, в структуре покрытия;

2) высокая, сравнимая с дуговым методом, скорость нанесения покрытий;

3) высокая степень ионизации плазмы, обеспечивающая требуемый уровень ионной бомбардировки для получения высокой поверхностной мобильности осаждаемых атомов, что необходимо для осуществления фазовой наносегрегации;

4) возможность синтеза нанокompозитных структур при относительно низких температурах (200 – 300 °C), по сравнению с дуговым методом (более 500 °C) и PECVD (500 – 600 °C);

5) относительная простота масштабирования метода от лабораторных условий до промышленного применения;

6) высокая степень контроля и возможность тонкой настройки параметров магнетронного разряда и, соответственно, состава и структуры покрытия.

В данной работе рассмотрена возможность нанесения защитного покрытия на поверхность дробы гидрида титана методом магнетронного распыления. Гидрид титана представляет собой важный промышленный продукт, имеющий многочисленные области использования, основными из которых являются: ядерная энергетика, как исходный продукт для получения высококачественного порошка титана; в качестве источника

водорода в двигателях внутреннего сгорания; в качестве поглотителя влаги; как добавка в термитных и воспламенительных составах и т.д. [8–12]. Необходимость создания защитной пленки на поверхности дробы гидрида титана обусловлено необходимостью увеличить его низкую термостабильность для использования в атомной промышленности в качестве наполнителя для радиационно-защитных композитов [13–15].

Методология. В работе проводилось напыление металлического алюминия на поверхность дробы гидрида титана. Напыление покрытия проводилось в вакуумной установке QUADRA 500, оснащенной несбалансированной магнетронной распылительной системой. На рис. 1 показана схема нанесения покрытий.

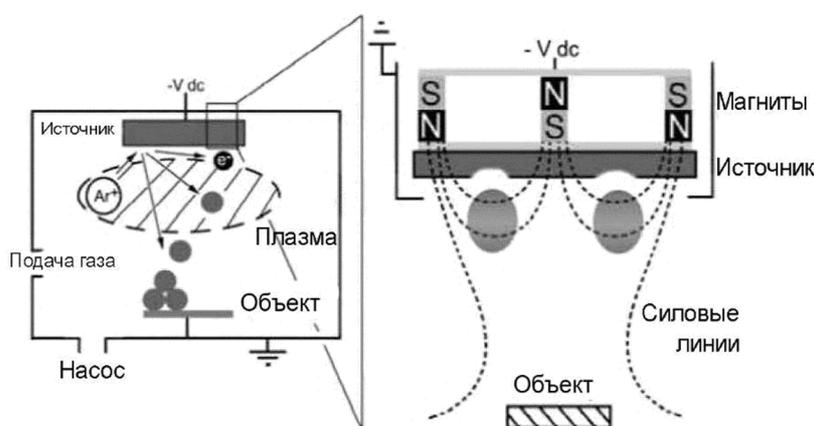


Рис. 1. Схема процесса нанесения покрытий методом магнетронного распыления (слева); схема несбалансированного магнетрона (справа)

В установке реализован один из наиболее эффективных на сегодняшний день методов нанесения металлических или реактивных покрытий. В центре вакуумной камеры расположен планетарный механизм, а по ее периметру установлены магнетронные источники плазмы.

На магнетрон устанавливалась мишень, изготовленная из алюминия. В вакуумную камеру на предметный стол помещаются образцы подложек из предметного стекла. Камера с образцами откачивается до остаточного давления газов $9 \cdot 10^{-3}$ Па. Для предварительной очистки и активации поверхности подложек камера оснащается ионным источником и нагревательным элементом. При равномерном нагреве вращающихся деталей происходит испарение воды и углеводородных соединений и увеличение подвижности поверхностных атомов и молекул. Для очистки поверхности от оксидной пленки и других относительно термостабильных загрязнений проводится ее обработка выходящим из ионного источника пучком ионов с энергией 1–1,5 кэВ.

С помощью устройств автоматического газонапуска, имеющего обратную связь с прибором контроля вакуума, в камеру подается рабочий газ – аргон до давления $6 \cdot 10^{-2}$ Па. Включается вращение предметного стола, ионный источник выводится в режим травления: ускоряющее напряжение 2200 В, ток 110 мА и проводится ионная очистка поверхности подложки в течение 10 мин.

