

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРОУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ НАГРУЗОК И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Кузнецов В.Г.

Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург

Ключевые слова: пиролитический углерод, углеводороды, плазма, температура, химическое разложение, покрытие, микроструктура, твердость, плотность, термическое расширение.

Аннотация. Разработана новая технология нанесения покрытий из пиролитического углерода на изделия, которая относится к способам плазмохимического осаждения из газовой фазы. Особенность состоит в том, что плазма вакуумно-дугового разряда с графитового катода одновременно используется как для нагрева подложки и поддержания ее температуры на заданном уровне, ее очистки перед нанесением пироуглеродного покрытия, так и для разложения газообразных углеводородов или паров жидких углеводородов на активные радикалы. Исследованы структуры и свойства покрытий.

PHYSICS-MECHANICAL PROPERTIES OF PYROCARBON COATINGS FOR OPERATION UNDER HIGH-FREQUENCY LOADS AND HIGH TEMPERATURES

Kuznetsov V.G.

Institute for problems in mechanical engineering of RAS, Saint-Petersburg

Keywords: pyrolytic carbon, hydrocarbons, plasma, temperature, chemical decomposition, coating, microstructure, hardness, density, thermal expansion.

Abstract. A new technology for applying pyrolytic carbon coatings to products has been developed, which relates to methods of plasma chemical deposition from the gas phase. The peculiarity is that the plasma of a vacuum arc discharge from a graphite cathode is simultaneously used both to heat the substrate and maintain its temperature at a given level, to clean it before applying a pyrocarbon coating, and to decompose gaseous hydrocarbons or vapors of liquid hydrocarbons into active radicals. The structures and properties of coatings are investigated.

В машиностроении, авиационной, космической, оборонной и других отраслях промышленности требуются новые материалы с широкими функциональными возможностями для работы при высоких температурах, высоких механических нагрузках, стойких к агрессивным средам, обеспечивающие развитие приоритетных направлений науки, новых технологий и техники. Особое место среди таких материалов занимают пиролитический углерод и пирографит [1]. Они и сейчас широко применяются как антифрикционный, эрозионноустойчивый и уплотнительный материал, наносятся на носовые части ракет, на камеры сгорания ракетных двигателей, применяются для объемного уплотнения тормозных колодок, для получения материала анодов химических источников тока, в том числе анодов литий-ионных аккумуляторов, используются в качестве антиэмиссионных материалов для электродов мощных электровакуумных проборов и в других областях.

Пиролитический углерод получают преимущественно методами химического осаждения из газовой фазы разложением летучих углеводородов на нагретых поверхностях в диапазоне температур от 1000°C до 2500°C . Нагрев твердой подложки, на которой происходит отложение пироуглерода, осуществляют как индукционным, так и прямым или косвенным нагревом в печах сопротивления [2]. Характеристики получаемого пироуглерода зависят от многих факторов: температуры подложки, общего давления в системе, скорости подачи и цикличности подачи углеродсодержащего газа, вида углеродсодержащего газа (метан, этан, пропан, ацетилен, бензол и др.) и др. факторов. Недостатком данной технологии является ее сложность, высокая длительность процесса, высокие энергозатраты, связанные с необходимостью длительного поддержания высоких температур для пиролиза, низкая адгезия пироуглерода к поверхности, и как следствие высокая его себестоимость. Отмеченных недостатков частично можно избежать, если для нанесения пироуглеродного покрытия использовать плазмохимическое осаждение из газовой фазы [3], иначе называемое осаждением из газовой фазы, стимулированным плазмой. Технология плазмохимического осаждения использует газоразрядную плазму, как правило, тлеющего разряда, для разложения реакционного газа на активные радикалы. Это позволяет увеличивать скорость роста покрытий, проводить процесс осаждения пленок при значительно более низких температурах подложки, увеличивать адгезию покрытий, делать более управляемыми процессы формирования заданного микрорельефа, структуры покрытий.

Предложенный в данной работе новый научно-технический подход к реализации плазмохимического осаждения пиролитического углерода из газовой фазы, основанный на использовании в качестве низкотемпературной плазмы-плазмы вакуумно-дугового разряда с графитового катода, является более перспективным. При этом при формировании пироуглеродного покрытия плазма вакуумно-дугового разряда одновременно используется как для нагрева подложки и поддержания ее температуры на заданном уровне, ее очистки перед нанесением пироуглеродного покрытия, так и для разложения газообразных углеводородов или паров жидких углеводородов на активные радикалы, в том числе частично ионизируя реакционный газ. При этом отпадает необходимость в использовании плазмообразующих газов и не используется дополнительный источник нагрева изделий, на которые осаждается пироуглерод. Предложенный подход позволяет еще более упростить технологический процесс, снизить его энергозатраты, снизить температуру пиролиза, повысить адгезию покрытий и скорости их осаждения по сравнению с технологией, использующей плазму тлеющего разряда.

