

# Получение наноструктурированных материалов и покрытий на высокочастотном индукционном плазмотроне

Г. Н. Залогин, М. И. Зими́на, А. В. Краси́льников, Н. Ф. Рудин, Д. Д. Титов

ФГУП "Центральный научно-исследовательский институт машиностроения"  
141070 г. Королев, Моск. обл., Россия

---

Представлено описание высокочастотного индуктивного плазмотрона мощностью 1 МВт и методик проведения экспериментов: получения углеродных нанотрубок, наноструктурированных покрытий вольфрамом, молибденом, титаном, никелем, медью, кремнием, диоксидом титана, нитридом титана, дисилицидом молибдена и вольфрама. Полученные покрытия охарактеризованы с использованием рентгено-фазового анализа (РФА), атомносиловой микроскопии и рамановской спектроскопии.

**Ключевые слова:** плазма-химический способ производства наноструктурированных материалов и покрытий, углеродные нанотрубки, анализ наноструктурированных материалов, высокочастотный индукционный плазмотрон.

The induction high frequency plasmotron descriptions of 1 MW power and experimental methods were presented. The experimental methods include: formation of carbon nanotubes, and nanostructured films of wolfram, molybdenum, titan, nickel, copper, silicon, titan dioxide, titan nitride, molybdenum and wolfram silicides. Obtained films were investigated using X-ray phase analysis, atomic force microscopy and Raman spectroscopy.

**Key words:** plasma-chemical way, nanomaterials and nanosized films formation, carbon nanotubes, nanostructured materials analysis, high frequency plasmotron.

---

Одним из наиболее перспективных направлений для реализации прорывных технологий в ракетно-космической технике, является использование наноструктурированных материалов. Возможными применениями наноматериалов и покрытий, содержащих такие материалы, в ракетно-космической технике являются:

- уменьшение веса бортовой аппаратуры и снижение энергозатрат за счет использования элементной базы на основе углеродных наноматериалов в микроэлектронике;
- повышение эффективности солнечных батарей за счет усовершенствования процессов получения и нанесения кремния при их производстве;
- расширение пределов регулирования скорости горения твердого топлива и снижение потери удельного импульса в камере сгорания ракетного двигателя за счет применения добавок в топлива нанодисперсных металлических горючих (алюминия, магния, бора, их сплавов и модификаций);
- увеличение прочностных характеристик конструкционных материалов путем добавления углеродных нанотрубок;
- усовершенствование системы жизнеобеспечения пилотируемых космических аппаратов (КА) путем разработки фильтров для очистки жидкостей с использованием наночастиц диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ );
- увеличение сроков нормального функционирования узлов трения, имеющих на КА (например, в устройствах раскрытия солнечных батарей), за счет добавок наноматериалов в смазки или нанесения покрытий (включая алмазоподобные) на узлы сухого трения;
- повышение жаропрочности и термостойкости конструкционных материалов за счет нанесения на их поверхность более термостойких материалов (таких как карбиды  $\text{WC}$ ,  $\text{NiC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{SiC}$ , нитриды  $\text{VN}$  или металлоуглеродные композиты и твердые сплавы  $\text{Cu} - \text{C}$ ,  $\text{Ni} - \text{C}$ ,  $\text{WC} - \text{CoC}$  и др.);
- изменение отражающих и поглощающих характеристик космических аппаратов в УФ, ИК и радиолокационном диапазонах длин волн путем нанесения многофункциональных покрытий из наноматериалов.

Развитие технологий, использующих наноматериалы, сдерживается из-за отсутствия возможности их получения в достаточных количествах. Хорошо зарекомендовавшие себя в лабораторных исследованиях способы получения углеродных наноструктур (фуллеренов, нанотруб и др.), основанные на использовании электрической дуги и лазерного испарения, имеют целый ряд недостатков и не поддаются масштабированию по производительности процесса. Низкотемпературный способ получения углеродных нанотруб (УНТ) — метод химического осаждения из пара, основанный на разложении углеводородов (например, ацетилена) на катализаторах (Ni, Co и др.), требует тщательного изготовления подложек с наноструктурированным катализатором.

