

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ФЦП

Результаты научно-исследовательских работ приглашенных исследователей, выполненных в рамках мероприятия 1.4 «Развитие внутрироссийской мобильности научных и научно-педагогических кадров путем выполнения краткосрочных научных исследований молодыми учеными и преподавателями в научно-образовательных центрах» федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

УДК 620.1

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПРИ КУМУЛЯТИВНОМ НАНЕСЕНИИ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, НА ТИТАНОВЫЕ ПОДЛОЖКИ*

А.А. КОЗУЛИН, канд. физ.-мат. наук

С.С. КУЛЬКОВ, канд. физ.-мат. наук

(ТГУ, г. Томск)

С.А. КИНЕЛОВСКИЙ, доктор физ.-мат. наук, профессор (ИГиЛ СО РАН, НГУ, г. Новосибирск)

В.К. КЕДРИНСКИЙ, доктор физ.-мат. наук, профессор (ИГиЛ СО РАН, г. Новосибирск)

С.В. ВЕСЕЛОВ, канд. техн. наук, доцент,

А.А. РУКТУЕВ, аспирант

(НГТУ, г. Новосибирск)

С.Н. КУЛЬКОВ, доктор физ.-мат. наук, профессор

(ИФПМ СО РАН, г. Томск)

Статья поступила 3 сентября 2012 года

Козулин А.А. – 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Национальный исследовательский Томский государственный университет, e-mail: kozulyn@ftf.tsu.ru

Исследованы покрытия на основе смесей наноструктурного керамического порошка диоксида циркония, многослойных углеродных нанотрубок и нанокристаллического бора, полученные методом кумулятивного синтеза на поверхностях титановых подложек.

Ключевые слова: кумулятивный синтез, наноструктурные покрытия, фазовый анализ, микротвердость.

Введение

Получение покрытий на поверхности деталей инструментального и функционального назначения является одной из фундаментальных задач физического материаловедения, при этом материалы с высокодисперсной структурой вызывают повышенный интерес как с научной, так и с практической точки зрения благодаря ряду своих уникальных физико-механических свойств [1].

Присутствие в поверхностных слоях оксидов и карбидов микронных размеров сопровождается заметным повышением износостойкости, твердости, а также ростом прочности. Переход к субмикро- или нанокристаллическому состоянию сопровождается

еще большим повышением этих характеристик (в 2–3 раза) [2]. Особый интерес вызывает метод кумулятивного напыления [3], при котором быстрый сброс температуры за счет теплопроводности в подложку приводит к сохранению наноразмерности структурных элементов покрытия. В этом случае воздействие на порошковую среду выражается в резком повышении давления и температуры материала облицовки при ее обжати взрывом [3–5]. Реализуемые при таком обжати пористых облицовок высокие уровни давлений и температуры открывают перспективы осуществления фазовых переходов в материале и синтеза новых неравновесных структур, отличных от исходного материала [6]. В [5, 6] проведены исследования карбида вольфрама и диоксида циркония,

* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0136.

подвергнутых кумулятивной обработке при нанесении покрытий на титан. В то же время известно положительное влияние многослойных углеродных нанотрубок на прочностные свойства композиционных материалов. Поэтому представляет интерес исследование влияния таких нанотрубок на формирование структуры покрытия при кумулятивном нанесении покрытий.

Цель настоящей работы – исследование особенностей формирования структуры покрытий, полученных методом кумулятивного синтеза наноструктурных смесей, содержащих порошок диоксида циркония, и многослойных углеродных нанотрубок на поверхностях титановых подложек.

Методика проведения исследований

Для получения наноструктурного покрытия на титановых подложках был использован метод кумулятивного синтеза облицовок, разработанный в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. В проведенных опытах были использованы конические кумулятивные облицовки, изготовленные из механических смесей порошков нанокристаллического диоксида циркония, многослойных углеродных нанотрубок, взятых в одинаковых пропорциях. В смесь также добавлялся и нанокристаллический бор. После тщательного перемешивания смесь засыпали в зазор между двумя соосными конусами, изготовленными из тонкой фильтровальной бумаги. Угол раствора конуса облицовки α составлял 30° , фокус 300 мм. Для увеличения толщины покрытия таблетки-подложки (диаметр 20, толщина 10 мм) подвергались воздействию кумулятивного потока дважды.