Впервые разработанная технология была использована для нанесения пироуглеродных покрытий на сеточные изделия цилиндрической формы, представляющие собой редкую проволочную спираль, навитую на специальные стойки (траверсы). Такая сетка представляет собой сложную решетчатую конструкцию с определенной степенью прозрачности (рис. 1). Для изготовления сеток обычно используется молибденовая или вольфрамовая проволока.

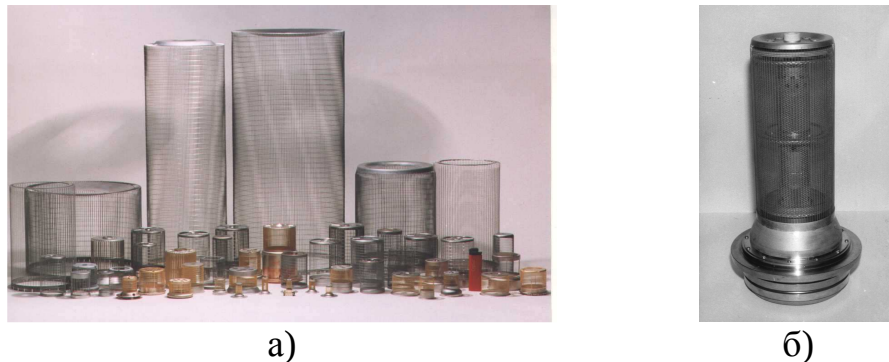


Рис. 1. Цилиндрические сетки решетчатой конструкции:
а) сетки разной конструкции; б) сеточный узел в сборе

Представленные на рисунке 1а сеточные конструкции работают при подаче на них высокочастотных электрических нагрузок, приводящих к разогреву их до температур на уровне $1000-1500^{\circ}\text{C}$. При таких температурах нагрев сетки вызывает потерю ее формоустойчивости за счет удлинения сеточной проволоки. Кроме того, в реальной конструкции, в которой используется сетка, она жестко закреплена с торцов (рис. 1б), что препятствует удлинению сетки по высоте, и она деформируется с изгибом, изменяя поперечный диаметр. Теплоотвод с сетки осуществляется за счет излучения ее проводников и теплопередачей за счет теплопроводности по проводникам сетки к выводам. В таких условиях пироуглеродные покрытия, нанесенные на сетку по традиционным технологиям газофазного осаждения, не выдерживали механических нагрузок и отслаивались.

Нанесение пироуглеродных покрытий по разработанной технологии осуществляется в вакуумной камере с вакуумно-дуговым испарителем. Место расположения сетки в вакуумной камере, напряжение, подаваемое на сетку, и ток вакуумно-дугового разряда выбирались из условия обеспечения температуры сеточного электрода в процессе нанесения покрытия в диапазоне $550-1300^{\circ}\text{C}$. Обработываемые изделия (сетки) устанавливают в вакуумной камере, которую откачивают до давления не выше 10^{-3} Торр (обычно $10^{-3}-10^{-6}$ Торр). В вакуумной камере зажигают вакуумно-дуговой разряд с графитового катода. Плотность плазмы или концентрация носителей зарядов (ионов и электронов) в плазме определяет температуру разогрева сеток. Нагрев сеток можно осуществлять подачей на них отрицательного напряжения смещения от дополнительного источника питания с напряжением от -300В до -1500В . При этом происходит не только разогрев сеток, но и очистка их поверхности от загрязнений за счет бомбардировки ее ускоренным потоком ионов, извлекаемых из плазмы вакуумно-дугового разряда. При таких напряжениях происходит процесс распыления поверхности сеточных электродов с удалением всех загрязнений. Это способствует созданию условий для обеспечения очень высокой адгезии покрытий. После окончания процесса очистки поверхности в вакуумную камеру напускают углеродосодержащий газ (ацетилен) до давления, обеспечивающего процесс пиролиза ацетилена на нагретой поверхности. Поддержания заданной температуры сеток в процессе осаждения пироуглерода осуществляют либо регулировкой отрицательного напряжения смещения на сетках, либо током вакуумно-дугового разряда с графитового катода.

Элементарные стадии процесса образования пироуглерода – образование зародышей на поверхности и их рост (рис. 2). В процессе роста атомы углерода из газовой фазы взаимодействуют с углеродом зародышей, образуя плотную массу. Этот процесс осуществляется через так называемый конус роста (рис. 2а), вершина которого расположена на подложке, а ось направлена перпендикулярно ее поверхности. Постепенно расширяясь, основания конусов заполняют всю поверхность подложки. В дальнейшем конусы превращаются в цилиндры (рис. 2б) столбчатой структуры. В результате формируется сплошная беспористая структура пироуглеродного покрытия (рис. 2в). Внутри таких кристаллитов слои углеродных атомов могут образовывать либо турбостратную, либо графитоподобную структуру в зависимости от температуры процесса.