В последнее время наряду с наиболее отработанными высокотемпературными способами получения углеродных наноструктур (фуллеренов, нанотрубок и др.), основанными на сублимации углеродных материалов (графита) электродуговым методом и методом лазерного испарения, начали развиваться плазмохимические способы [1 – 5]. Они основаны на сублимации частиц углерода или другого материала в потоке плазмы инертных газов с последующей конденсацией паров на охлаждаемом сажеуловителе. Этот же способ может быть успешно реализован для получения нанопорошков различных металлов, а также их оксидов, нитридов, карбидов и т.д. и нанесения покрытий различного назначения. Поток плазмы, генерируемый в ВЧ-плазмотроне, в силу конструктивных особенностей установки (отсутствия электродов) не содержит примесей металла электродов, характерных для электродуговых плазмотронов, и поэтому их применение дает возможность получения особо чистых продуктов.

Преимуществами установок такого типа для получения наночастиц и нанесения покрытий, по сравнению с другими способами являются:

- отсутствие ограничений по вкладываемой мощности и связанное с этим существенное увеличение производительности (до 10 и более кг/ч);
- практически неограниченное время работы, связанное с отсутствием необходимости регулярной замены электродов, что позволяет организовать непрерывное производство;
- возможность работы с исходными химическими веществами в различных агрегатных состояниях (порошки, газы, жидкости);
- простота подготовки смесей исходных материалов с катализаторами;
- высокая стабильность получаемых плазменных струй;
- прохождение процесса формирования наноструктур на значительном удалении от зоны воздействия высокочастотного электромагнитного поля и излучения разряда;
- возможность исследований влияния на формирование наноматериалов и покрытий электрических и магнитных полей;
- возможность дистанционной диагностики основных параметров, определяющих процесс формирования наноматериалов, в частности спектральные измерения состава и температуры газа и фуллереносодержащей смеси (через окна, имеющиеся в рабочей части установки);
- возможности оптимизации процесса за счет независимого регулирования давления, энерговклада, соотношений расходов плазмообразующего газа, углеродосодержащего вещества и катализатора;
- квазиодномерность течения смеси газа и паров углерода (течение в канале или осесимметричной струе) в отличие от веерной струи в электродуговой установке дает возможность формирования потока, используя различные дополнительные устройства — сопла и теплообменники для формирования областей с оптимальной температурой и изменение геометрических параметров (расстояние от индуктора до сажеуловителя).

Кроме того, физические и газодинамические особенности течения газа в таких установках и отдельных ее элементах (разрядной камере, струе и в пограничном слое около моделей) достаточно хорошо изучены [6], что позволяет проводить расчетно-теоретические исследования по оптимизации процесса получения углеродных наноструктур.

Наиболее распространенная конструкция ВЧ-плазмотрона представляет собой цилиндрическую трубу (разрядную камеру) с проницаемыми для высокочастотного электромагнитного поля стенками (как правило, из кварцевого стекла), помещенную в индуктор, соединенный с ВЧ-генератором. С одной стороны разрядная камера закрыта и снабжена газоформователем, через который подается рабочий газ, истекающий после прохождения зоны разряда в рабочую часть установки, и оптическим стеклом для наблюдения за испытуемой моделью через зону разряда (имеется возможность контроля модели через окна в рабочей части). Конструкция газоформователя позволяет осуществлять надежную стабилизацию высокочастотного разряда, управлять плазменной струей и, в некоторой степени,

защищать стенки разрядной камеры от перегрева при их контакте с плазмой, обеспечивая тем самым чистоту потока и высокий ресурс разрядной камеры.

Химическая чистота воздушной плазмы подтверждена специальными спектроскопическими измерениями. Полученная расчетным путем по методике [7] температура газа в разрядной камере превышает 10000 К и несколько снижается в рабочей камере.

Эксперименты по получению углеродных нанотрубок (рис. 1) плазмохимическим способом на установке с мегаваттным ВЧ-плазмотроном, описанной в [2, 8], показали положительные результаты. На рис. 2 представлена Рамановская спектрограмма углеродных нанотрубок.

