

## Створення дифузійного бар'єру на міжфазній поверхні композиційних покриттів, зміцнених вуглецевими нанотрубками

В.Є. Панарін<sup>1,\*</sup>, М.Є. Свавільний<sup>1</sup>, А.І. Хомінич<sup>1</sup>, М.В. Кіндрачук<sup>2</sup>, А.О. Корнієнко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, б-р Академіка Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна

<sup>2</sup> Національний авіаційний університет, пр. Космонавта Комарова, 1, 03058 Київ, Україна

(Получено 16.06.2017; опубліковано online 24.11.2017)

Розглянуто особливості створення композиційних покриттів, зміцнених вуглецевими нанотрубками та існуючі підходи до оцінки міжфазної взаємодії у масивних композиційних матеріалах з волокнистою формою зміцнювача. Загальні положення теорії міжфазної взаємодії композиційних матеріалів перенесено з масивних об'єктів на нанорозмірні. Відзначено, що особливістю систем з нанорозмірними компонентами є неможливість контрольованої організації хімічної взаємодії на міжфазній поверхні через малі розміри зміцнювача, наприклад, вуглецевих нанотрубок. Товщина одностінних вуглецевих нанотрубок складає один атомний шар, що практично виключає можливість створення умов для контрольованої хімічної взаємодії на межі матриці з карбідоутворюючого металу та вуглецевими нанотрубками. У роботі теоретично обґрунтовано вирішення проблеми міжфазної взаємодії в наноконструктивних матеріалах шляхом створення дифузійного бар'єру з не карбідоутворюючого металу (зокрема міді) на поверхні вуглецевих нанотрубок. Найбільш ефективним засобом створення дифузійного бар'єру є конденсація електрично нейтрального пару металу на поверхні вуглецевих нанотрубок. Експериментально доведено можливість створення дифузійного бар'єру з міді на міжфазній поверхні у вигляді покриття, який в подальшому дозволить регулювати взаємодію металевих компонентів композиції з вуглецевими нанотрубками.

**Ключові слова:** Композиційні покриття, Вуглецеві нанотрубки, Міжфазна взаємодія, Дифузійний бар'єр, Плакування.

DOI: [10.21272/jnep.9\(6\).06023](https://doi.org/10.21272/jnep.9(6).06023)

PACS numbers: 61.48.De, 81.07.De

### 1. ВСТУП

Аналіз літературних даних показав, що створення композиційних покриттів на основі металу, зміцненого вуглецевими нанотрубками (ВНТ) є ефективним для досягнення високих триботехнічних та різальних властивостей [1-4]. У таких покриттях можна очікувати високих триботехнічних властивостей, оскільки відомо, що ВНТ мають низький коефіцієнт тертя та велику твердість, міцність, модуль Юнга і, таким чином, являють собою дуже ефективний зміцнювач композиту. Для більш повної реалізації механізму зміцнення, при розробці композиційних матеріалів (КМ), дуже важливу роль відіграє міжфазна взаємодія (МВ) на поверхні розділу матриця – зміцнювач. Проілюструвати важливість МВ можна на відомому прикладі дюралю, де зміцнення алюмінієвої матриці відбувається за рахунок виділення при старінні зон Гінье-Престону, які являють собою дискіподібні включення міді товщиною один – три атомних шари та діаметром 90 Å у алюмінієвій матриці. Дотримання заданого режиму старіння призводить до формування оптимальних розмірів зон Гінье-Престону, а їх кристалічна ґратка стає когерентно пов'язаною з алюмінієм, що забезпечує ефективне гальмування руху дислокацій і досягнення, таким чином, високих міцнісних характеристик. Недотримання заданого режиму відпалу, наприклад, перестаріння, викликає порушення когерентності, накопичення невідповідностей на межі дотичності ґраток міді та алюмінію і, як наслідок, виникнення на

міжфазній межі (ММ) мікротріщини, що призводить до зниження міцнісних характеристик сплаву [5, 8].

### 2. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБґРУНТУВАННЯ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Більшість КМ це термодинамічно нерівноважні системи, для яких характерним є наявність розвиненої сітки внутрішніх меж розділу фаз та градієнтів хімічних потенціалів матриці та армуючих елементів. Ці градієнти є рухомою силою процесів МВ, зокрема взаємної дифузії та хімічних реакцій. Обмежена оптимальна взаємодія на ММ необхідна для досягнення заданих механічних властивостей КМ, але більш інтенсивна взаємодія, як правило, призводить до їх зниження.

