

Нанесение углеродных наноструктурированных покрытий на металлические поверхности электроразрядным способом в среде углеводородов

Ю. О. Адамчук, Л. З. Богуславский, А. В. Синчук

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Богоявленский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: iipt@iipt.com.ua*

Описана экспериментальная установка для нанесения углеродных наноструктурированных покрытий на конструкционные материалы, которая реализует принцип электроразрядной деструкции газообразных углеводородов с осаждением синтезируемых углеродных наночастиц на металлической поверхности. Приведены результаты оптической металлографии, атомно-силовой микроскопии и рентгеновского дифрактометрического анализа, свидетельствующие о наличии на поверхности образцов аморфного структурированного на наноуровне с размером зерен 50–80 нм и среднеарифметической шероховатостью 35–40 нм углеродного слоя, способного к поглощению рентгеновского излучения. Толщина покрытия может достигать 20–40 мкм. Характеристики покрытий и механизмы роста зависят от способности материала подложки взаимодействовать с углеродом.

Ключевые слова: высокочастотный электроразрядный способ, углеводородный газ, деструкция, наноструктурированное покрытие, поглощение.

DOI: 10.5281/zenodo.1051302

УДК 669.716.9:621.795.4:621.3.014.31

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные углеродные покрытия имеют хорошую перспективу применения. В составе покрытия наноуглерод используется как для повышения прочности материалов, улучшения антикоррозионных свойств, создания антифрикционных материалов, так и для защиты от различных видов излучения. В связи с увеличением мощности излучающих устройств и бурным развитием техники, которая нуждается в защите от различного рода помех, разработка методов получения надежных экранирующих наноматериалов и наноструктурированных покрытий остается одним из приоритетных направлений современной науки.

Твердые аморфные углеродные покрытия (пленки) являются идеальными износостойкими покрытиями на деталях в парах трения благодаря сочетанию низкого коэффициента трения и высокой твердости. Такие покрытия в литературе часто называют алмазоподобными, так как они частично или полностью состоят из атомов углерода с sp^3 -гибридизацией и не содержат крупных кристаллитов [1]. На основе углеродсодержащих композитных наполнителей разработаны также поглощающие покрытия, в состав которых входят графит, углеродные волокна или углеродные нанотрубки, сферой использования которых являются авиакосмическая [2, 3], машиностроительная [4] промышленность, приборостроение [5]. В частности, углеродные нано-

трубки используют для изготовления устойчивых к радиации сенсоров, фильтров жидкостей и газов для системы жизнеобеспечения космических экипажей, в качестве базовых элементов в нанотранзисторах и нанодиодах. Электропроводность углеродных волокон позволяет создавать на их основе средства защиты изделий ракетной техники от воздействия статического электричества. Недавно на основе углеродных нанотрубок также было получено покрытие, способное поглощать 99,965% падающего излучения в оптическом диапазоне [6].

Для нанесения наноуглеродных покрытий на поверхность в настоящее время применяются стандартные подходы, модернизированные в той или иной степени под конкретную задачу: химическое и физическое осаждение из паровой фазы, газоплазменный метод, ионно-плазменное напыление, катодное напыление, электродуговой метод, метод реактивного магнетронного распыления, детонационное напыление, лазерная наплавка [7, 8]. Однако из-за неудовлетворительного качества получаемых покрытий, низкой производительности или высокой стоимости далеко не все из них имеют потенциал для реализации в промышленном масштабе.

В Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины радиопоглощающие углеродные наноматериалы синтезируют, используя способы электроразрядной обработки жидких и газообразных углеводородов [9]. Синтезированные этими способами нанотрубки и наноуглерод

