

А. И. Габ*

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ КАРБИДА МОЛИБДЕНА, НАНЕСЕННЫЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

Для получения гальванических покрытий карбида молибдена на полупроводниковых и диэлектрических материалах (алмаз, кубический нитрид бора, карбиды кремния и бора) высокотемпературным электрохимическим синтезом из солевых расплавов подобраны два состава электролитов: $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—MoO}_3\text{—Li}_2\text{CO}_3$ и $\text{KCl—NaCl—Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3$. Определены оптимальные условия электролиза (температура, катодная плотность тока, продолжительность процесса) для нанесения качественных сплошных покрытий. Оценены эксплуатационные свойства порошков с карбидными покрытиями.

Ключевые слова: гальваническое покрытие, карбид молибдена, полупроводник, диэлектрик, ионный расплав, алмаз, нитрид бора.

Введение

Природные и синтетические алмазы, кубический нитрид бора являются высокоомными диэлектриками (ВД), то есть практически не проводят электрический ток. Согласно справочным данным, удельное сопротивление большинства кристаллов природного алмаза в интервале температур 973—1173 К составляет $10^{10}\text{—}10^{14}$ [1], а кубического нитрида бора — $10^8\text{—}10^{13}$ Ом·см [2]. Поэтому использование указанных диэлектриков в качестве катодного материала при обычных условиях в водных растворах невозможно. Карбиды кремния и бора принадлежат к классу полупроводников (ПП). Их удельное сопротивление составляет $10^1\text{—}10^3$ и $10^4\text{—}10^1$ Ом·см соответственно [2]. Данные о гальванической обработке ВД и ПП в ионных расплавах в литературе отсутствуют.

Нами установлено, что кристаллы ВД при контакте с ионными расплавами определенного состава приобретают свойство проводить электрический ток [3], а кристаллы ПП — свойство изменять свой потенциал в зависимости от состава расплава [4]. Это объясняется концепцией возникновения электрохимического потенциала и поверхностной проводимости в результате окислительно-восстановительных процессов, происходящих на границе раздела ВД (ПП)—расплав [5]. В этом случае при пропускании электрического тока через зерна ВД и ПП на их поверхности возможно протекание электрохимических реакций осаждения индивидуальных элементов и высокотемпературного электро-

* А. И. Габ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии химико-технологического факультета Национального технического университета Украины “Киевский политехнический институт”, доцент кафедры химии и новейших химических технологий Инженерно-технологического института открытого международного университета развития человека “Украина”, г. Киев.

химического синтеза. Использование ионных расплавов в качестве электролита позволяет осуществить высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) соединений, не осаждаемых из водных растворов (например, карбида молибдена Mo_2C).

Осаждение карбида молибдена на поверхности зерен алмазов, нитрида бора, карбидов кремния и бора является эффективным средством повышения их работоспособности. Благодаря металлизации существенно улучшаются эксплуатационные параметры инструмента и, как следствие, значительно снижается удельный расход ВД и ПП [6].

Цель настоящей работы — разработка условий осуществления ВЭС на поверхности ВД и ПП в ионных расплавах.

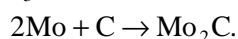
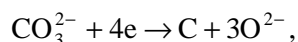
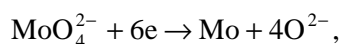
Методика и объекты экспериментов

В работе использовали алмазные шлифпорошки марок АС32, АСК с размером зерен 500/400 и 125/100 мкм соответственно, широко применяемые для изготовления алмазно-абразивного инструмента, порошки карбидов кремния и бора с размером зерен 400/320 и 160/125 мкм соответственно.

При осуществлении ВЭС карбида молибдена на поверхности зерен диэлектриков и полупроводников последние помещали в никелевый контейнер. Токоподводом к контейнеру являлась никелевая проволока. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил графитовый тигель (графит марки МПГ-7). Исследования проводили в расплавах, приготовленных из реактивов квалификации “химически чистый” и “чистый для анализа”. Отделение металлизированных зерен от остатков электролита осуществляли кипячением в дистиллированной воде. До и после каждого эксперимента контролировали массу, внешний вид порошков, проводили рентгенофазовый анализ поверхности исследуемого материала на установке ДРОН-4,0.

Результаты и их обсуждение

Электрохимическая металлизация заключалась в том, что зерна ВД и ПП выдерживали в расплавах (% (мол.)) Na_2WO_4 — 5MoO_3 — $10\text{Li}_2\text{CO}_3$ или KCl — NaCl (1 : 1)— $5\text{Na}_2\text{MoO}_4$ — $7,5\text{Na}_2\text{CO}_3$ при температурах 1073—1173 К и катодных плотностях тока 10—100 $\text{A}\cdot\text{м}^2$. В таких условиях поверхность ВД и ПП становится электропроводной и выступает в роли активной подложки для ВЭС карбида молибдена. Процесс получения покрытия Mo_2C состоит в соосаждении молибдена и углерода при одновременном восстановлении молибдат- и карбонат-ионов, присутствующих в расплавах и имеющих близкие потенциалы разряда, и последующем взаимодействии элементов с формированием продукта в виде сплошного осадка:



При температурах ниже 1073 К металлизация не происходит, поскольку образуются порошкообразные осадки. Катодную плотность тока рассчитывали по площади зерен ВД и ПП. Степень металлизации определяли как разницу в массе исходных и металлизированных зерен. Качество карбид-молибденовых покрытий оценивали по их внешнему виду и физико-механическим свойствам [7]. Внешне покрытие представляло собой светло-серый мелкокристаллический сплошной осадок. На сколах отчетливо видна его сплошность. На рентгенограммах поверхностного слоя зерен с покрытиями присутствовали интенсивные линии карбида молибдена. Скорость нанесения покрытий Mo_2C на зерна алмазов существенно зависит как от температуры электролиза, так и от катодной плотности тока (рис. 1). С ростом этих параметров при одинаковой продолжительности процесса скорость осаждения покрытий увеличивается. Испытания алмазов АСК 125/100 проводили на установке “Торнадо” Львовского полиграфического института. Коэффициент разрушающей нагрузки P определяли как соотношение разрушающих нагрузок металлизированных и исходных зерен $P_{\text{мет}}/P_{\text{исх}}$. Покрытия из карбида молибдена, осажденные в определенных технологических условиях, позволяют повысить разрушающую нагрузку алмазов по сравнению с исходными в 1,3—1,9 раза в зависимости от режима электролиза.

Испытания алмазов АС-32 500/400 проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 9206-80 на разрывной машине установки ИМАШ-20-75, оборудованной микроскопом УВТ и реверсом для получения сжимающего

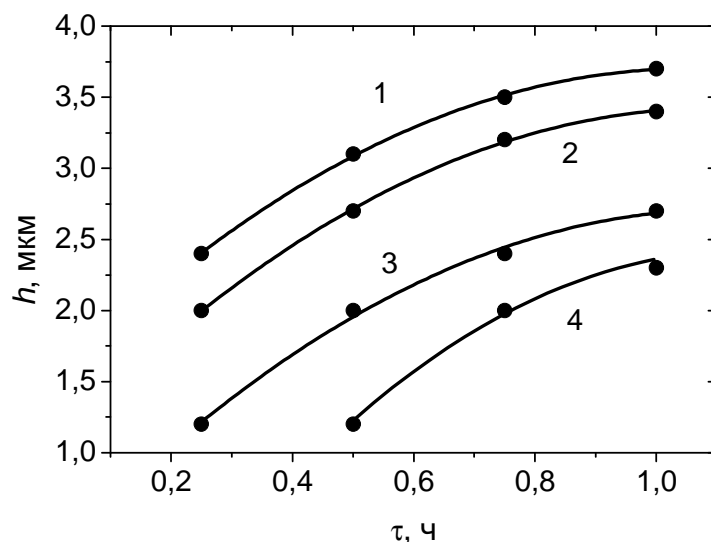


Рис. 1. Зависимость толщины h покрытия Mo_2C на синтетических алмазах от продолжительности τ процесса осаждения. T , К: 1, 2 — 1173; 3, 4 — 1123; i_k , $\text{A}\cdot\text{м}^{-2}$: 1, 3 — 200; 2, 4 — 100

Fig. 1. Dependence of Mo_2C coating thickness h at synthetic diamond surface on deposition process duration τ . T , К: 1, 2 — 1173; 3, 4 — 1123; i_k , $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$: 1, 3 — 200; 2, 4 — 100

усилия. Раздавливание зерен происходило между шлифованными пластинами поликристаллического алмаза АСПК. В результате нанесения покрытий карбида молибдена на алмазы АС-32 500/400 мкм разрушающая нагрузка повышается в 1,1—1,3 раза. При этом она возрастает с увеличением массы или толщины покрытия.

Опытные партии инструмента из алмазов с высокотемпературными гальванопокрытиями из карбида молибдена испытывали при грубом шлифовании оптического стекла. Работоспособность инструмента возросла в 1,5—2,0 раза. В целом аналогичные результаты получены и при осаждении покрытий карбида молибдена на зерна кубического нитрида бора.

Покрyтия Mo_2C наносили на зерна карбида кремния зернистости 400/320 мкм и зерна карбида бора 160/125 мкм при температуре 1173 К и катодных плотностях тока 50—200 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ в течение 15—90 мин. Установлено, что степень металлизации существенно зависит от катодной плотности тока и продолжительности электролиза: с ростом этих параметров скорость осаждения увеличивается (рис. 2).

Испытания зерен карбидов кремния и бора на разрушение проводили в соответствии с ГОСТ 9206-81 на установке ДА-2. Капиллярность, характеризующую смачиваемость абразивных материалов, определяли по высоте подъема уровня воды в стеклянных трубках, заполненных исходными и металлизированными зернами [8]. В результате нанесения карбида молибдена коэффициент разрушающей нагрузки зерен карбидов кремния и бора составил 1,5—2,5; капиллярность зерен карбида кремния увеличивалась в 3,4—4,0, а карбида бора — в 2,3—2,5 раза.