Для того, щоб властивості КМ були стабільні, особливо при високих температурах, його компоненти повинні бути хімічно сумісними. Хімічна сумісність вміщує такі поняття як термодинамічна та кінетична сумісність. Термодинамічна сумісність – це здатність матриці та армуючих елементів знаходитися у стані термодинамічної рівноваги необмежений час. Термодинамічно сумісні матеріали – такі, що практично не розчинні одне в одному в широкому інтервалі температур. Більшість КМ складається з термодинамічно несумісних компонентів, для яких з діаграм станів можна визначити тільки можливі фазові рівноваги та спрямованість реакцій взаємодії. Кінетична сумісність – це здатність компонентів КМ знаходитися у стані метастабільної рівноваги, контрольованої такими факторами як: адсорбція, швидкість дифузії,

\*skywork@imp.kiev.ua

швидкість хімічної реакції і т.п. Термодинамічно не- сумісні компоненти КМ можуть бути кінетично сумі- сні, тобто працювати у визначених температурно- часових інтервалах.

Відповідно до класифікації, яку запропонував А. Меткалф за видами міжфазної взаємодії матриці і зміцнюючих волокон усі КМ поділяються на 3 класи: 1 – волокна і матриця взаємно нерозчинні і не утво- рюють хімічних сполук; 2 – утворюють тверді розчини і не утворюють хімічних сполук; 3 – взаємодіють з утворенням хімічних сполук. Це умовна класифіка- ція, яка показує наскільки важливим є міжфазна взаємодія при створенні КМ.

Для КМ третього класу розрізняють три ділянки залежності міцності КМ від товщини реакційної зони  $x_3$  (рис. 1). На першій ділянці яскраво вираженої залежності міцності КМ від товщини зони не спосте- рігається. Тут товщина  $x_3$  мала (в середньому 0,5- 4 мкм) і концентрація напружень в ній менше ніж концентрація напружень, що обумовлена дефектами самого зміцнювача. Критична товщина  $x'_{кр}$  для пер- шої зони визначається рівнянням:

$$x'_{кр} = \left[ \frac{E_f}{10B\sigma_{Bf}} \right]^2 r', \quad (1)$$

де  $E_f$  – модуль Юнга зміцнюючого волокна;  $B$  – кое- фіцієнт, який залежить від розподілення напружень поблизу верхівки тріщини;  $r'$  – радіус кривини у вер- хівці тріщини;  $\sigma_{Bf}$  – напруження між волокном та матрицею.

При  $x_3 < x'_{кр}$  тріщини в реакційній зоні не впли- вають на міцність волокна.

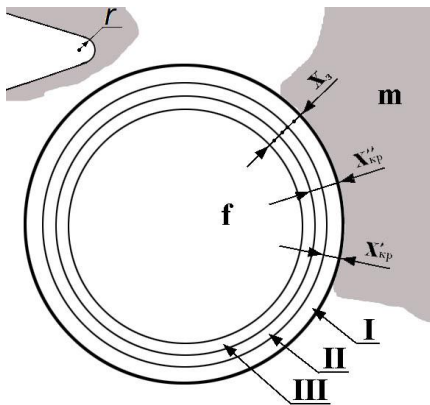


Рис. 1 – Схема виникнення реакційних зон (I, II, III), їх критичних товщин ( $x_{кр}'$ ) та радіусу у верхівки тріщини ( $r$ );  $m$  – матриця,  $f$  – зміцнююче волокно

На другій ділянці міцність КМ зменшується із збільшенням товщини реакційної зони. Тут  $x_3 > x'_{кр}$  і концентрація напружень в зоні вище, за концентра- цію напружень від власних дефектів волокна. Серед- ній розмір зони  $x_3$  для різних КМ складає 0,5-10 мкм. Існує друга критична товщина зони  $x''_{кр}$ , яка оціню- ється за формулою:

$$x''_{кр} = \left[ \frac{E_{пр}}{10B\sigma_{пр}} \right]^2 r'', \quad (2)$$

де  $E_{пр}$ ,  $\sigma_{пр}$  – модуль Юнга та межа міцності продуктів реакції.