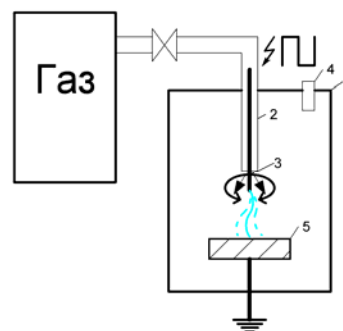
луковичной структуры содержат ферромагнитные наночастицы, характеризуются большими величинами удельной электропроводности и являются эффективными поглотителями электромагнитного излучения в частотном диапазоне от 25 до 38 ГГц. С точки зрения нанесения нанокремнезема непосредственно на металлическую поверхность перспективным, на наш взгляд, является дальнейшее развитие высокочастотного электроразрядного способа, основанного на образовании неравновесной плазмы в углеродсодержащем газе, который позволяет одновременно в едином цикле решать две задачи – синтезировать углеродные наночастицы и формировать на их основе наноструктурированное покрытие. Простота реализации этого способа обусловлена возможностью использования дешевых, доступных органических газов при обычном атмосферном давлении. Предварительные исследования [10] показали, что высокочастотная электроразрядная обработка газов отличается высокой производительностью – позволяет синтезировать до 20 г/ч углеродных наночастиц, подавляющее количество которых имеет луковичную структуру. Химическая чистота получаемого нанокремнезема превышает 99%, а распределение частиц по размерам лежит в достаточно узком диапазоне – 10–40 нм. Именно такой нанокремнезем является качественным материалом для формирования функциональных поверхностей изделий.

Цель настоящей работы – обоснование применимости высокочастотного электроразрядного способа обработки органических газов для нанесения наноструктурированных углеродных покрытий на поверхность различных конструктивных материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Схема устройства для синтеза нанокремнезема и нанесения углеродного наноструктурированного покрытия в одном технологическом цикле, а также внешний вид реактора представлены на рис. 1. В состав экспериментальной установки входят реакционная камера, высоковольтное оборудование, емкость с газом. В верхней части реакционной камеры 1 крепится проходной высоковольтный изолятор 2, внутри которого помещается электрод 3. Камера также снабжена каналом 4 для отвода неиспользованного рабочего и сопутствующих газов. Через проходной изолятор внутрь камеры подают рабочий газ под обычным атмосферным давлением. Можно использовать любой газ из гомологического ряда алканов. Синтез наночастиц углерода

осуществляют в результате деструкции газообразного углеводорода плазмой электрического разряда, возникающей между электродом 3 и металлической поверхностью подложки 5, которую используют в качестве заземленного противоелектрода. При этом процессы синтеза наночастиц и их осаждения на подложке осуществляются одновременно. Для получения разрядных импульсов используют генератор импульсов напряжения прямоугольной или синусоидальной формы с уровнем напряжения от единиц до десятков киловольт и частотой от 1 до 100 кГц. Верхний подвижный электрод перемещают относительно подложки по заданной траектории. Можно также изменять расстояние между электродами. Продолжительность единичного подхода непрерывной электроразрядной обработки составляла пять минут. Это время, в течение которого, согласно результатам предварительных экспериментов, происходит формирование адгезионно прочного покрытия и отсутствует налипание частиц, дезактивирующих поверхность подложки. По истечении пяти минут образец очищался от слоя налипшего нанокремнезема, и для увеличения толщины покрытия процесс воспроизводился снова (в настоящее время ведется разработка вибросистемы, обеспечивающей непрерывное встряхивание подложки). Разрядный ток 0,13 А и частота 56 кГц в ходе эксперимента не изменялись.



(а)



(б)

Рис. 1. Схема устройства (а) и внешний вид реакционной камеры (б).

Выбор материалов конструкционной поверхности для нанесения покрытий осуществлялся с учетом функционального назначения покрытия,

адгезионных свойств, способности материала основы взаимодействовать с углеродом (растворять, образовывать карбиды, быть химически инертным), каталитических свойств материала в отношении синтеза различных модификаций наноуглерода. Для нанесения поглощающих покрытий с целью использования в авиа- и космической технике подходят алюминий, титан и их сплавы, а стали, никель и медь годятся для покрытий, работающих в других сферах. Удовлетворительная адгезия к материалу основы наблюдается при напылении углеродных покрытий на карбидообразующие металлы (железо, титан), поэтому более высокий потенциал использования в качестве подложки имеют сплавы на основе железа, в том числе различные стали, что связано с большим содержанием в них железа и углерода. Вероятность получения наноуглеродных покрытий на материале также высока, если он является катализатором образования необходимых аллотропных модификаций наноуглерода, например, таких как железо или никель. С учетом изложенного для нанесения наноуглеродных покрытий использовали подложки диаметром 10–20 мм и высотой до 10 мм из нержавеющей коррозионно-стойкой жаропрочной стали 08X18H10, алюминия А5, меди М1 и жаропрочного сплава на основе никеля ХН75МБТЮ. Подложки перед помещением в реакционную камеру предварительно шлифовали, полировали и очищали в спиртовой ванне.

