



АДГЕЗИЯ ТОЛСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ УГЛЕРОДА

Ю.А. Курапов, В.В. Борецкий

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Изучена макрокартина формирования толстых углеродных покрытий, полученных с помощью отраженного парового потока углерода при испарении его через жидкую ванну вольфрама. Установлено, что толстые углеродные пленки, полученные электронно-лучевым испарением углерода, в диапазоне температур конденсации 100...500 °С формируются в виде плоского углеродного материала, склонного к расслоению. Зафиксировано, что вследствие структурных особенностей формирования графитовых плоскостей при данных температурах, материал углеродной пленки склонен к сворачиванию в трубки в диапазоне температур 200...300 °С. Показано, что только тонкие углеродные пленки (0,3...0,8 мкм) имеют адгезию с полированной поверхностью различных подложек (стекло, кремний, нержавеющая сталь) в исследуемом интервале температур. С увеличением толщины (0,8...5,0 мкм) уровень внутренних напряжений в материале из-за склонности его к сворачиванию в трубки, превышает уровень адгезии пленки к поверхности подложки. Поэтому при температурах 100...300 °С пленка отслаивается и, осыпаясь, скручивается в трубки. Отмечено, что при температурах 300...450 °С пленка опять частично удерживается на поверхности подложки, что свидетельствует о снижении уровня внутренних напряжений, срывающих пленку. Библиогр. 7, табл. 1, ил. 4.

***Ключевые слова:** электронно-лучевое испарение; углерод; толстые углеродные пленки; расслоение; сворачивание в трубки; адгезия; уровень внутренних напряжений*

Открытие новых наноструктур углерода (фуллеренов и нанотрубок), обладающих широким спектром физико-химических свойств, положило начало исследованиям поверхностных структур углерода. Основными элементами таких структур является графитовый слой — поверхность, выложенная правильными шестиугольниками с атомами углерода, расположенными в вершинах.

Углеродные наноструктуры образуются в широком диапазоне условий, поэтому при их синтезе применяют различные методы и подходы. Наиболее широко распространен метод получения углеродных нанотрубок с использованием термического распыления графитового электрода в плазме дугового разряда [1]. Наряду с газоразрядным нагревом для этой цели эффективны и другие методы концентрации энергии, например импульсное излучение лазера [2]. Подобные структуры образуются также при электролизе [3]. Еще один эффективный способ получения углеродных наноструктур основан на использовании процесса термического распада ацетиленов при наличии катализаторов [4].

Наряду с постоянными поисками разнообразных областей и возможностей применения нанотрубок, продолжают изыскания новых, производительных методов получения подобных наноструктур и в этом отношении заслуживает внимания метод термического распыления графитового стержня электронным лучом [5]. В статьях [6, 7] представлены результаты исследований ряда закономерностей испарения и конденсации углерода в условиях прямого и отраженного паровых потоков при электронно-лучевом испарении его из ванны жидкого вольфрама, свидетельствующие о возможности создания мощных (0,5 кг/ч и более) паровых потоков углерода и конденсации его при заданных температурах на различных подложках.

Цель настоящей работы — изучение макрокартины формирования и адгезионных характеристик толстых углеродных покрытий, полученных электронно-лучевым испарением углерода.

Материалы и методика эксперимента. Макрокартину формирования толстых углеродных покрытий в диапазоне температур 100...500 °С изучали с помощью отраженного парового потока углерода при испарении его через жидкую

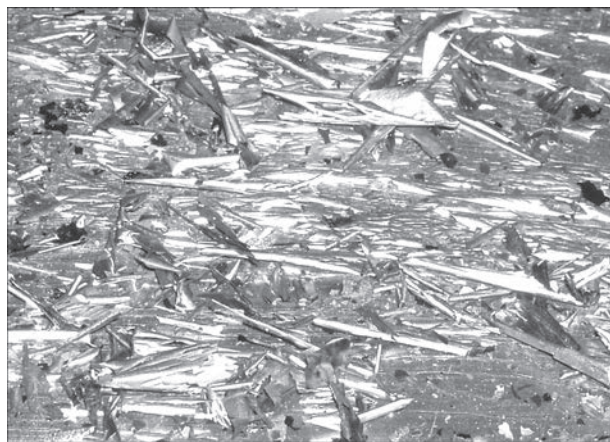


Рис. 1. Конденсат углерода, полученный на поддоне в диапазоне температур 100...250 °С (×2)