В межах  $x'_{кр} \leq x_3 \leq x''_{кр}$  міцність КМ знижується із збільшенням  $x_3$ .

Межова деформація  $\varepsilon_f$  до руйнування волокон в КМ пов'язана з  $x_3$  рівнянням:

$$\varepsilon_f = \left( \frac{1}{10B} \right) \left( \frac{r}{x_3} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Третя ділянка починається при значеннях  $x_3 > x''_{кр}$ . Тут міцність волокна дорівнює міцності про- дуктів реакції і не залежить від товщини реакційної зони.

З наведених міркувань видно, що на сьогодніш- ній день розрахунки МВ у КМ виконуються лише для систем з мінімальними розмірами зміцнювача порядку десятих часток мікрона. Оцінки похибки таких розрахунків при переході до менших розмірів зміцнюючих волокон не існує. Можливо, це пов'язано з труднощами експериментального визначення МВ на системах з нанорозмірними складовими КМ, до яких, зокрема, належать ВНТ.

У КМ зв'язки між матрицею та волокнами можуть бути шести типів (рис. 2). Механічний зв'язок (рис. 2а) здійснюється за рахунок суто механічного зчеплення через нерівності контактуючих поверхонь матриці  $m$  і волокна  $f$  або за рахунок сил тертя. КМ з таким типом зв'язку мають низьку міцність при по- перечному розтягуванні. Цей тип зв'язку є характер- ним для КМ першого класу.

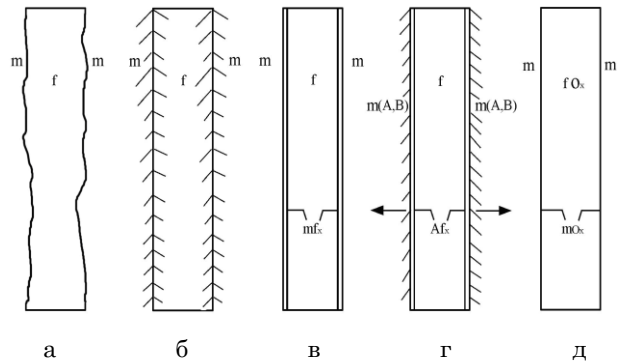


Рис. 2 – Схема основних типів зв'язку: а – механічний; б – змочування та розчинення; в – реакційний; г – обмінно-реакційний; д – оксидний

Зв'язок при змочуванні і взаємній розчинності (рис. 2б) реалізується завдяки силам поверхневого натягнення. Зазвичай змочування супроводжується невеликою взаємною розчинністю компонентів. Цей тип зв'язку реалізується при просоченні волокон  $f$  розплавленою матрицею  $m$  при відсутності хімічної реакції між ними. Він також є характерним для КМ першого класу.

Реакційний зв'язок (рис. 2в) виникає при проті- канні хімічної реакції на межі розділу  $f$  та  $m$  з утво- ренням нових хімічних сполук  $f_m$ . Цей тип зв'язків є характерним для КМ третього класу.

Обмінно-реакційний зв'язок (рис. 2г) є різнови- дом реакційного зв'язку, коли загальна хімічна ре- акція відбувається у декілька стадій, одна з яких кон-

тролює швидкість та повноту утворення зв'язку.

Оксидний зв'язок (рис. 2д) також можна розглядати як різновид реакційного зв'язку, який є характерним для металів  $m$  армованих волокнами з оксидів  $fO_x$ . Цей зв'язок реалізується за рахунок утворення або шпінелей на міжатомних межах, або продуктів реакції у вигляді оксидної плівки  $mO_x$  через яку здійснюється зв'язок.

Змішаний тип зв'язку виникає у КМ псевдо першого класу після руйнування оксидної плівки і початку хімічної або дифузійної взаємодії. Він реалізується, наприклад, при частковому переході систем псевдо першого класу у системи першого і третього класу.