Для микроструктурного исследования покрытий использовали растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO50 с приставкой EDS X-Act (Oxford Instruments). Для исключения влияния на результаты исследования возможных загрязнений образцы подверглись очистке в ультразвуковой ванне в течение 30 минут. Кроме изучения участков покрытия с характерным рельефом, параллельно проводилось исследование элементного состава интересующих областей и включений.

Рентгеноструктурное исследование покрытий, полученных методом кумулятивного синтеза, осуществлялось с помощью дифрактометра ARL X'TRA с фильтрованным CuK_α или CoK_α излучениями. Съемка велась по точкам с шагом $0,05^\circ$. Определение параметров решетки проводилось по отражениям в интервале углов $20^\circ < 2\theta < 85^\circ$. Разделение перекрывающихся рентгеновских максимумов выполнялось с помощью компьютерной программы

на основе минимизации отклонения суммарного аппроксимирующего профиля от экспериментального. Параметры тонкой кристаллической структуры определялись по уширению рентгеновских линий. Для расшифровки рентгенограмм и более подробного фазового анализа покрытий рентгеноструктурному анализу предшествовал элементный анализ покрытий на оптическом эмиссионном спектрометре «ARL 3460 Quantis».

Измерение микротвердости проводилось на полированной поперечной поверхности образцов на автоматическом микротвердомере Wolpert Wilson Instruments 402 MVD с нагрузкой 50...100 г, выдержка при индентировании составляла 5 с. Для всех образцов сделано более 140 отпечатков, диагонали каждого из них измерялись в автоматическом режиме.

Результаты исследований и их обсуждение

Характерная структура покрытия показана на рис. 1. В результате исследований поверхностей покрытий на растровом электронном микроскопе было установлено, что на поверхности покрытия наблюдаются большие участки с практически полным проплавлением материала матрицы. Но одновременно с этим на значительной доле поверхности присутствуют частично расплавленные участки. Это свидетельствует о неоднородности распределения температуры по потоку напыляемых частиц.

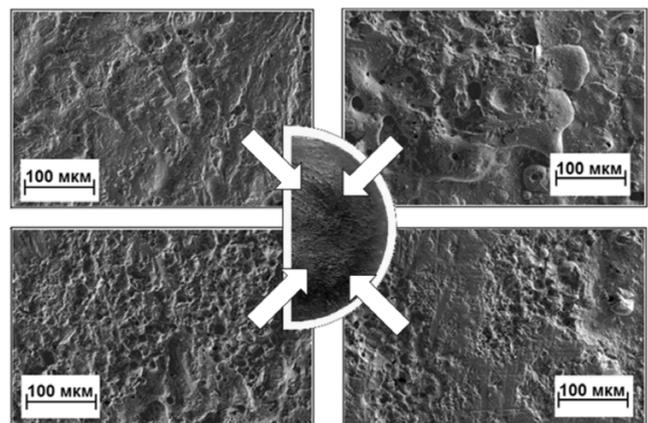


Рис. 1. Структура покрытия в разных участках образца № 1

На некоторых участках поверхности наблюдаются следы растекания жидкой расплавленной фазы в виде «щупальцев» и застывший расплав подложки в виде сферических капель. Центральная часть полученного покрытия имеет вид гладкой, хорошо проплавленной поверхности, рис. 2, в.