Микроструктуру покрытий исследовали с помощью оптического металлографического микроскопа «Неофот-32». Визуализацию исследуемых поверхностей проводили на атомно-силовом микроскопе Solver Р47Н. Для проведения дифракционного рентгенофазового анализа и выявления способности к поглощению рентгеновского излучения использован дифрактометр ДРОН-4-07 с медной трубкой (длина волны $\lambda = 1,54\text{Å}$).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

На рис. 2 представлены оптические изображения нанесенных покрытий, полученных за 10 подходов с помощью электроразрядной обработки. Анализ структуры и морфологических особенностей покрытий на различных поверхностях свидетельствует о поэтапном и неравномерном процессе их образования, что подтверждается чередованием оптически более светлых и более темных участков поверхности и наличием пор. При одинаковом времени нанесения покрытий их структурные особенности в первую очередь определяются материалом подложки, так как самые плотные и наименее пористые

покрытия получены на стали, в которой могут образовываться промежуточные диффузионные и карбидные слои, повышающие адгезию. Средняя толщина покрытия на стали достигает 20–40 мкм (рис. 3), покрытие характеризуется 10% пористостью и равномерно распределенными порами размером до 10 мкм. На подложке из никелевого сплава, в химическом составе которого присутствует 0,1% С и около 3% Fe, покрытия толщиной в 2–4 мкм содержат более крупные поры. Наименее тонкие покрытия, толщина которых не определяется оптическим методом, характерны для подложек из алюминия и меди.

Наличие участков со значительным перепадом толщины абсолютно на всех металлах можно пояснить особенностями взаимодействия поверхности с электрической дугой и соответственно неравномерным прогревом поверхности в процессе нанесения. Участки поверхности, на которые замыкалась дуга, прогревались больше, что способствовало преимущественному осаждению углеродных частиц на эти участки.

О том, что полученные покрытия структурированы на наноуровне, по крайней мере на металлах, которые обладают слабым физическим и химическим взаимодействием с углеродом, свидетельствуют данные атомно-силовой микроскопии (рис. 4). Структура покрытия на алюминии имеет сложное зеренное строение с размерами зерен 70–80 мкм, которые, в свою очередь, на микроуровне также формируют выраженную крупнозернистую структуру с размерами зерен 0,3–1,1 мкм. В покрытии, нанесенном на медь, внутренняя структура микронного уровня отсутствует, структурирование проявляется лишь на наноуровне зернами размером 50–60 нм. Оба покрытия, и на алюминии, и на меди, имеют практически одинаковую среднеарифметическую шероховатость поверхности $S_a = 35\text{--}40$ нм, определенную по базовой линии 5 мкм.

Из практики нанесения металлических покрытий известно, что рост покрытия может проходить либо путем образования трехмерных зародышей на подходящих местах поверхности с последующим развитием в боковых направлениях и в толщину, либо путем начального образования сплошной пленки без стадии островкового роста. Первый путь характерен для материалов, которые имеют плохое сцепление с подложкой, второй реализуется в случае, когда элементы, содержащиеся в покрытии, имеют хорошую растворимость в материале основы или способны образовывать с ней новые, непрерывно распределенные вдоль границы фазы (например, карбиды).