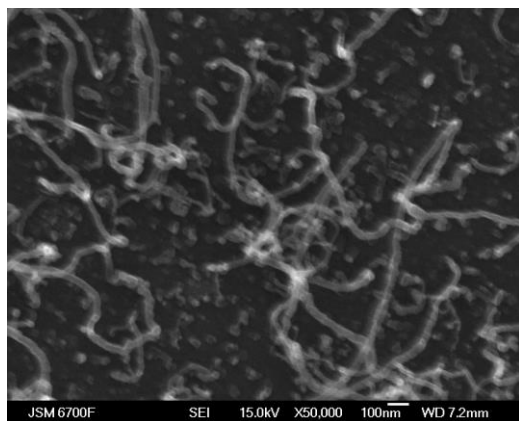
Особливістю композиційних покриттів метал – ВНТ є мала товщина стінок нанотрубок, це один атомний шар. Організувати контрольовану хімічну взаємодію (3 клас) на ММ практично неможливо тому, що один атомний шар вуглецевої нанотрубки швидко прореагує з утворенням карбіду, при контакті з карбідоутворюючим металом. Ефект від зміцнення ВНТ пропадає.

Вирішення проблеми оптимальної МВ в композиційних покриттях карбідоутворюючий метал – ВНТ можна шукати на шляху утворення дифузійного бар'єру між ВНТ та металевою матрицею. Такий бар'єр можна створити з металів, які хімічно не взаємодіють з вуглецем і не розчиняються в ньому. Одним з таких металів є мідь. Відсутність хімічної взаємодії міді з вуглецем підпадає під формування механізму першого класу (рис. 2а) – суто механічне зчеплення. Цей механізм характеризується мінімальною величиною сили когезії, але якщо мідь нанести тонким шаром рівномірно вкривши всю поверхню ВНТ тоді ефективність МВ буде визначатися рівно-

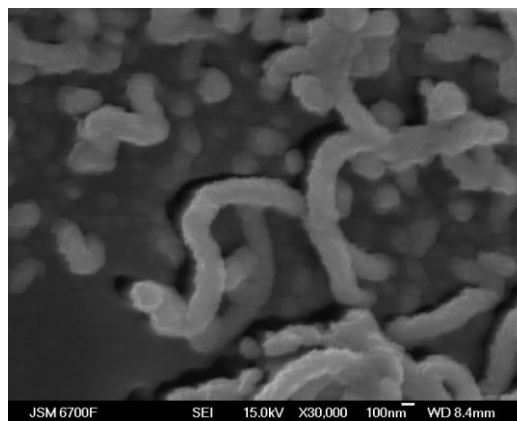
мірністю і щільністю заповнення простору між ВНТ карбідоутворюючим металом матриці та його властивостями. У роботі поставлено задачу вирішення проблеми МВ шляхом створення дифузійного бар'єру з міді на поверхні ВНТ.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

У нашій роботі ВНТ було вирощено на підкладці з титанового сплаву VT20 з прошарком нітриду титану TiN (рис. 3) із застосуванням методу CVD (Chemical Vapour Deposition) на модернізованій установці типу «Булат» для іонно-плазмового випарування. У вакуумній камері установки було додатково розміщено розроблений оригінальний пристрій на базі джерела іонів Пенінгу для утворення каталітичних центрів та спеціальний випаровувач з резистивним нагрівом, який дозволяв розплавляти у тиглі з оксиду алюмінію мідь, пари якої розповсюджувалися на підкладки з вирощеними на них ВНТ. Оскільки пара міді з електрично нейтральних атомів довільно розповсюджувалася в просторі і конденсувалася на усіх холодних поверхнях, включаючи ВНТ, на них утворювався тонкий рівномірний за товщиною шар міді (рис. 3б). Товщину шару міді на поверхні ВНТ можна контролювати з достатньою точністю шляхом підбору часу конденсації, температури розплаву, тиску газу, відстані між поверхнею розплаву та підкладкою з ВНТ, розміщенням додаткових екранів, тощо. Розташування ВНТ у просторі над підкладкою є довільним, що передбачає відсутність ізотропії властивостей по товщині або вздовж поверхні композиційного покриття, що буде сформовано в подальшому шляхом заповнення металічною матрицею простору між ВНТ.



а



б

Рис. 3 – Мікрофотографія ВНТ на підкладці з титанового сплаву VT20 з прошарком TiN: а – вихідний стан; б – ВНТ із сконденсованим шаром Cu

Із порівняння наведених зображень з практично однаковою збільшенням видно, що товщина вихідних ВНТ (рис. 3а) після плакування міддю зростає. Для точного визначення товщини шару міді на поверхні ВНТ та її розкиду, оскільки це є важливим чинником, РЕМ зображення було піддано кількісній обробці за допомогою програми Image-Pro Plus. Ста-

тистична обробка базувалася на великій кількості проаналізованих зображень вихідних та отриманих ВНТ, що забезпечило високу точність визначення товщини шару, яка становить 150-200 нм. На рис. 4 наведено приклад визначення товщини шару міді на поверхні ВНТ за допомогою програми кількісної обробки зображень Image-Pro Plus.