Во всех случаях на поверхностях образца наряду с подобными относительно ровными участками

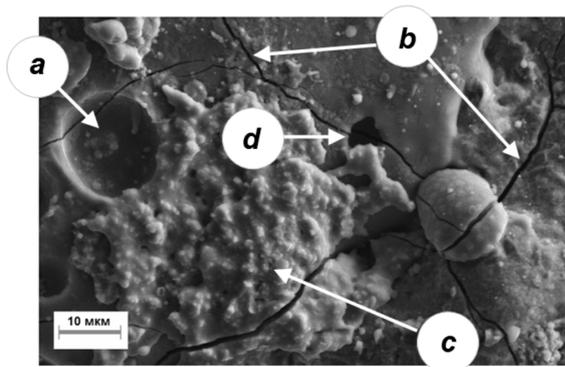


Рис. 2. Микрофотография участка покрытия:
 а – кратер; б – микротрещины;
 в – расплавленный механокомпозит; г – пора

наблюдаются множественные кратеры (рис. 2, а). Образование таких кратеров обусловлено ударом по поверхности больших по размерам агломератов напыляемого материала. О том, что они образованы ударом крупных частиц, свидетельствует наличие большого количества кратеров, заполненных частицами смеси. При более высоких увеличениях на поверхности покрытий и внутри кратеров видны частицы как сферической формы, так и бесформенные в виде чешуек.

На поверхности образцов присутствует довольно большое число микроскопических трещин (рис. 2, б). На периферийных участках покрытия наблюдаются следы растекания расплавленного материала, сформированные газовыми струями в кумулятивном потоке, они имеют вид объемных жгутов сложного строения. Следы растрескивания и наличие микротрещин свидетельствуют о процессах быстрой кристаллизации расплава на поверхности и возникновении больших внутренних напряжений.

Четкая граница между покрытием и подложкой на поверхности шлифа отсутствует. Здесь можно говорить только о переходной зоне, где зерна титановой подложки перемешаны с материалом покрытия. Подобные участки встречаются на значительном протяжении границы. Смешение материалов подложки и покрытия дает право предполагать о высоких адгезионных свойствах покрытия.

Рентгенограммы исследуемых покрытий показаны на рис. 3.

Рентгенограммы всех трех образцов идентичны. Их расшифровка (см. рис. 3.) показала, что в процессе кумулятивного синтеза образуется карбидная фаза TiC_x нестехиометрического состава, $x = 0.35...0.4$, а сам титан представлен двумя модификациями – исходным ГПУ-титаном и высокотемпературным ОЦК-титаном, который образовался вследствие быстрой закалки от высокой

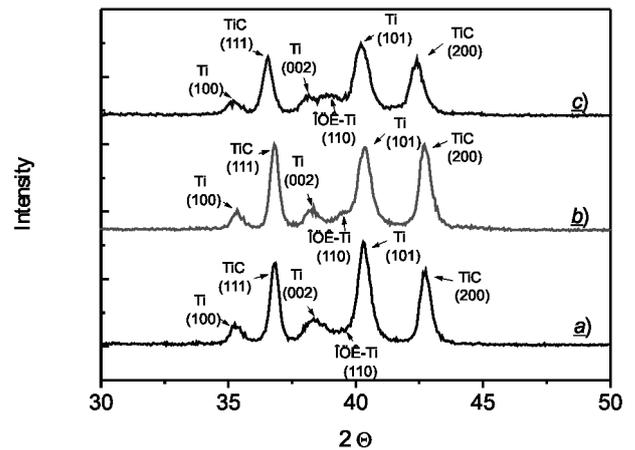


Рис. 3. Участки дифрактограмм покрытий на титановых подложках:

а – образец № 1; б – образец № 2; в – образец № 3

температуры в кумулятивной струе. Средний размер кристаллитов, оцененный по формуле Шерера, составил для TiC – 30 нм, для ГПУ-титана – 22 нм и ОЦК-титана – 11 нм.

Измерение микротвердости проводили по разным направлениям: от поверхности с покрытием в глубь образца; вдоль поверхности покрытия в непосредственной близости от края. Все измерения проводились в виде дорожек с шагом уколов не больше двух длин диагоналей.