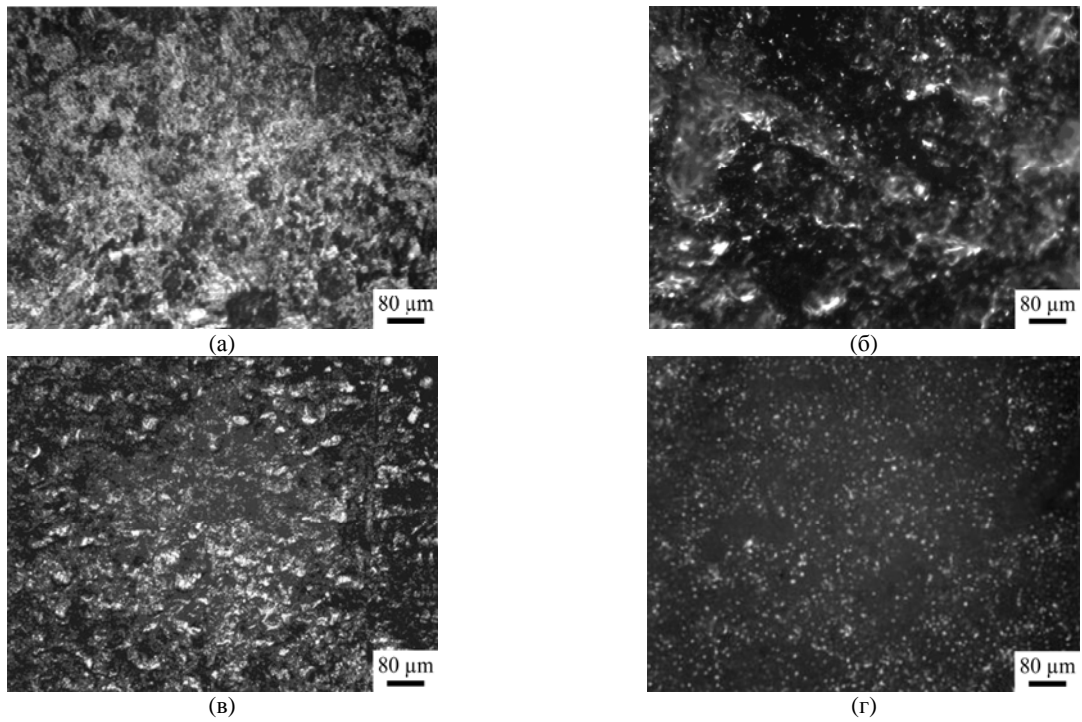


Рис. 2. Углеродные покрытия на поверхности алюминия (а); никелевого сплава (б); меди (в); стали (г).

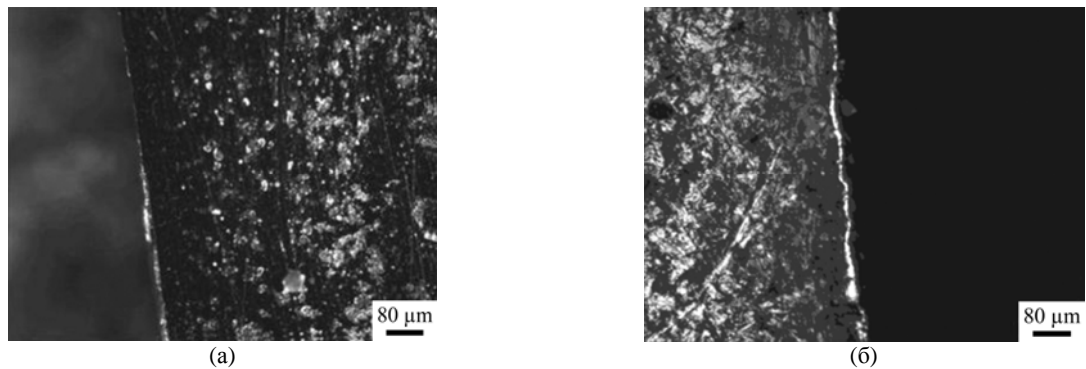


Рис. 3. Поперечные срезы образцов никелевого сплава (а) и стали (б).

