

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНТЕЙНЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**В.М. Береснев, Г.П. Ковтун\***

*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)*

*ННЦ "Харьковский физико-технический институт"*

*Украина*

Поступила в редакцию 15.06.2004

В данной статье представлены экспериментальные результаты изучения стойкости тигельных материалов с покрытием TiN, полученных из потоков металлической плазмы к воздействию галлия. Показано, что покрытие TiN нанесенные на кварцевые, графитовые тигли оказывает защитное действие против высокотемпературного ( $1250^{\circ} \div 1300^{\circ} \text{C}$ ) воздействия галлия на кварц графит.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей повышения эффективности работы изделий, эксплуатирующихся в условиях высоких температур и агрессивных сред, является нанесение защитных покрытий на основе тугоплавких соединений.

Анализ литературных данных показал, что перспективным путем ее решения является создание на рабочих поверхностях покрытий на основе простых тугоплавких соединений (карбидов, нитридов) переходных металлов.

Перспективным технологическим методом нанесения покрытий, который обеспечивает высокую адгезию покрытия с подложкой, возможность создания многофункциональных покрытий является способ (КИБ). Этот метод и технология нанесения покрытий получила широкое распространение для повышения работоспособности режущего инструмента, узлов трения деталей машин [1].

Результаты исследований коррозионных свойств покрытий, полученных из потоков металлической плазмы (метод КИБ) [2, 3] свидетельствуют о возможности применения их для защиты рабочих поверхностей от коррозии, в связи с чем большой интерес представляет изучения применения этого метода для нанесения защитных покрытий на рабочие поверхности контейнерных материалов с целью получения высококачественных полупроводниковых материалов.

Целью настоящей работы являлось изучение стойкости кварцевых и графитовых тиглей с покрытием TiN полученных из потоков металлической плазмы к воздействию галлия.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты проводили на модернизированной установке ННВ6.6И4, оснащенной специ-

альной технологической оснасткой для закрепления тигельных материалов, а также экраном для подавления потока макрочастиц.

ВЧ напряжение от лампового генератора подавалось на подложку [4]. В экспериментах использовали кварцевые и графитовые с покрытием из вольфрама (толщина покрытия нанесенного газозаполненным методом составила 35 мкм) тигли размером: внутренний диаметр 16 мм, глубина 16мм, толщина стенок  $1,0 \div 1,5$  мм (в некоторых экспериментах использовали тигли с меньшими размерами – внутренним диаметром 9,0 мм, глубиной 9,0 мм). В методике, применявшейся в экспериментах, кварцевые и графитовые с покрытием W тигли закреплялся на специальном электроде, находящемся под ВЧ напряжением, поверхность которого повторяет внутреннюю поверхность тигля, в результате чего внутренняя поверхность тигля совпадает с эквипотенциальной поверхностью, что обеспечивается равномерное нанесение покрытия. Для получения покрытий на основе нитрида титана использовали катоды из титана марки ВТ-1-00 (ГОСТ 19807-83). В качестве реакционного газа был использован газообразный азот (ГОСТ 9294-83). Толщина покрытий составляла  $0,5 \div 6,0$  мкм.

Эксперименты проводились в вакуумной установке, которая заполнялась гелием марки В до давления 0,75 атм. Контроль температуры в печи осуществлялся вольфрамореновой термопарой ВР5/20 с применением потенциометра ПП-63. Испытываемые тигли с покрытием, заполнялись жидким галлием марки Ga 99.9999, выдерживались при температуре  $1250^{\circ} \div 1300^{\circ} \text{C}$  в течение 25 часов. После окончания процесса выдержки галлия в испытываемых тиглях осуществлялся анализ химического состава галлия на содержание в нем примесей кремния и титана, визуально оценивалось состояние поверхности тигля, прошедшего испытание.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Покрyтия, полученные при давлении  $3 \cdot 10^{-1}$  Па имеют однофазную структуру TiN (рис. 1) и состоят из фазы внедрения с периодом кристаллической решетки  $a = 0,4242$  нм