ванну вольфрама [7]. Отраженный паровой поток углерода направляли на поддон из листовой жести размером 500×500 мм. Температуру поверхности поддона на разном расстоянии от кристаллизатора определяли с помощью термопар, приваренных к поверхности поддона. Углеродные пленки конденсировали на тонкие покровные стекла (18×18 мм) и другие полированные материалы, расположенные вдоль градиентной подложки.

Результаты исследований. На рис. 1 представлен конденсат углерода, образовавшийся на поддоне при температурах 100...250 °С. Толстая углеродная пленка (5...15 мкм) в процессе формирования рвется на отдельные куски, которые сворачиваются в трубки длиной 10...30 и диаметром 1...3 мм.

С увеличением температуры поверхности поддона до 250...350 °С углеродная пленка рвется уже на более крупные куски (полосы), которые, в свою очередь, сворачиваются (смаываются) в трубки и многостенные рулоны длиной 20...50 и диаметром 5...10 мм (рис. 2).

В поперечном сечении углеродная пленка, полученная на тонком жестяном поддоне, слоится и



Рис. 2. Сворачивание углеродной пленки на поддоне в диапазоне температур 250...500 °С

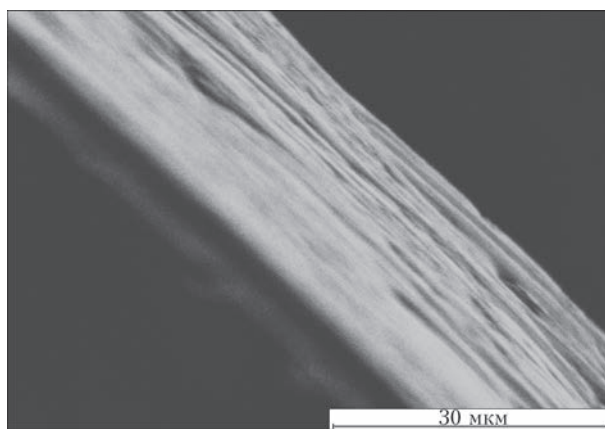


Рис. 3. Поперечное сечение углеродной пленки при температуре 300 °С

содержит несколько или множество микрослоев толщиной 0,5...5 мкм (рис. 3).

При напылении толстых углеродных пленок (5...15 мкм) на поддон уровень внутренних напряжений в материале превышает уровень адгезии пленки к поверхности подложки. Пленка в этом случае разрушается, сворачивается в трубки и осыпается с поверхности подложки, что затрудняет наблюдение за общей картиной формирования углеродной пленки. С целью изучения макрокартины формирования углеродного покрытия в зависимости от материала и температуры подложки провели серию экспериментов по осаждению пленок разных толщин на полированные подложки: покровное стекло, кремний, нержавеющая сталь, полиимидная пленка.

На рис. 4 приведены макроструктуры поверхности тонкой (0,5...1,0 мкм) углеродной пленки, осажденной на покровных стеклах при различных температурах подложки. При температурах 100...150 °С конденсируется черная, блестящая пленка (рис. 4, а), которая удерживается адгезионными силами на поверхности стекла. При добавлении внешней нагрузки (удар, падение стекла) углеродная пленка мгновенно срывается со стекла и скручивается в трубку (рис. 4, б). Склонность материала к скручиванию настолько велика, что в трубку сворачивается даже тонкая полиимидная пленка при напылении на нее углерода. С увеличением толщины пленка подрывается, вспучивается в центре подложки и удерживается только по периметру (рис. 4, в). Однако при освобождении краев она моментально рвется и скручивается.