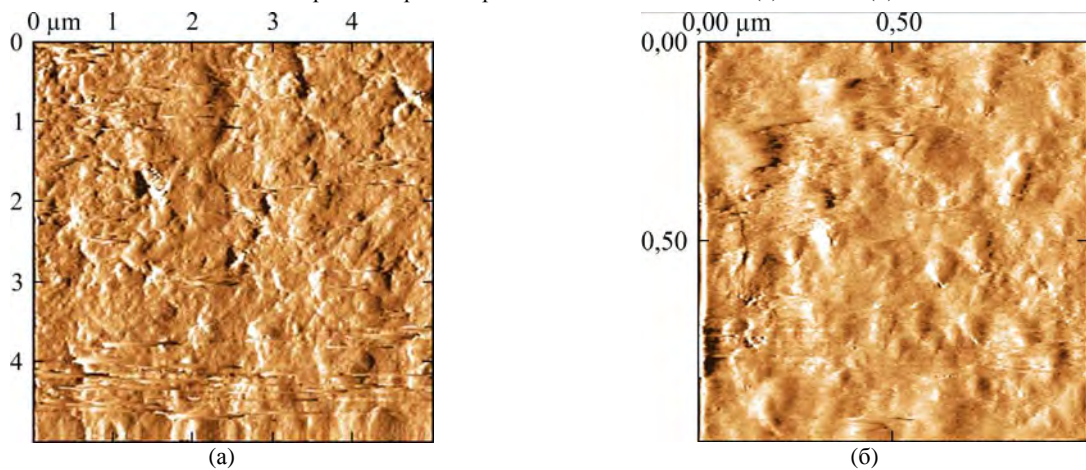


Рис. 4. Рельеф поверхности углеродных покрытий на алюминии (а) и меди (б).

Углерод хорошо растворяется в железе и никеле, но почти не взаимодействует с медью и алюминием [11]. При температуре плавления растворимость углерода в твердой меди составляет всего 0,03% (ат.), а известные карбиды Cu_2C_2 и CuC_2 были получены только химическим путем. Заметную растворимость в

алюминии (0,007% ат.) углерод приобретает лишь при температуре 1200°C , и значительно более высокая температура нужна для образования карбида Al_4C_3 . Таким образом, в силу нерастворимости углерода в меди и алюминии межфазное взаимодействие между ними будет очень слабым. Однако известно, что