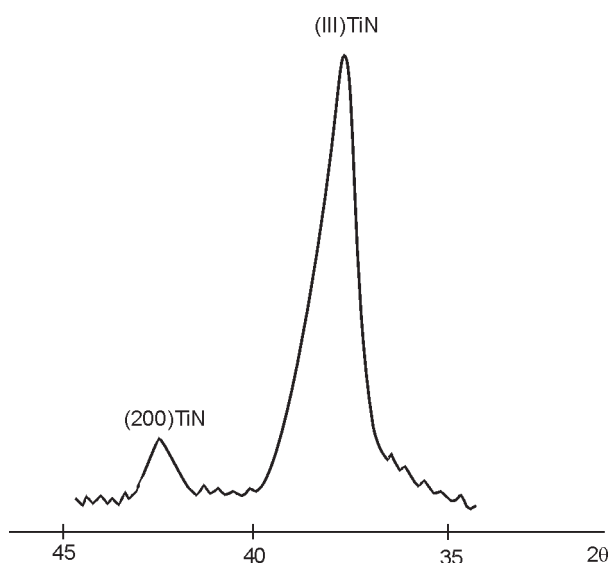


Рис. 1. Участок дифрактограммы покрытия TiN.

Анализ интенсивности дифракционных линий покрытий TiN свидетельствуют о наличии аксиальной текстуры. На рис. 2 представлена морфология поверхности оптическая микроскопия) покрытий полученных при давлении  $3 \cdot 10^{-1}$  Па.

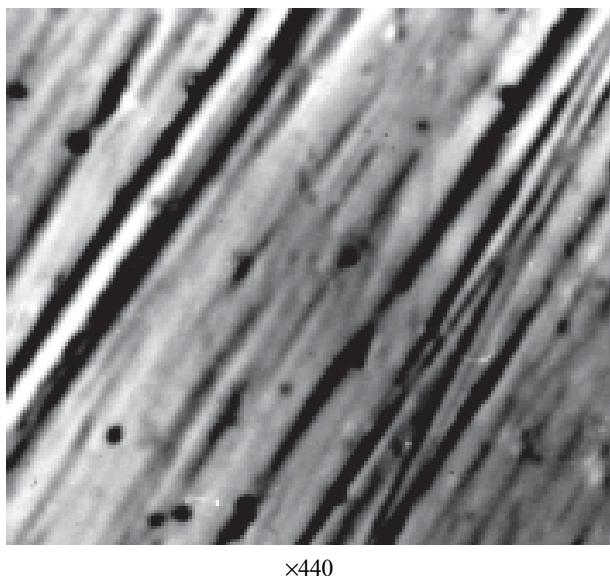


Рис. 2. Морфология поверхности покрытия TiN, нанесенных на кварц.

Визуальная оценка показала, что высокотемпературная обработка графитовых тиглей с покрытием из вольфрама (подслой) и нитрида титана не проводила к разрушению покрытий, что по-видимому связано с близостью коэффициента

термического расширения графита, вольфрама, нитрида титана [5, 6].

Галлий залитый в кварцевые и графитовые тигли с покрытием TiN при температуре 500°С имеет выпуклую поверхность, т.е. не смачивает покрытие на основе нитрида титана. Однако, после завершения процесса высокотемпературного прогрева галлия в кварцевых тиглях, галлий имеет вогнутую поверхность, т.е. смачивает покрытие TiN, что является признаком взаимодействия (рис. 2). Морфология поверхности покрытия TiN, нанесенных на кварц (x440) галлия с покрытием TiN (при использовании графитовых тиглей с двухслойным покрытием из W, TiN по завершении процесса вся поверхность тигля, включая и внешнюю была покрыта слоем галлия).

Результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Содержание примесей в галлии после высокотемпературной обработки в графитовых тиглях с двухслойным покрытием из вольфрама ( $\delta = 35$ мкм) и TiN ( $\delta = 1,0 \div 2,0$ мкм) вес. %

Примесь	Галлий		
	Исходный	После обработки в тигле	
		Без покрытия	С покрытием
C	0,001	0,0005	0,0008
Ti	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Таблица 2

Содержание примесей в галлии после высокотемпературной обработке в кварцевом тигле с покрытием TiN, вес.%

Примесь	Галлий			
	Исходный	Без покрытия	После обработки в тигле	
			С покрытием	
			Толщина покрытия, мкм	Содержание примеси
Si	< $3 \cdot 10^{-5}$	0,7	0,5	0,05 (1)
			3,0	0,007 (1)
			6,0	0,005 (1)
			1,0±2,0	0,5±1,0 (2)
Ti	<0,0001	<0,0001	0,5	0,001 (1)
			3,0	0,0001 (1)
			6,0	0,0001 (1)
			1,0±2,0	(3±7)·10 <sup>-3</sup> (2)