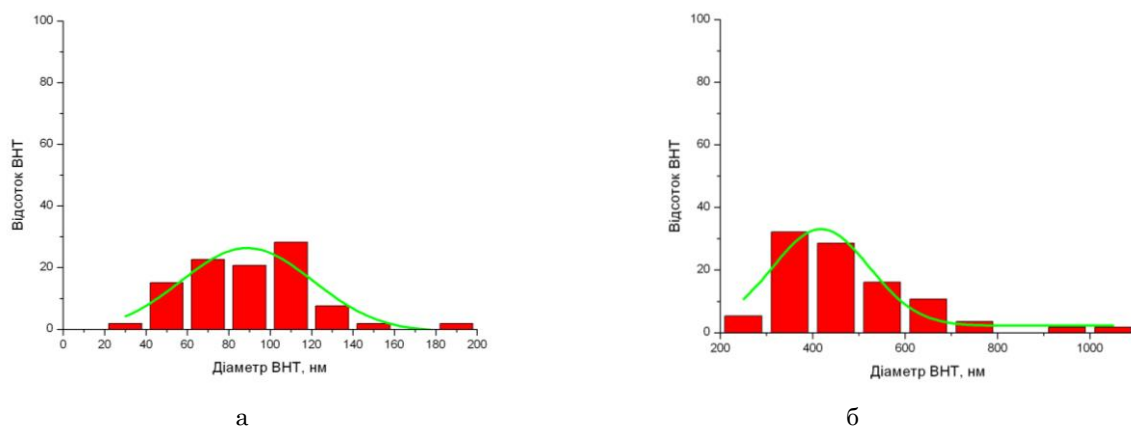


Рис. 4 – Розподіл максимальних діаметрів ВНТ до (а) та після (б) конденсації шару міді.

Важливо зазначити, що при конденсації шару  $\text{Cu}$  форма ВНТ лишилася незмінною, що вказує як на відсутність хімічної взаємодії між ними так і на відсутність напружень у ВНТ. Як вказувалося вище, товщину шару міді можна регулювати в широкому діапазоні, експериментально підбираючи оптимальні параметри за критеріями формування необхідної структури та властивостей композиту в цілому.

Вибір металу матриці для подальшого заповнення простору між ВНТ, тобто створення наноконпозиційного покриття, залежить від задачі, яку необхідно вирішувати. Наприклад, для надання високих триботехнічних характеристик в якості матриці доцільно обирати метали з високою зносостійкістю, твердістю, модулем Юнга. Якщо створювати композиційне покриття з високими різальними властивостями, треба обирати метали з високим модулем пружності, високою температурою плавлення, високою жароміцністю, або сплави на їх основі.

#### 4. ВИСНОВКИ

Для створення наноконпозиційних покриттів ме-

тал – ВНТ на поверхні конструкційних сплавів теоретично обґрунтовано та практично підтверджено можливість плакування ВНТ металом, який не вступає в хімічну взаємодію з ними і дозволяє регулювати в подальшому міжфазну взаємодією матриця – зміцнювач шляхом створення дифузійного бар'єру.

Якщо для створення дифузійного бар'єру обрати мідь, форма ВНТ після конденсації та їхні властивості не змінюються і виникає можливість регулювання товщини шару міді параметрами конденсації.

Важливо відзначити, що усі процеси створення каталітичних центрів на металевих та неметалевих підкладах, вирощування на них ВНТ, конденсації на ВНТ дифузійного бар'єру відбуваються в одному технологічному циклі без розгерметизації вакуумної камери установки.

#### ВДЯЧНОСТІ

Дослідження фінансувались в межах науково-дослідної роботи 121-ДБ17 «Наукові основи створення сучасних технологій інженерії поверхні деталей з титанових сплавів авіаційних трибомеханічних систем».