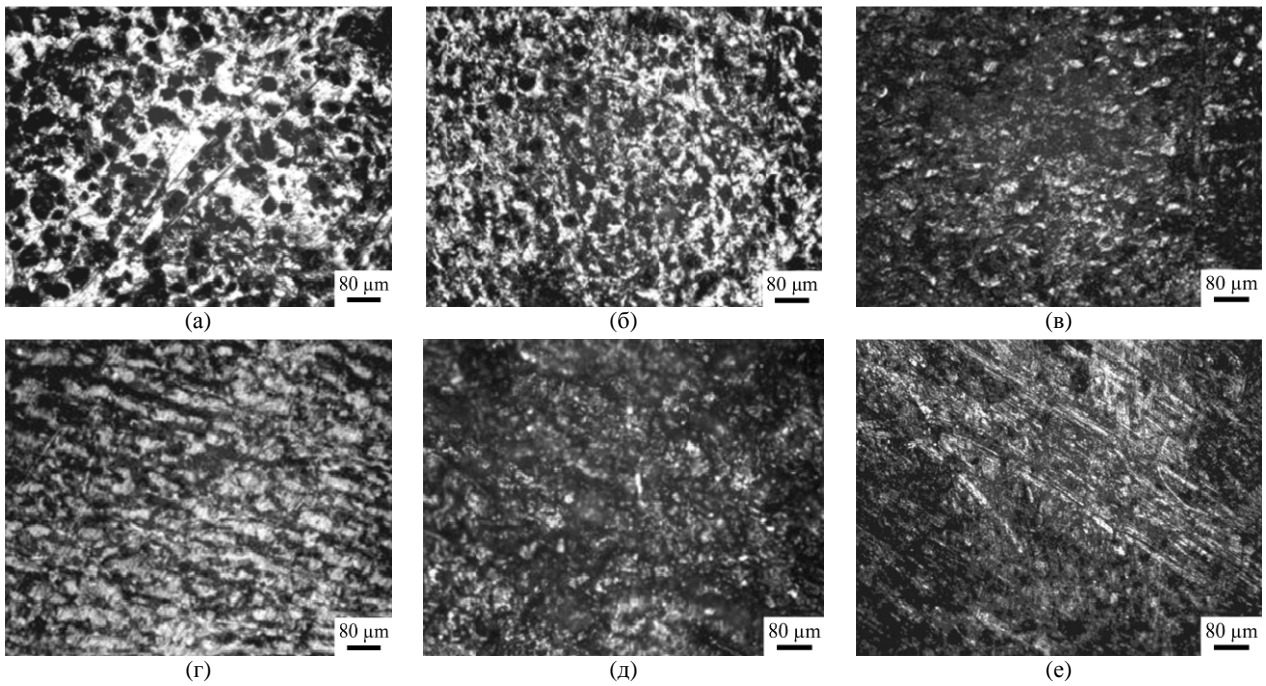


Рис. 5. Механизмы роста углеродных покрытий на меди (а, б, в) и никеле (г, д, е): время нанесения 5 мин (а, г), 10 мин (б, д), 15 мин (в, е).

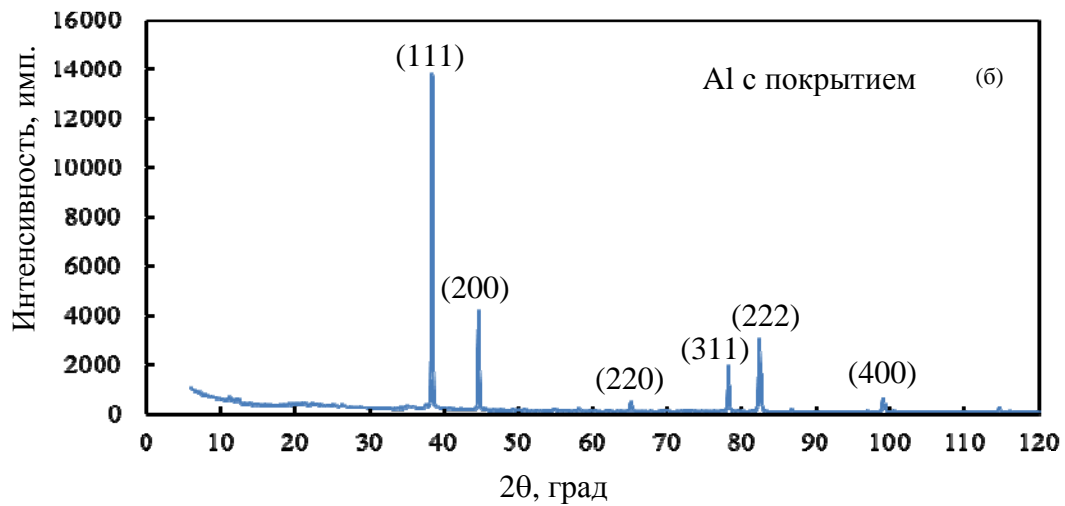
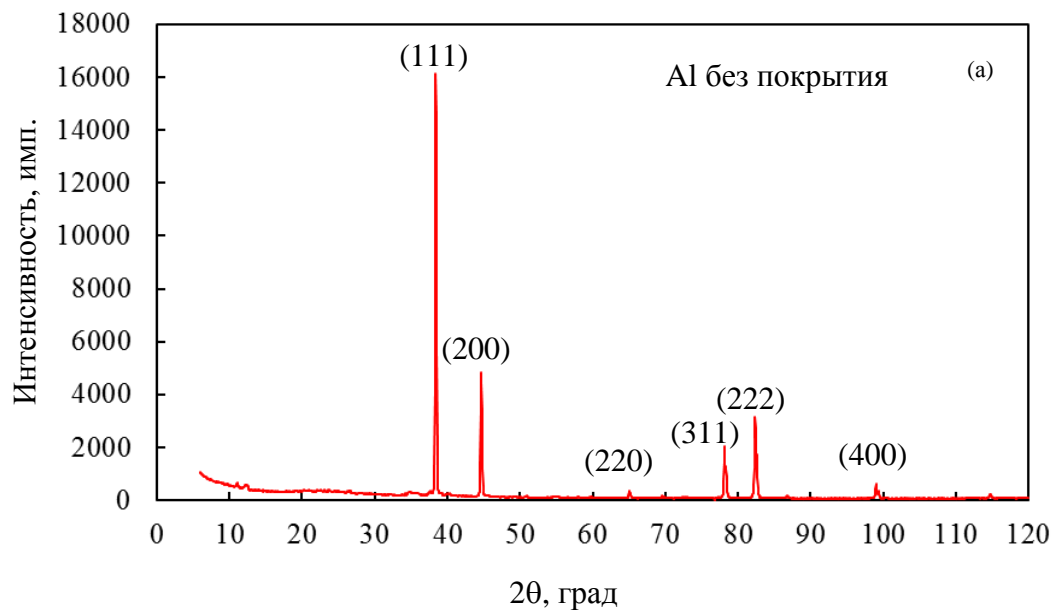