**Примечание:** в скобках отмечены режимы нанесения покрытий, 1– ВЧ напряжение; 2 – стандартная технология.

Анализ данных табл. 2 позволяют сделать вывод о том что, несмотря на разрушение покрытия TiN нанесенного на кварцевые тигли, оно оказывает защитное действие. Содержание кремния в галлии (кварцевые тигли с покрытием) было повышено по сравнению с исходным уровнем, тем не менее оно было на два порядка ниже, чем в галлии, обработанном в тигле без покрытия. (0,005 ÷ 0,007 вес.% по сравнению с 0,75 вес.% соответственно, при толщине 3,0 ÷ 6,0 мкм в режиме 1 нанесения покрытий). В случае, когда толщина покрытие имела толщину ~ 0,5 мкм, в галлии обнаруживалось заметное количество титана, когда при толщинах 3,0 ÷ 6,0 мкм титана в галлии не обнаруживалось, что указывает на химическую стойкость покрытий TiN.

Химический анализ галлия, прогретого в графитовых с покрытием TiN тиглях, не обнаружило присутствия в нем титана, что указывает на химическую стойкость нитрида титана к воздействию галлия.

Можно, также отметить, что покрытие TiN, нанесенное на кварцевые тигли с применением 2 – режима, визуально обнаруживает более сильное разрушение в результате высокотемпературной обработки, при этом в галлии, прошедшем обработку в таких тиглях, обнаруживался титан в количестве ~10<sup>-3</sup> вес.%, что указывает об эффективности применения ВЧ – напряжения для нанесения покрытий на кварцевые тигельные материалы.

## ВЫВОДЫ

1. Покрытия TiN обладают химической стойкостью к воздействию галлия при темпера-

туре 1250° ÷ 1300°С в течение 25 часов. Содержание титана в галлии после прогрева в кварцевых и графитовых тиглях с покрытием TiN не обнаружено (чувствительность определения примесей 0,0001 вес.%).

2. Покрытие из нитрида титана на кварцевых тиглях оказывают защитное действие против высокотемпературного воздействия галлия на кварц. Содержание кремния в галлии после 25 – часового прогрева на два ниже по сравнению сего содержанием в галлии после прогрева в кварцевых тиглях без покрытия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Береснев В.М., Толоч В.Т., Гриценко В.И. Покрытия на основе тугоплавких соединений, осаждаемых из потоков металлической плазмы вакуумной дуги //Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1, № 3-4.–С. 237-257.
2. Пятихин Л.И., Падалка В.Г., Купченко В.В. и др. Исследование коррозионных свойств вакуумно-плазменных нитридо-титановых покрытий на сплаве ВТ-8 // Защита металлов. – 1988. – Т. 24, № 8. – С. 995-998.
3. Аршавский В.И., Гончаров В.К., Комаров Ф.Ф. и др. Структура и коррозионные характеристики вакуумных титановых покрытий // Защита металлов. – 1986. – Т. 22, № 3. – С. 426-428.
4. Гриценко В.И., Береснев В.М., Швеиц О.М. Использование ВЧ разряда в методе вакуумно-дугового осаждения покрытий // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 37-39.
5. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1976. – 558с.
6. Крижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов. – Л.: Энергия, 1973. – 334с.

## ЗАСТОСУВАННЯ ПОКРИТІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ З'ЄДНАНЬ ДЛЯ ЗАХИСТУ КОНТЕЙНЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

В.М. Береснев, Г.П. Ковтун

У даній статті представлені експериментальні результати вивчення стійкості тигельних матеріалів з покриттям TiN, отриманих з потоків металевої плазми до впливу галію. Показано, що покриття TiN нанесені на кварцові, графітові тиглі оказує захисну дію проти високо-температурного (1250° ÷ 1300 °С) впливу галію на кварц графіт.

## APPLICATION COVERING OF BASE REFRACTORY JONINS TO DEFEND A CONTENER MATERIALS

V.M. Beresnev, G.P. Kovtun

The paper reports the results of experimental studies determination of crucible materials covering TiN, from flows of vacuum-arc metal cal plasma to influence gallium. Is shown that on a cover TiN to draw, quartz and graphite crucibles to turn out to defend action against high-temperature (1250 ÷ 1300 °C) to influence gallium on the quartz, graphite.