### Создание диффузионного барьера на межфазной поверхности композиционных покрытий, упрочненных углеродными нанотрубками

В.Е. Панарин<sup>1</sup>, М.Е. Свавильный<sup>1</sup>, А.И. Хоминич<sup>1</sup>, М.В. Киндрачук<sup>2</sup>, А.А. Корниенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 36, 03142 Киев, Украина*

<sup>2</sup> *Национальный авиационный университет, пр. Космонавта Комарова, 1, 03058 Киев, Украина*

Рассмотрены особенности создания композиционных покрытий, упрочненных углеродными нанотрубками и существующие подходы к оценке межфазного взаимодействия в массивных композиционных материалах с волокнистой формой упрочняющей фазы. Общие положения теории межфазного взаимодействия композиционных материалов перенесены с массивных объектов на наноразмерные. Отмечено, что особенностью систем с наноразмерными компонентами является невозможность контролируемой организации химического взаимодействия на межфазной поверхности из-за малых размеров упрочняющей фазы, например, углеродных нанотрубок. Толщина одностенных углеродных нанотрубок составляет один атомный слой, который практически исключает возможность создания условий для контролируемого химического взаимодействия на границе матрицы из карбидообразующего металла с углеродными нанотрубками. В работе теоретически обосновано решение проблемы межфазного взаимодействия в наноконпозиционных материалах путем создания диффузионного барьера из не карбидообразующего металла (в частности меди) на поверхности углеродных нанотрубок. Наиболее эффективным средством создания диффузионного барьера является конденсация электрически нейтрального пара металла на поверхности углеродных нанотрубок. Экспериментально дока-

зана возможность создания диффузионного барьера из меди на межфазной поверхности в виде покрытия, который в дальнейшем позволит регулировать взаимодействие металлических компонентов композиции с углеродными нанотрубками.

**Ключевые слова:** Композиционные покрытия, Углеродные нанотрубки, Межфазное взаимодействие, Диффузионный барьер, Плакирование.

## Creation of a Diffusion Barrier at the Interphase Surface of Composite Coatings Reinforced with Carbon Nanotubes

V.Ye. Panarin<sup>1</sup>, M.Ye. Svavil'nyy<sup>1</sup>, A.I. Khominych<sup>1</sup>, M.V. Kindrachuk<sup>2</sup>, A.O. Kornienko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36, Academician Vernadsky Boulevard, 03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup> *National Aviation University, 1, Kosmonaut Komarov Prosp., 03058 Kyiv, Ukraine*

The paper describes the features of creating of reinforced with carbon nanotubes composite coatings and existing approaches to the interphase interaction evaluation in massive composite materials with a fibrous form of the strengthening phase. General aspects of the composite material interphase interaction theory are transferred from massive to nanoscale objects. It is noted that for compositions with nanoscale components is difficult to create a controlled organization of chemical interaction on the interphase surface because of the strengthening phase small dimensions, for example, carbon nanotubes. The thickness of a single-walled carbon nanotube is one atomic layer, which practically excludes the possibility of controlled chemical interface interaction of a carbide-forming metal matrix with carbon nanotubes. The problem solution of interphase interaction in nanocomposite materials theoretically substantiated by creating a non-carbide-forming metal (particularly copper) diffusion barrier on the carbon nanotubes surface. The most effective way for a diffusion barrier creating is the condensation of an electrically neutral metal steam on the carbon nanotubes surface. It has been experimentally proved the possibility of creating a copper diffusion barrier as a coating on the interphase surface, which will allow regulating the interaction of the composition metal components with carbon nanotubes.

**Keywords:** Composite coatings, Carbon nanotubes, Interphase interaction, Diffusion barrier, Cladding.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. C.F. Deng, D.Z. Wang, X.X. Zhang, Y.X. Ma, *Mater. Lett.* **61**, 3229 (2007).
2. C. Carreno-Gallardo, I. Estrada-Guel, M.A. Neri, E. Rocha-Rangel, *J. Alloy. Compd.* **483**, 355 (2009).
3. M.O. Vasyliiev, B.M. Mordyuk, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, A.P. Burmak, M.V. Kindrachuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **38**, 545 (2016)
4. В.Є. Панарін, М.Є. Свавільний, А.І. Хомінич, М.В. Кіндрачук, С.В. Корбут, *Проблеми тертя та зношування* **56**, 5 (2011) (V.Ye. Panarin, M.Ye. Svavil'nyy, A.I. Khominych, M.V. Kindrachuk, Ye.V. Korbut, *Problemy tertya ta znoshuvannya* **56**, 5 (2011)) [In Ukrainian].