На рис. 4 показан результат изменения микротвердости вдоль оси шлифа от края поверхности

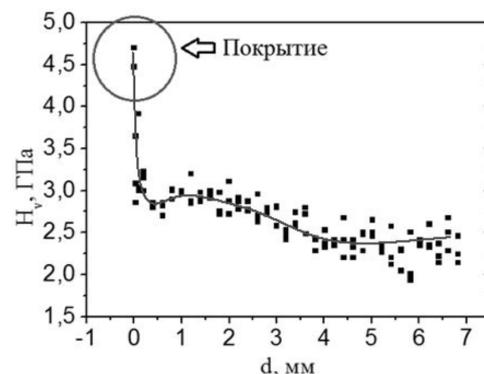


Рис. 4. Изменение величины микротвердости вдоль оси шлифа образца

образца с покрытием в сторону поверхности без покрытия. Исходная микротвердость материала подложки (титановый сплав ВТ1-0) составляет 1,84 ГПа. Величина микротвердости покрытия, измеренная на шлифе при максимальном приближении к краю, равна 4,4...4,7 ГПа. При удалении от поверхности твердость сначала резко падает до 2,5 ГПа, а затем на глубине 1,5 мм наблюдается небольшой максимум до 3,0 ГПа, после чего твердость уменьшается практически до исходного состояния.

Выводы

1. При кумулятивном нанесении покрытий формируется неоднородный рельеф поверхности – наряду с гладкими проплавленными участками присутствует большое количество кратеров, образованных при соударении агломератов смеси с расплавленной поверхностью. Через всю поверхность покрытия проходит сеть трещин и микропор.

2. В процессе кумулятивного синтеза покрытия из смеси «диоксид циркония–МУНТ» формируется большое количество карбида титана нестехиометрического состава, а сам титан представлен двумя фазами: исходным ГПУ-титаном и высокотемпературной ОЦК-фазой, которая образовалась вследствие быстрой закалки от высокой температуры в кумулятивной струе. Все фазы имеют малый размер структурных составляющих – не более 50 нм.

3. Образцы титановых подложек с покрытием показали высокую микротвердость в приповерхностных слоях, что связано с присутствием большого количества карбидной фазы и закалкой приповерхностных слоев, о чем свидетельствует присутствие метастабильной ОЦК-фазы титана.

Работа выполнена с использованием материально-технической базы научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Новосибирского государ-

ственного технического университета по ФЦП ... и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-90702-моб_ст).

Список литературы

1. Панин В.Е., Корчагин М.А., Ляхов Н.З. и др. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 520 с.
2. Курлов А.С., Гусев А.И. Фазовые равновесия в системе W – С и карбиды вольфрама // Успехи химии. – 2006. – Т. 75/ 7. – С. 687–708.
3. Громилов С.А., Кинеловский С.А., Попов Ю.Н., Тришин Ю.А. О возможности физико-химических превращений при кумулятивном нанесении покрытий // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т.33/6. – С. 127–130.
4. Кинеловский С.А., Громилов С.А. Особенности образования кристаллических фаз системы W-C-N в кумулятивном процессе // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т.37/2. – С. 135–139.
5. Кинеловский С.А., Громилов С.А. Рентгенографическое исследование карбидов вольфрама, полученных в условиях кумулятивного взрыва // Журнал структурной химии. – 2003. – Т. 44/3. – С. 486–493.
6. Кульков С.Н., Кинеловский С.А. Превращения в диоксиде циркония в условиях кумулятивного взрыва // Письма в ЖТФ. – 2008 – Т. 34/7. – С. 7–13.

Features of structure formation in the cumulative coatings on titanium substrates containing multilayer carbon nanotubes

A.A. Kozulin, S.S. Kulkov, S.A. Kinelovsky, V.K. Kedrinsky, S.V. Veselov, A.A. Ruktuev, S.N. Kulkov

The coatings obtained by the cumulative synthesis on the surface of titanium substrates were investigated in the work. The cumulative synthesis was based on a mixture of nanostructured ceramic powders of zirconia, multi-walled carbon nanotubes and nano-crystalline boron.

Key words: Cumulative synthesis, nanostructured coatings, phase analysis, microhardness.