Принцип действия ионного источника заключается в отборе ионов аргона из плазменного разряда, возбуждаемого между анодом и катодом в скрещенных электрическом и магнитном полях. Поток ионов аргона направляется на обрабатываемые изделия и бомбардирует их поверхность, очищая от загрязнений. С поверхности изделия (подложки) удаляются микрзагрязнения, препятствующие образованию прочных связей поверхностных атомов подложки с осаждаемыми атомами покрытия. Причем предварительная обработка поверхности в вакууме значительно улучшает адгезию защитной пленки.

После окончания этого процесса с помощью устройств дозирующего газонапуска устанавливается постоянное натекание реакционных газов – азота с относительным парциальным давлением 0,22 Па. Включается магнетрон с параметрами работы – 500 В и 6 А. Расстояние от подложек до магнетрона было одинаковое 70 мм, время напыления составило 30 мин, частота вращения предметного стола составляло 20 Гц.

Операцию остывания проводили в две стадии: первая – на протоке аргона и вторая – на базовом вакууме. При остывании в вакууме уменьшается влияние негативных факторов – покрытие проходит частичную релаксацию (переходит в равновесное состояние), температура поверхности изделий с покрытиями уменьшается. После завершения операции остывания автоматически производится напуск в вакуумную камеру атмосферного воздуха и выгрузка композиций из вакуумной камеры.

Анализ микроструктуры полученного алюминиевого покрытия проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU в Центре высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Основная часть. В ходе проведенных исследований образца дробы гидрида титана были получены микрофотографии его поверхности с различным увеличением. На рис. 2 представлены микрофотографии образца дробы гидрида титана без защитного металлизированного покрытия.

В результате проведенных исследований образца дробы гидрида титана модифицированной алюминием были получены микрофотографии его поверхности с различным увеличением. На рис. 3 представлены микрофотографии образца дробы гидрида титана с защитным металлизированным покрытием в виде алюминия.

Анализ микрофотографий поверхности дробы гидрида титана (рис. 2) показал, что микроструктура его поверхность ровная, гладкая, также анализ микроструктуры поверхности материала показал наличие небольшой пористости, неровностей, преимущественно впадин, а также неглубоких продольных трещин. Наличие у дробы гидрида титана оксидной пленки препятствует свободному высвобождению водорода, а также немного заполняет микротрещины на поверхности.

Трещины на поверхности объясняются напряжениями, вызванными из-за различных удельных объемов титана и гидрида. При термообработке поверхности дробы гидрида титана микротрещины будут увеличиваться и через них будет происходить активное выделение водорода.

Анализ микрофотографий поверхности дробы гидрида титана модифицированной алюминием показал, что микроструктура его поверхности более шероховатая, чем у образца дробы гидрида титана без металлизированного напыления. Поверхность имеет зернистую структуру с размерами зерен 25–50 нм. На некоторых участках поверхности наблюдается выстраивание зерен в определенном направлении, указывающее на текстурированность нанесенного алюминиевого поверхностного слоя.

Как и на поверхности дробы гидрида титана без металлизированного покрытия, на поверхности дробы гидрида титана модифицированной алюминием так же присутствует оксидная пленка алюминия предотвращающая свободное выделение водорода.

Также как и на поверхности дробы гидрида титана, трещины на поверхности гидрида титана модифицированным алюминием объясняются напряжениями, вызванными из-за различных удельных объемов титана и гидрида. Но на микрофотографии отчетливо видно, что на поверхности модифицированной дробы отсутствуют микротрещины. Их заменили небольшие микроуглубления. По всей видимости, нанесенное металлизированное покрытие в виде алюминия заполнило микротрещины и вместо них образовались углубления. При термообработке поверхности дробы гидрида титана модифицированной алюминием, предположительно, микротрещины не будут увеличиваться, так как в большей части отсутствуют или частично заполнены металлизированным покрытием.

На микрофотографии отчетливо видны так называемые «перья» указывающие на наличие на поверхности дробы гидрида титана защитного металлизированного покрытия. Во время термообработки данный защитный материал расплавился и поменял цвет на более светлый, что и видно на микрофотографиях. Защитный материал закупорил большую часть микротрещин и неровностей на поверхности дробы гидрида титана без металлизированного покрытия.

Для определения термостабильности дробы гидрида титана использовался метод дифференциально-термического анализа.