При увеличении температуры подложки до 150...200 °С наблюдается самопроизвольный срыв углеродной пленки, когда она, начиная с отдельных ручейков, бегущих от одной стороны подложки к другой, срывается по всей поверхности с образованием макроструктуры «сжевившей-

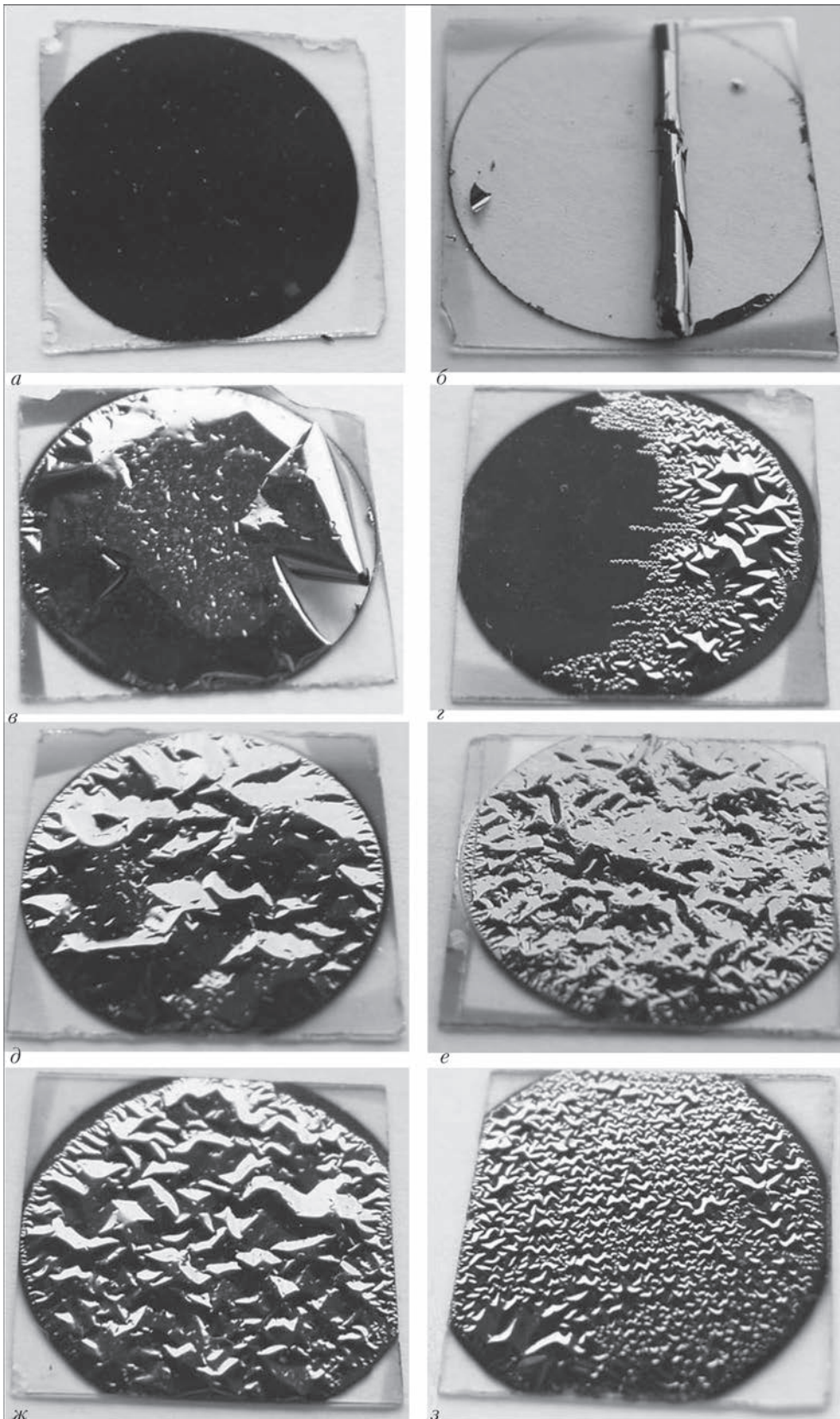


Рис. 4. Макрокартина формирования углеродной пленки на покровных стеклах при различных температурах подложки, °С: *a–в* — 100...150; *г, д* — 150...200; *е, ж* — 200...250; *з* — 250...300