Рис. 6. Дифрактограммы образцов алюминия.

Данные дифрактометрического анализа образцов алюминия

Алюминий	Линии дифрактограммы	Угол 2 θ , град.	Интенсивность, имп.	Изменение интенсивности, %
Без покрытия	(111)	38,4	19243	-9,5
С покрытием			17407	
Без покрытия	(200)	44,7	5888	-12,7
С покрытием			5140	
Без покрытия	(311)	78,2	2623	-6,3
С покрытием			2457	
Без покрытия	(222)	82,4	4045	-2
С покрытием			3964	
Без покрытия	(400)	99,0	721	-1
С покрытием			712	
Без покрытия	(220)	65,1	351	+35
С покрытием			537	

базисные (0002) плоскости графита имеют низкую поверхностную энергию (0,07 Дж/м²), поэтому вполне ожидаемо, что углерод будет осаждаться на поверхности базисными плоскостями, ориентированными параллельно металлической поверхности независимо от его кристаллографической ориентации, образуя сплошной графеновый слой. Доказательством таких предположений могут служить результаты работ [12, 13], где методом ионной имплантации авторы получали на меди и серебре, которое также не взаимодействует с углеродом, покрытия, состоящие из графитоподобного слоя с равномерно распределенными по поверхности луковичными сферами размером от 30 до 200 нм.

На рис. 5 представлены изображения, которые позволяют наблюдать механизмы роста покрытий, аналогичные описанным выше, – островковый рост на меди и пленочный на никелевом сплаве. Можно видеть, как на начальных стадиях на медной подложке, не склонной к взаимодействию с углеродом, образуются равномерно распределенные и не связанные с морфологическими особенностями поверхности островки роста, которые со временем увеличиваются. Причем, исходя из конечной бугристой морфологии покрытия, очевидно, что скорость роста в высоту значительно опережает боковое развитие углеродных зародышей. Начальное покрытие на никелевом сплаве – тонкая пленка, которая наследует поверхность, повторяя текстуру бороздок шлифовки, и относительно равномерный рост которой в конечном итоге формирует сглаженный, по сравнению с медью, поверхностный рельеф.

На рис. 6 приведены данные дифрактометрического анализа для образцов алюминия без и с углеродным покрытием. Дифрактограммы, содержащие пики исключительно матричного металла, свидетельствуют об отсутствии образования других промежуточных

фаз в системе (растворов углерода в материале подложки, карбидов алюминия) и рентгено-аморфной структуре полученного углеродного покрытия. Сравнение интенсивности основных дифракционных максимумов (см. таблицу) для образца алюминия без покрытия и образца с покрытием дает возможность отметить наличие заметного ослабления интенсивности рентгеновского излучения, отраженного большинством кристаллографических плоскостей, за исключением одного слабого дифракционного максимума (220). Среднее уменьшение интенсивности рентгеновского излучения составляет 6,3%, что для покрытия микронной толщины является неплохим показателем. Впрочем, вопрос о поглощающей способности покрытия пока остается дискуссионным и требует более детального изучения на образцах различных металлов и с различной формой поверхности.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования подтверждают возможность применения высокочастотного электроразрядного способа деструкции углеродородных газов, который изначально был разработан с целью синтеза углеродных наночастиц, для нанесения углеродных наноструктурированных покрытий на любые металлические поверхности, включая медь, не образующую с углеродом твердые растворы и карбиды.