В результате проведенной работы по исследованию образца дробы гидрида титана был получен спектр дифференциально-термического анализа, свидетельствующий об эндотермическом эффекте разложения, наблюдаемом на спектре термодесорбции исследуемого образца дробы гидрида титана.

По кривой дифференциально-термического анализа выявлено, что начало процесса разложения дробы гидрида титана соответствует тем-

пературе в 575 °С. Максимальная скорость разложения дробы гидроксида титана достигается при

температуре 694,8 °С. Конец разложения соответствует температур 999,8 °С.

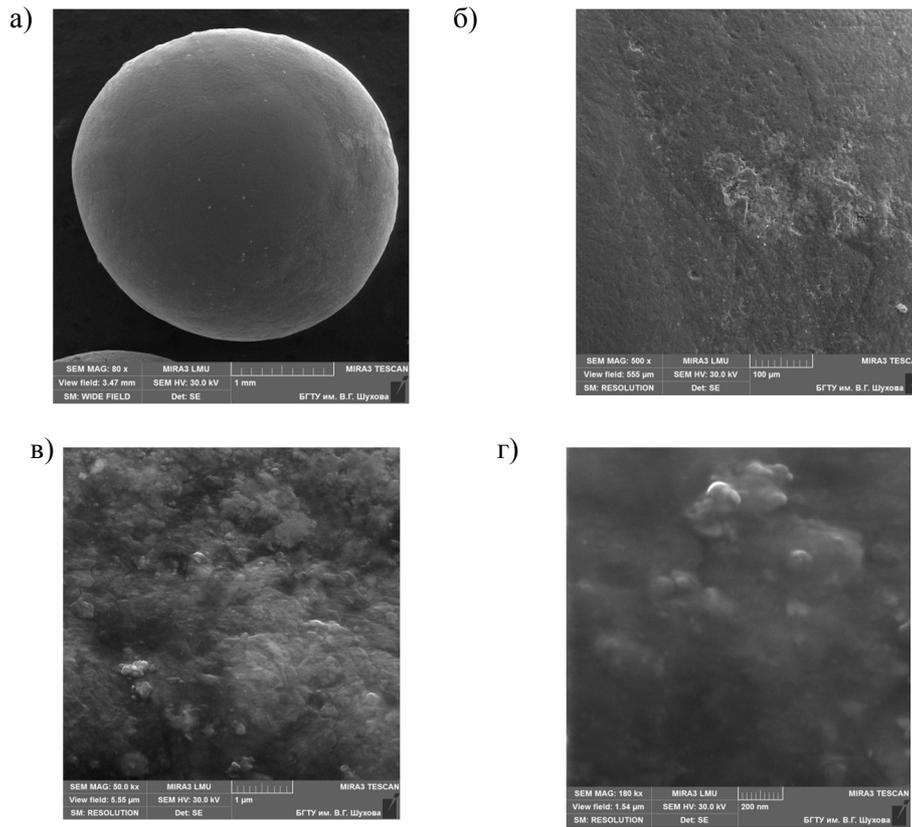


Рис. 2. Микрофотографии поверхности исходной дробы гидроксида титана
 а - увеличение в 80 раз; б - увеличение в 500 раз; в - увеличение в 50000 раз; г - увеличение в 18000 раз