ся» пленки (рис. 4, *г*). При данной температуре обычно формируется макроструктура поверхности «сжежившейся» пленки с крупным рисунком (рис. 4, *д*). С повышением температуры подложки

до 200...250 °С формируется пленка с некоторым средним рисунком «сжежившейся» поверхности (рис. 4, *е, ж*). И наконец, при температурах 250...300 °С, когда склонность материала к сво-



Результаты экспериментов по осаждению углеродных пленок разных толщин на полированные подложки в диапазоне температур 100...450 °С

№ эксперимента	Толщина пленки, мкм	Тип подложки	Температура подложки, °С						
			100...150	150...200	200...250	250...300	300...350	350...400	400...450
44	0,3...0,5	Стекло	+++	+++	+++	+++			
		Нержавеющая сталь	+++	+++	+++	+++			
45	0,3...0,5	Стекло	+++	+++	+++	+++			
		Кремний	+++	+++	+++	+++			
46	0,3...0,5	Стекло			+++	+++	+++	+++	+++
		Нержавеющая сталь			+++	+++	+++	+++	+++
78	0,3...0,5	Кремний	+++	+++	+++	+++			
77	0,5...0,8	Стекло	+++	+++	+++	+++	+++		
		Нержавеющая сталь	+++	+++	+++	+++	+++		
76	0,8...1,0	Стекло	+++	++	+				
		Нержавеющая сталь	+++	++	+				
49	1,0...1,5	Стекло		++	-	-	-		
		Нержавеющая сталь		++	-	-	+		
48	1,5...2,0	То же	+++	+++	+++	+			
		Полиимидная пленка	+++	+	-	-			
55	2,0...3,0	Стекло				-	-	++	+
41	3,0...3,5	То же	++	++	-	+	++	++	
		Нержавеющая сталь	++	++	-	-	++	-	
43	3,5...4,0	Молибден	++	++			+		
		Стекло	++	++		-	-		
		Кремний	++		-		+	+	
42	4,0...5,0	Стекло	++	+	-	-			
		Нержавеющая сталь	++	+	-	-			

Примечание: +++ — пленка имеет адгезию с поверхностью подложки; ++ — пленка вспучилась крупным рисунком и держится по краям; + — пленка вспучилась мелким рисунком и держится по всей поверхности; — — пленка отслоилась, осыпалась и скрутилась в трубки.

рачиванию снижается, формируется пленка с мелким рисунком «сжежившейся» поверхности (рис. 4, з).

Анализ экспериментальных данных (таблица) свидетельствует о том, что тонкие углеродные пленки (0,3...0,8 мкм) имеют адгезию с полированной поверхностью различных подложек (стекло, кремний, нержавеющая сталь) в исследуемом интервале температур. С увеличением толщины пленки (0,8...5,0 мкм) уровень внутренних напряжений превышает уровень адгезии пленки к поверхности подложки. Поэтому при температурах 100...200 °С пленка вспучивается крупным или мелким рисунком, либо отслаивается в середине подложки и держится только по краям. В диапазоне 200...300 °С она уже не удерживается на поверхности подложки, отслаивается и, осыпаясь, скручивается в трубки. При температурах

300...450 °С пленка опять частично удерживается на поверхности подложки, что свидетельствует о снижении уровня внутренних напряжений, срывающих пленку. Полученные данные подтверждают, что максимальное скручивание материала углеродной пленки происходит при температуре 250 °С.