Для фиксированных технологических параметров нанесения механизмы роста, толщина, морфологические особенности и пористость покрытий определяются материалом подложки, а именно способностью металла к физико-химическому взаимодействию с углеродом. Наиболее качественные покрытия толщиной до 40 мкм получены на стали.

Полученные покрытия состоят из структурированных фрагментов наноразмерного диапазона, которые формируют поверхность со сред-

неарифметической шероховатостью 35–40 мкм, рентгеноаморфны (кристаллическая решетка не определяется) и способны поглощать рентгеновское излучение.

Электроразрядный способ, в котором процессы деструкции углеводородного газа, синтеза наночастиц и их осаждения на металлическую поверхность проходят параллельно, не требует создания вакуума и дополнительного нагрева подложки. Однако необходимо устранить проблему неоднородности покрытия, обусловленную избирательным действием дуги на поверхность подложки.

ЛИТЕРАТУРА

- Moriguchi H., Ohara H., Tsujioka M. *SEI Technical Review*. 2016, **82**, 53–57.
- Гульбин В., Колпаков Н., Поливкин В. *Известия Волгоградского ГТУ*. 2014, **23**, 43–51.
- Вовченко Л., Мацуй Л., Олейник В., Лаунец В. и др. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2011, **9**(4), 759–769.
- Чеховой А. *Конструкции из композиционных материалов*. 2005, **4**, 19–27.
- Ешманова Г.Б., Шамельханова Н.А., Ускенбаева А.М. Материалы Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в материаловедении – новый вектор индустриализации Казахстана», посвященной 85-летию юбилею академика А.К. Омарова. 26–27 сентября 2014 г. Алматы. 2014. 137–143.
- Theocharous E., Chunnillal Ch. J., Mole R., Gibbs D. et al. *Optics Express*. 2014, **22**(6), 7290–7307.
- Kravchenko I., Karelina M., Zubrilina E., Kolomeychenko A. *Machine Building and Machine Science*. 2015, **3**(82), 19–27.
- Ткачев А., Золотухин И. *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур*. М.: Машиностроение-1, 2007. 316 с.
- Кускова Н., Рудь А., Петриченко С., Челпанов Д. и др. *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2016, **36**, 52–57.
- Богуславский Л., Винниченко Д., Назарова Н., Овчинникова Л. *Вестник НТУ ХПИ. Серия: Техника и электрофизика высоких напряжений*. 2012, **52**, 25–31.
- Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. *Структура и свойства металлов и сплавов*. Киев: Наукова думка, 1986. 598 с.
- Cabioc'h T., Jaouen M., Thune E., Guérin P. et al. *Surf Coat Technol*. 2000, **128–129**, 43–50.
- Thune E., Cabioc'h T., Guérin P., Denanot M.-F. et al. *Mater Lett*. 2002, **54**, 222–228.

Поступила 07.07.17

После доработки 11.08.17

Summary

Experimental equipment for carbon nanostructured coatings deposition on metal materials, which uses the principle of electric-discharge destruction of gaseous hydrocarbons with deposition of synthesized carbon nanoparticles on a metal surface, is described. The results of optical metallography, atomic force microscopy and X-ray analysis are presented. They indicate the emergence of an amorphous layer on the surface of the samples, nanostructured with grain sizes of 50–80 nm and an average arithmetic roughness of 35–40 nm, and capable to absorb X-rays. The thickness of coatings can reach 20–40 microns. Other characteristics of coatings and growth mechanisms depend on the ability of substrate materials to interact with carbon.

Keywords: high-frequency electric-discharge method, hydrocarbon gas, destruction, nanostructured coating, absorption.