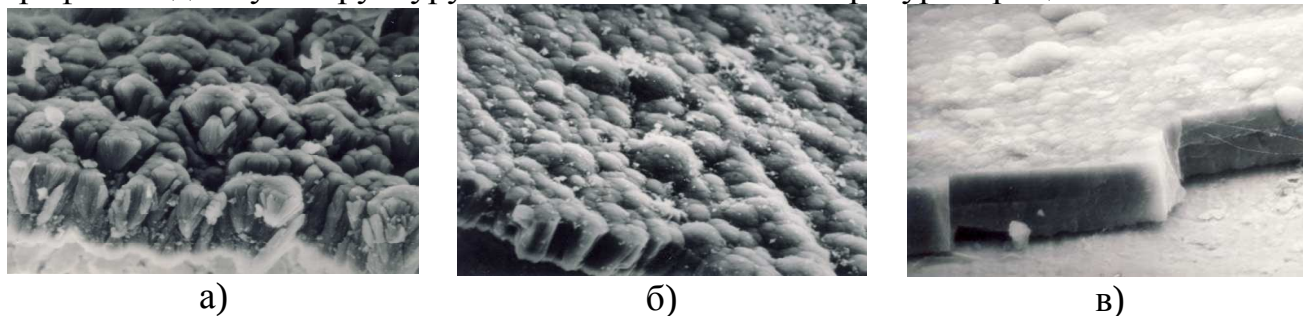


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры скола покрытия из пироуглерода на разных стадиях роста: а) конусообразная структура на начальной стадии роста пироуглеродного покрытия; б) столбчатая структура покрытия; в) сплошная структура покрытия при завершении процесса осаждения

Представленные выше структуры получены на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 600 FEG с системой микроанализа EDAX Trident XM 4, состоящей из энергодисперсионного спектрометра (EDS), спектрометра с волновой дисперсией (WDS) и системы анализа структуры и текстуры кристаллических материалов методом дифракции отраженных электронов (EBSD). Межслоевое расстояние, полученное из микродифракционных электронограмм, снятых у частиц, равно $d_{002}=0,342-0,344$ нм, что соответствует структуре пироуглерода, обнаруженного и на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX.

Экспериментальные исследования показали, что полученные структуры пироуглеродных покрытий и высокая адгезия покрытий обеспечивается при температуре подложек в диапазоне от 550°C до 1300°C . При этом скорость формирования покрытий находится на уровне 3 мкм/мин. Толщина покрытий, наносимых на сеточные цилиндры, составляла около 30 мкм. Измеренная плотность пироуглеродного материала, полученного в указанном выше диапазоне температур подложек, составляла $1,9-2,1\text{г/см}^3$. Изменение плотности пироуглерода определяется в основном упаковкой сформированных структур (рис. 2), при этом открытой пористости не наблюдалось.

Наиболее типичные значения коэффициента линейного термического расширения полученного по разработанной технологии пиролитического углерода находятся на уровне $8,5 \cdot 10^{-6} 1/\text{K}$ при температуре 773K. При этом коэффициенты линейного термического расширения в двух взаимно-перпендикулярных направлениях по отношению к плоскости осаждения

пироуглерода могут отличаться на порядок. Это приводит к возникновению в пироуглероде значительных внутренних термических напряжений. Тем не менее, проведенные натурные испытания цилиндрических сеток с нанесенными пироуглеродными покрытиями толщиной 28 мкм при различных температурах в диапазоне от 1000⁰С до 1500⁰С с выдержкой 1 час в вакууме показали, что не происходило отслоения покрытий, как на вольфрамовых, так и на молибденовых сетках. Этому способствует структура формируемых покрытий с конусообразным видом на начальной стадии формирования, так и очистка поверхности потоком ионов углерода вакуумно-дугового разряда, обеспечивающая создания “псевдодиффузионного” слоя углерода на границе раздела металл-пироуглерод, характерного для технологий вакуумно-дуговой обработки поверхности металлов.

Список литературы

1. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект пресс, 1997. – 718 с.
2. Пешнев А.С., Филимонов С.В., Баулин О.С., Следзь Н.Ю. Механизм образования пироуглерода в процессе пиролиза углеводородного сырья // Тонкие химические технологии. – 2017. – Т. 12, №4. – С. 36-42.
3. Кузнецов В.Г., Пониматкин В.П., Прокофьев А.В. Плазменно-стимулированное осаждение пироуглеродных покрытий на сетки мощных генераторных ламп // Вакуумная техника и технология. – 2010. – Т. 20, №4. – С. 259-262.

Сведения об авторе:

Кузнецов Вячеслав Геннадьевич – д.т.н., заведующий лабораторией, ИПМаш РАН, г. Санкт-Петербург.