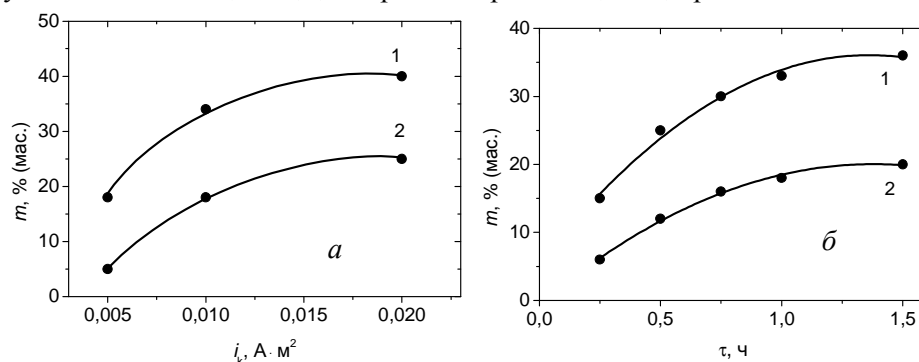


Рис. 2. Зависимость степени металлизации m карбидом молибдена зерен карбидов кремния (1, 3) и бора (2, 4) от плотности тока i ($\tau = 1$ ч) (а) и продолжительности электролиза τ ($i_k = 100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) (б)

Fig. 2. Dependence of metallization degree m of silicon (1, 3) and boron (2, 4) carbides grains by molybdenum carbide on current density i ($\tau = 1$ h) (a) and electrolysis duration τ ($i_k = 100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) (b)

Выводы

Нанесение гальванических покрытий карбида молибдена на зерна диэлектриков и полупроводников способствует повышению их разрушающей нагрузки и смачиваемости, что в конечном итоге увеличивает работоспособность абразивного инструмента, изготовленного с исполь-

зованим полупроводникових і діелектричних матеріалів, покритих карбідом молибдена.

РЕЗЮМЕ. Для отримання гальванічних покриттів карбіду молибдену на напівпровідникових і діелектричних матеріалах (алмаз, кубічний нітрид бору, карбіди кремнію і бору) високотемпературним електрохімічним синтезом з сольових розплавів підбрано два склади електролітів: $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—MoO}_3\text{—Li}_2\text{CO}_3$ і $\text{KCl—NaCl—Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3$. Визначено оптимальні умови електролізу (температура, катодна густина струму, тривалість процесу) для нанесення суцільних якісних покриттів. Оцінено експлуатаційні властивості порошків з карбідними покриттями.

Ключові слова: гальванічне покриття, карбід молибдену, напівпровідник, діелектрик, іонний розплав, алмаз, нітрид бору.

1. *Физические свойства алмаза: (Справ.)* / Под ред. Н. В. Новикова. — К.: Наук. думка, 1987. — 188 с.
2. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: (Справ.)* / Под ред. Т. Я. Косолапова. — М.: Металлургия, 1986. — 928 с.
3. Кушхов Х. Б., Шаповал В. И., Барбошкин А. Н. О возникновении проводимости в кристаллах алмазов при их контакте с расплавами // Докл. АН СССР. — 1990. — **312**, № 6. — С. 1405—1408.
4. Novoselova I. A., Malyshev V. V., Shapoval V. I. Electrosurface properties of dielectrics in molten salts // Third Internat. Symp. on Electrochem. Impedance Spectroscopy. — Isermonde, Belgium, 1995. — P. 190.
5. Shapoval V. I., Novoselova I. A., Malyshev V. V., Kushkhov H. B. Electrochemical behaviour of diamonds in ionic melts // Electrochim. Acta. — 1995. — **40**, No. 8. — P. 1031—1035.
6. Найдич Ю. В., Лавриненко И. А., Волк Г. П. Сверхтвердые материалы. Синтез, свойства и применение // Физико-химические основы и методы нанесения металлических покрытий на алмазы и создание на их основе инструментов с повышенными эксплуатационными свойствами. — К.: Наук. думка, 1983. — С. 122—127.
7. *Прикладная электрохимия* / Под ред. Н. Т. Кудрявцева. — М.: Химия, 1975. — 552 с.
8. Якубовский Е. С., Эйдельштейн Ф. И., Ломова А. А. О методах обработки поверхности абразивных материалов // Абразивы. — 1976. — № 2. — С. 9—14.

Поступила 11.10.09

Gab A. I.

Galvanic molybdenum carbide coatings onto semiconductor and dielectric materials from ionic melts

For obtaining of galvanic molybdenum carbide coatings at surface of semiconductor and dielectric materials (diamond, cubic boron nitride, silicon and boron carbides) from molten salt by high temperature electrochemical synthesis, two compositions of electrolytes were chosen: $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—MoO}_3\text{—Li}_2\text{CO}_3$ and $\text{KCl—NaCl—Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3$. Optimal electrolysis conditions (temperature, cathode current density, duration of process) were determined for continuous high-quality coatings deposition. Operation characteristics of powders with carbide coatings were estimated.

Keywords: galvanic coating, molybdenum carbide, semiconductor, dielectric, ionic melt, diamond, boron nitride.