Таким образом, толстые пленки, полученные электронно-лучевым испарением углерода, в диапазоне температур конденсации 100...500 °С формируются в виде плоского углеродного материала, склонного к расслоению. Одновременно материал углеродной пленки, вследствие структурных особенностей формирования графитовых плоскостей при данных температурах, наиболее склонен к сворачиванию в трубки в диапазоне 200...300 °С. Только тонкие углеродные пленки (0,3...0,8 мкм) имеют адгезию с полированной по-



верхностью различных подложек в исследуемом интервале температур. С увеличением толщины пленки (0,8...5,0 мкм) уровень внутренних напряжений в материале пленки, ввиду склонности его к сворачиванию в трубки, превышает уровень адгезии пленки к поверхности подложки. Поэтому при температурах 100...300 °С пленка отслаивается и, осыпаясь, скручивается. При температурах 300...450 °С пленка опять частично удерживается на поверхности подложки, что свидетельствует о снижении уровня внутренних напряжений, срывающих ее.

1. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. — 2000. — 69, № 1. — С. 41–59.

2. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Там же. — 1997. — 167, № 9. — С. 945–972.
3. Condensed-phase nanotubes / W.K. Hsu, J.P. Hare, M. Terrones et al. // Nature. — 2002. — 377. — P. 687.
4. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure/ M. Jose-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban // Appl. Phys.Lett. — 1993. — 62. — P. 657.
5. Чуйков Ю.Б., Мовчан Б.А., Гречанюк Н.И. Некоторые закономерности электронно-лучевого испарения углерода через расплавленную вольфрамовую ванну // Спец. электротехнология. — Вып. 63. — С. 43–48.
6. Мовчан Б.О., Курапов Ю.А., Крушинская Л.А. Исследование некоторых закономерностей электронно-лучевого испарения и конденсации углерода // Пробл. спец. электротехнологии. — 2007. — № 1. — С. 8–10.
7. Курапов Ю.А., Мовчан Б.О. Электронно-лучевой метод испарения графита и получение конденсатов свободных от примесей вольфрама // Там же. — 2007. — № 3. — С. 17–19.

Studied was a macropattern of formation of thick carbon coatings, produced by means of the reflected vapor flow of carbon during its evaporation through a molten pool of tungsten. It was found that thick carbon films, produced by the beam evaporation of carbon in the range of condensation temperatures of 100...500 °C are formed in the form of flat carbon material, tended to delamination. It was observed that due to structural features of formation of graphite planes at the given temperatures, the material of the carbon film is tended to rolling into tubes in the range of temperatures of 200...500 °C. It was shown that only thin carbon films (0,3...0,8 μm) have an adhesion with a polished surface of different substrates (glass, silicon, stainless steel) in the investigated range of temperatures. With increase in thickness (0,8...5,0 μm) the level of inner stresses in the material exceeds the level of adhesion of film to the substrate surface due to its tendency to rolling into tubes. Therefore, at temperatures of 100...300 °C the film is separated and, peeled off, rolling into tubes. It was noted that at temperatures of 300...450 °C the film is again partially retained at the substrate surface that is proved by decrease in level of inner stresses, tearing off the film. Ref. 7, Table 1, Figures 4.

Key words: electron beam evaporation; carbon; thick carbon films; delamination; rolling into tubes; adhesion, level of inner stresses

Поступила 28.07.2015

Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин: Збірник наукових статей. — Київ: Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, 2015. — 816 с. (електронне видання <http://patonpublishinghouse.com/rus/compilations#winresurs2015>).

До збірника ввійшли статті, які підготовлені за результатами цільової комплексної програми НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин», отриманими впродовж 2013–2015 рр., до реалізації якої було залучені інститути НАН України. Мета програми — розробка методологічних основ прогнозування залишкового ресурсу конструкцій, створення методів, технічних засобів і технологій для оцінки технічного стану та подовження термінів експлуатації техногенно та екологічно небезпечних об'єктів.

Для наукових співробітників, інженерів, студентів старших курсів, зайнятих розробкою та експлуатацією конструкцій, споруд та машин.

Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин