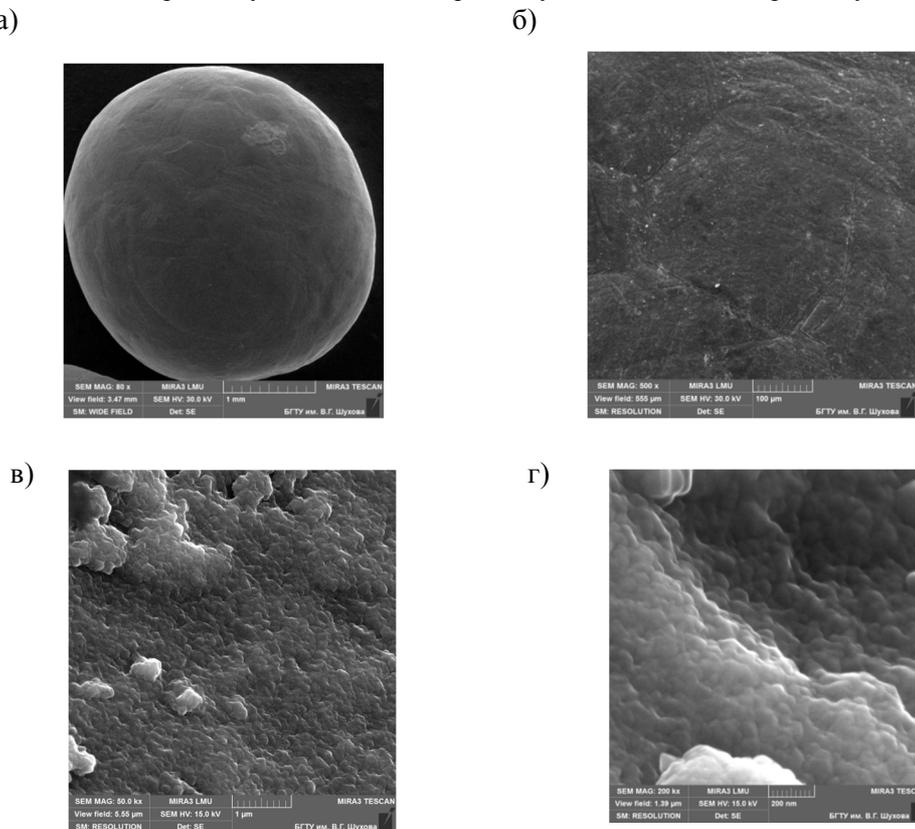


Рис. 3. Микрофотографии поверхности дробы гидроксида титана модифицированной алюминием
 а – увеличение в 80 раз; б – увеличение в 500 раз; в – увеличение в 50000 раз; г – увеличение в 200000 раз

Анализ кривой термостабильности образца дробы гидрида титана с напыленным алюминиевым покрытием показал, что пик термодесорбции водорода из исходного гидрида титана без напыления смещен на 60 °С в сторону увеличения температуры. Это связано с низкой температурой плавления алюминия – 658 °С и поэтому нанесения алюминиевого покрытия снижает термостабильность дробы.

Выводы. Установлена возможность создания металлической алюминиевой пленки на поверхности дробы гидрида методом магнетронного напыления. В результате проведенных исследований образца исходной дробы гидрида титана и дробы модифицированной алюминием были получены микрофотографии его поверхности с различным увеличением. Анализ микрофотографий поверхности дробы гидрида титана показал, что микроструктура его поверхность ровная, гладкая, также анализ микроструктуры поверхности материала показал наличие небольшой пористости, неровностей, преимущественно впадин, а также неглубоких продольных трещин. Наличие у дробы гидрида титана оксидной пленки препятствует свободному высвобождению водорода, а также немного заполняет микротрещины на поверхности. Анализ микрофотографий поверхности дробы гидрида титана модифицированной алюминием показал, что микроструктура его поверхности более шероховатая, чем у образца дробы гидрида титана без металлизированного напыления. Поверхность имеет зернистую структуру с размерами зерен 25–50 нм. На некоторых участках поверхности наблюдается выстраивание зерен в определенном направлении, указывающее на текстурированность нанесенного алюминиевого поверхностного слоя. Анализ кривой термостабильности образца дробы гидрида титана с напыленным алюминиевым покрытием показал, что пик термодесорбции водорода из исходного гидрида титана без напыления смещен на 60° С в сторону увеличения температуры. Это связано с низкой температурой плавления алюминия – 658° С и поэтому нанесения алюминиевого покрытия снижает термостабильность дробы. Дальнейшие исследования необходимо направить на исследования нанесения различных металлических покрытий на поверхность дробы гидрида титана, обладающих более высокой, чем алюминий, температурой плавления, например вольфрама.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зайцев С.В., Ващилин В.С., Прохоренков Д.С. Пленки нитрида титана формируемые методом дуального магнетронного распыления // Новая наука: Проблемы и перспективы. 2016. № 6-2 (85). С. 176–179.
2. Зайцев С.В., Колесник В.В., Прохоренков Д.С. Многокомпонентные наноструктурные покрытия на основе системы Ti - Al - Si - N, формируемых методом магнетронного распыления // Новая наука: Стратегии и векторы развития. 2016. № 5-2 (82). С. 174–178.
3. Ващилин В.С., Зайцев С.В. Морфология и оптические свойства модифицированных тонких пленок диоксида олова // В сборнике: приоритетные научные исследования и разработки, Сборник статей Международной научно-практической конференции. Ответственный редактор: Сукиасян Асатур Альбертович. 2016. С. 28–33.
4. Зайцев С.В., Нарцев В.М., Ващилин В.С., Прохоренков Д.С., Евтушенко Е.И. Микроструктура и морфология поверхности тонких покрытий ALN, формируемых на сапфире дуальным магнетронным распылением // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5-6. С. 18–22.
5. Комарова Д.А., Бадараев А.Д., Баженов А.Ю., Егорова М.С. Экономические преимущества инновационных методов магнетронного распыления // Молодой ученый. 2015. № 10 (90). С. 228–231.
6. Глухов А.С., Федотов А.А., Григорьев С.А., Кулешов Н.В. Магнетронно-ионное распыление как метод синтеза катализаторов для электрохимических систем с твердополимерным электролитом // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 4. С. 101–107.
7. Сорокин Ю.С., Полонянкин Д.А. Обзор методов поверхностного ионно-плазменного модифицирования материалов // В сборнике: актуальные проблемы современной науки, Материалы III региональной молодежной научно-практической конференции с международным участием. Редколлегия: В. И. Суриков, В. К. Волкова, Т. В. Куниевская. 2014. С. 85–87.
8. Мюллер В., Блэкедж Д. и Либовиц Дж. Гидриды металлов. М.: Атомиздат, 2002. 432 с.
9. Антонова М.М., Морозова Р.А. Препаративная химия гидридов. Киев: Наукова думка, 2008. 99 с.
10. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металловедение. М.: Наука, 2000. 256 с.
11. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т.1. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. С. 70–88.
12. Eva Zurek, Roald Hoffmann, N. W. Ashcroft, Artem R. Oganov, Andriy O. Lyakhov. A lit-

tle bit of lithium does a lot for hydrogen // PNAS. October 20. 2009. V. 106. P. 176–185.

13. Pavlenko V.I., Edamenko O.D., Cherkashina N.I., Kuprieva O.V., Noskov A.V. Study of the attenuation coefficients of photon and neutron beams passing through titanium hydride // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. Т. 9. № 3. С. 546–549.

14. Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Kuprieva O.V. Study of the characteristics of neutron and gamma radiation attenuation

compositions based on titanium hydride // Problems of Atomic Science and Technology. 2015. Vol. 2(96). pp. 84–88.

15. Куприева О.В. Формирование инженерных барьеров биологической защиты // В сборнике: Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов Сборник докладов III Международной молодежной научной конференции. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2015. С. 238–241.

Pavlenko V. I., Cherkashina N.I., Demchenko O.V.

THE CREATION OF A PROTECTIVE COATING ON THE SURFACE FRACTION OF THE TITANIUM HYDRIDE

By far the most versatile and promising method of obtaining the whole range of coverages, from traditional metal to a multiphase nanocomposite coatings) recognizes the method of magnetron sputtering. The method allows to synthesize the full spectrum of metal (Al, Ag, Au, Ti, Si, etc.), ceramic (TiN, ZrN, TiC, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂) nanocomposite coatings. In this paper the possibility of applying a protective coating to the surface fractions of titanium hydride by magnetron sputtering. Titanium hydride is an important industrial product that has numerous fields of use. In the work the possibility of creation of the metallic aluminum film on the surface of a fraction of the hydride by the method of magnetron sputtering. The result of the research sample, the original fractions of titanium hydride fractions and modified aluminium were obtained micrograph of its surface with different magnification. Analysis of photomicrographs of the surface fractions of titanium hydride modified aluminium showed that the microstructure of its surface rougher than that of sample fractions of titanium hydride without metallic deposition. The surface has a granular structure with a grain size of 25-50 nm. Further research should be directed to the study of depositing various metallic coatings on the surface fraction of titanium hydride having higher than aluminium melting point, e.g. tungsten.

Key words: magnetron sputtering, titanium hydride, photomicrographs of the surface, metallic coating, surface microstresses

Черкашина Наталья Игоревна, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: natalipv13@mail.ru

Павленко Зоя Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: zoia.pavlenko@yandex.ru

Демченко Олег Вячеславович, магистрант кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: d.oleg-19953@mail.ru