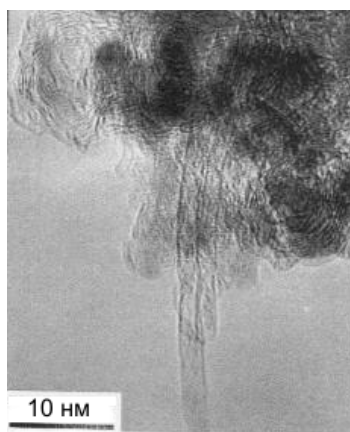


Рис. 1. Микрофотография углеродных нанотрубок.

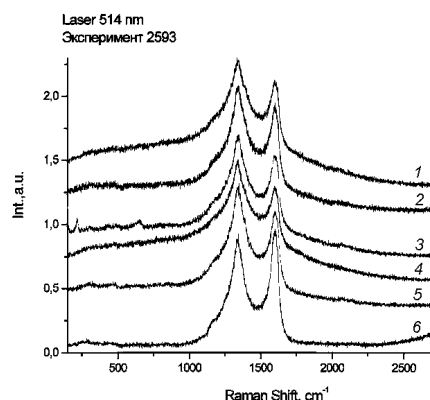


Рис. 2. Рамановская спектрограмма углеродных нанотрубок. 1 — Al, 2 — Cu, 3 — Cu с поддоном, 4 — нержавеющая сталь, 5 — сталь, 6 — углеродный материал.

При использовании в качестве исходных химических веществ порошков, для возможно более полного фазового превращения – сублимации углеродных частиц или плавления и испарения металлов необходимо правильно выбрать режим работы установки, дисперсность порошка и оптимизировать способ подачи частиц в плазменный поток. Кроме того, выход конечного продукта (фуллеренов или УНТ), как показывают исследования, проведенные применительно к электродуговому способу получения углеродных наночастиц, может зависеть от состава плазмообразующего газа и параметров плазменной струи (температуры, скорости, давления и т.д.). Поэтому параллельно с экспериментальными исследованиями теоретически рассмотрена задача о сублимации частиц углерода и некоторых металлов (титана, цинка, вольфрама) различных размеров при их движении в плазменном потоке нейтрального (инертного) газа. Цель проведенных исследований — определение оптимальных условий работы установки — температуры, которая определяется энергозатратами, давления газа, соотношения расходов плазмообразующего газа и углеродосодержащего вещества, состава газа и геометрических размеров (расстояния от места подачи порошка в плазменный поток до сажеуловителя), при которых частицы углерода (или металла) за время прохождения ими рабочей камеры ВЧ-плазмотрона полностью сублимируют в потоке плазмы.

Проведенные исследования процесса испарения порошков различных материалов в потоке плазмы, генерируемом в ВЧ-плазмотроне, показали, что:

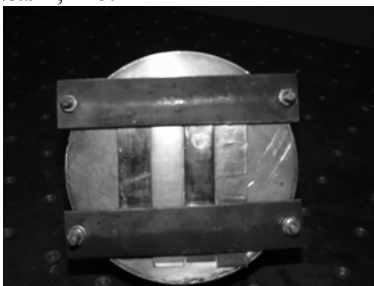


Рис. 3. Подложки из фольги на медной болванке.

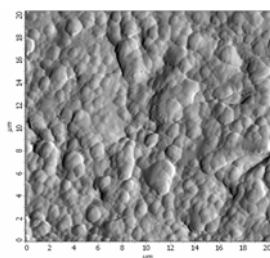


Рис. 4. Покрытие из кремния на алюминии.

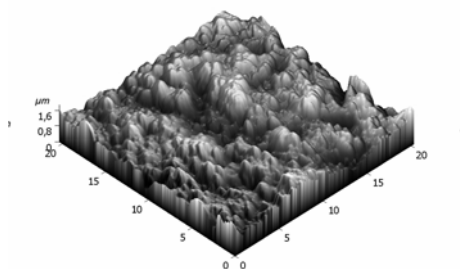


Рис. 5. Трехмерное изображение покрытия из кремния.

— плотность мощности (удельный тепловой поток), подводимая к частицам порошка в плазменном потоке может составлять до  $20 \text{ МВт/м}^2$  и более, что существенно превышает значения получаемые в магнетронах и позволяет испарять частицы углерода, а также самые тугоплавкие металлы, сплавы, керамики и т.д.;

— эффективность процесса испарения твердых частиц растет с увеличением энергозатрат (температуры плазмы), давления газа, при использовании плазмообразующих газов с меньшей молекулярной массой и уменьшением размеров частиц порошка.

Наряду с получением углеродных нанотрубок были проведены исследования по нанесению на различные подложки вольфрама, молибдена, титана, никеля, меди, кремния, диоксида титана, нитрида титана.

Для исследования адгезии покрытий в одном эксперименте их наносили на подложки из различных материалов одновременно. На рис. 3 показано нанесение кремния на 4 подложки, изготовленных из алюминиевой и медной фольги различной толщины.

На рис. 4 показана микрофотография покрытия из кремния на алюминии, а на рис. 5 его трехмерное изображение.

При отработке технологии получения наноструктурированных материалов и покрытий важным является возможность дистанционной диагностики основных параметров, определяющих процесс формирования наноматериалов, в частности, спектральные измерения состава и температуры газа и температуры подложки.

Для демонстрации возможности такой дистанционной диагностики были проведены эксперименты при исследовании роста алмазоподобных пленок на подложках из различных материалов (Si, Mo, Ta, Zr,

W, SiO<sub>2</sub> и др.) в смеси аргона с водородом и углеродосодержащим газом (пропаном) [9]. Истечение плазмы из разрядной камеры в рабочую осуществлялось через дозвуковое сопло с выходным диаметром 120 мм. При неизменном расходе аргона (~ 10 г/с) расход смеси водорода с пропаном менялся от 2 до 4 г/с. Эксперименты проводились при давлении в плазменной струе 10 – 15 мбар и мощности электрического тока, подаваемого на высокочастотный генератор ~ 200 кВт. Продолжительность экспериментов варьировалась от 10 до 75 с.

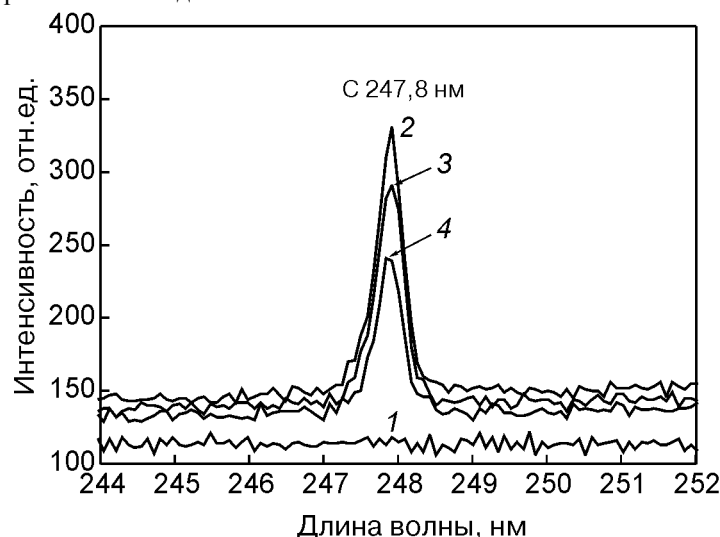


Рис. 6. Появление интенсивных линий атомарного углерода С ( $\lambda = 247,8$  нм) при вводе в поток плазмы смеси водорода с пропаном. 1 – интенсивность излучения аргоновой плазмы без пропана, 2 – 4 – интенсивность излучения в линии С в зависимости от времени после ввода смеси водорода с пропаном в аргоновую плазму: 2 – 1 с, 3 – 2 с, 4 – 3 с.

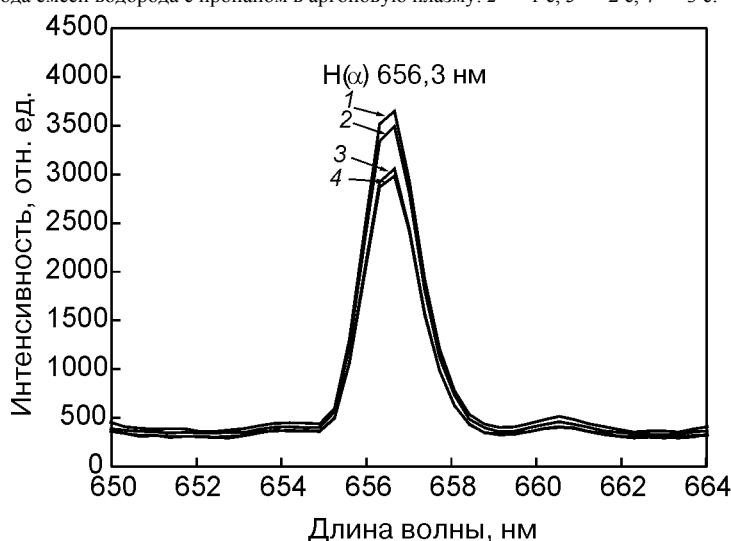


Рис. 7. Появление в зависимости от времени интенсивных линий атомарного водорода Н при вводе в поток плазмы аргона смеси водорода с пропаном.

Была проведена серия спектроскопических измерений состава плазмы аргона с вводом смеси пропана с водородом. Измерения осуществлялись через кварцевые оптические окна рабочей части плазмотрона. Результаты измерений интенсивности излучений приведены на рисунках, где показано, что при вводе в аргон смеси пропана с водородом появляется интенсивная линия атомарного углерода С (247,8 нм) (рис. 6) и серии интенсивных линий атомарного водорода Н ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) в области спектра от 410,1 до 656,2 нм (рис. 7). Это указывает на то, что при вводе в плазму аргона смеси пропана с водородом происходит ее диссоциация на С и Н. При этом интенсивность собственного излучения

аргонной плазмы составляет не более 3% от интенсивности излучения атомарных С и Н. Такой процесс возможен при высокой температуре плазмы ~ 10000 К в разрядной камере, что способствует, в конечном счете, активной конденсации атомов углерода на поверхности “холодной” подложки.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-08-00699-а).*

## Литература

1. Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжев Г.А. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов. ЖТФ, 2000, т. 70, вып. 5, с. 1 – 7.
2. Залогин Г.Н., Кислов В.В., Кнотько В.Б., Парфенов В.Н. Использование мощных высокочастотных индукционных плазмотронов для синтеза углеродных наноструктур. Нанотехнологии производству 2005: Труды Международной научно-практической конференции. М.: Концерн “Наноиндустрия”, “Янус-К”, 2005, 340с., с. 183 – 188.
3. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л. Сублимация частиц углерода в плазменном потоке, генерируемом в высокочастотном индукционном плазмотроне. ЖТФ, 2007, т. 77, вып. 1, с. 1 – 7.
4. Keun Su Kim, Ala Moradian, Javad Mostaghimi, Yasaman Alinejad, Ali Shahverdi, Benoit Simard, Gervais Soucy, Single-Walled Carbon Nanotubes Prepared by Large-Scale Induction Thermal Plasma Process: Synthesis, Characterization, and Purification, J. Phys. Chem. C, 2009, v. 113, p. 4340 – 4348.
5. Marković Z., Todorović- Marković B., Mohai I., Károly Z., Gál L., Föglein K., Szabó P.T., Szépvölgyi J. Optimization of fullerene synthesis in RF thermal plasma. Proceedings of the Fifth General Conference of the Balkan Physical Union BPU-5, Vrnjačka Banja, Serbia and Montenegro, August 25 – 29, 2003, p. 1029 – 1033.
6. Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. и др. Высокочастотный плазмотрон — установка для исследований аэрофизических проблем с использованием высокоэнтальпийных газовых потоков. Космонавтика и ракетостроение. 1994, № 2, с. 22 – 32.
7. Власов В.И. Теоретические исследования течения высокотемпературного газа в разрядной и рабочей камерах ВЧ-плазмотрона. Космонавтика и ракетостроение. 2001. № 23. с. 18-26.
8. Установка для получения фуллереносодержащей сажи. Патент ЦНИИмаш № 2266866, приоритет от 27 января 2004 г.
9. Залогин Г.Н., Красильников А.В., Пластинин Ю.А., Рудин Н.Ф., Сженев Е.Ю. Применение системы контроля основных технологических параметров в процессе синтеза наноструктурированных материалов плазмохимическим способом в высокочастотном индукционном плазмотроне. Второй международный форум по нанотехнологиям. М.: Экспоцентр, 2009, 728 с, с. 304 – 306.