УДК681.891

М. В. КІНДРАЧУК[1], *В. Є. ПАНАРІН*[2], *М. Є. СВАВІЛЬНИЙ*[2], *А. О. КОРНІЄНКО*[1]

[1]***Національний авіаційний університет,***
[2]***Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України***

ОСОБЛИВОСТІ СТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ, ЗМІЦНЕНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

Розглянуто особливості створення композиційних покриттів, зміцнених вуглецевими нанотрубками та існуючі підходи до оцінки міжфазної взаємодії у масивних композиційних матеріалах з волокнистою формою зміцнювача. Особливістю систем з нанорозмірними компонентами є неможливість свідомої організації хімічної взаємодії на міжфазній межі через малі розміри зміцнювача, наприклад, вуглецевих нанотрубок. Теоретично обґрунтовано необхідність та експериментально доведено можливість створення дифузійного бар'єру на міжфазній межі, який дозволить свідомо регулювати взаємодію нанорозмірних компонентів композиції з вуглецевими нанотрубками.

Ключеві слова: *композиційні покриття, вуглецеві нанотрубки, міжфазна взаємодія, дифузійний бар'єр, плакування.*

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]. 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 композиційного зміцнення, при розробці композиційних матеріалів (КМ), дуже важливу роль відіграє міжфазна взаємодія (МВ) на межі розділу матриця – зміцнювач. Проілюструвати важливість МВ можна на відомому прикладі дюралю, де зміцнення алюмінієвої матриці відбувається за рахунок виділення при старінні зон Гіньє-Престону [2; 4], які являють собою дископодібні включення міді товщиною один – три атомних шари та діаметром 90 Å у алюмінієвій матриці. Дотримання заданого режиму старіння призводить до формування оптимальних розмірів зон Гіньє-Пристону, 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 [2; 4].

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 [5; 6]. Ці градієнти є рухомою силою процесів МВ, зокрема взаємної дифузії та хімічних реакцій. Обмежена взаємодія на ММ необхідна для оптимізації механічних властивостей КМ, але більш інтенсивна взаємодія, як правило, призводить до їх погіршення.

Для того, щоб КМ мав стабільні властивості, особливо при високих температурах, його компоненти повинні бути хімічно сумісними [5]. 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 темпера-

тур. 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, швидкість хімічної реакції і т.п. Термодинамічно несумісні компоненти КМ можуть бути кінетично сумісні, тобто працювати в визначених температурно-часових інтервалах.

Відповідно до класифікації, яку запропонував А. Меткалф [5] за видами міжфазної взаємодії матриці і зміцнюючих волокон усі КМ поділяються на 3 класи: 1 – волокна і матриця взаємно нерозчинні і не утворюють хімічних сполук; 2 – утворюють тверді розчини і не утворюють хімічних сполук; 3 – взаємодіють з утворенням хімічних сполук. Це умовна класифікація, яка показує наскільки важливим є міжфазна взаємодія при створенні КМ.

Для КМ третього класу розрізняють три дільниці залежності міцності КМ від товщини реакційної зони $x_з$ (рис. 1). На першій дільниці яскраво вираженої залежності міцності КМ від товщини зони не спостерігається. Тут товщина $x_з$ 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 першої зони визначається рівнянням [5]:

$$'x_{кр} = \left[\frac{E_f}{10B\sigma_{Bf}}\right]^2 r' \qquad (1)$$

де E_f – модуль Юнга зміцнюючого волокна; B – коефіцієнт, який залежить від розподілення напружень поблизу верхівки тріщини; r' – радіус кривизни у верхівці тріщини; σ_{Bf} – напруження між волокном та матрицею. При $x_з < 'x_{кр}$ тріщини в реакційній зоні не впливають на міцність волокна.

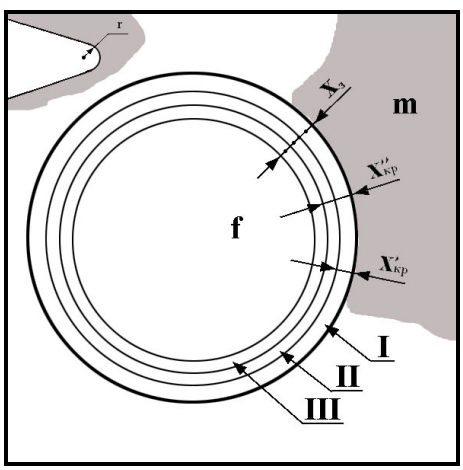


Рис.1. Схема виникнення реакційних зон (I, II, III), їх критичних товщин ($x_{кр}$) та радіусу у верхівки тріщини (r); m – матриця, f – зміцнюючи волокно

На другій дільниці міцність КМ зменшується із збільшенням товщини реакційної зони. Тут $x_з > 'x_{кр}$ і концентрація напружень в зоні вище, за концентрацію напружень від власних дефектів волокна. Середній розмір зони $x_з$ для різних КМ складає 0,5–10мкм. Існує друга критична товщина зони $''x_{кр}$, яка оцінюється за формулою:

$$''x_{кр} = \left[\frac{E_{пр}}{10\hat{A}\sigma_{пр}}\right]^2 r'' \qquad (2)$$

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

В межах $''x_{кр} \geq x_з \geq 'x_{кр}$ міцність КМ знижується із збільшенням $x_з$.

Межова деформація ε_f до руйнування волокон в КМ пов'язана з $x_з$ рівнянням:

$$\varepsilon_f = \left(\frac{1}{10B}\right)\left(\frac{r}{x_з}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

Третя дільниця починається при значеннях $x_з > ''x_{кр}$. Тут міцність волокна дорівнює міцності продуктів реакції і не залежить від товщини реакційної зони.

З наведених міркувань видно, що на сьогоднішній 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) [5]. Механічний зв'язок (рис. 2, *а*) 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 поперечному розтягуванні. Цей тип зв'язку є характерним для КМ першого класу.

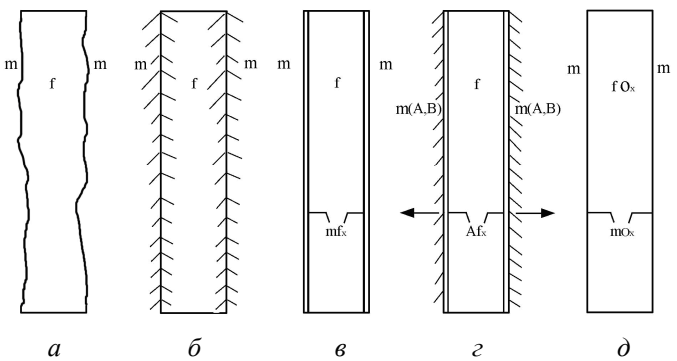


Рис. 2. Схема основних типів зв'язку: *а* – механічний; *б* – змочування та розчинення; *в* – реакційний; *г* – обмінно-реакційний; *д* – оксидний

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

Реакційний зв'язок (рис. 2, *в*) виникає при протіканні хімічної реакції на межі розділу *f* та *m* з утворенням нових хімічних сполук $f_x m_y$. Цей тип зв'язків є характерним для КМ третього класу.

Обмінно-реакційний зв'язок (рис. 2, *г*) є різновидом реакційного зв'язку, коли загальна хімічна реакція відбувається у декілька стадій, одна з яких контролює швидкість та повноту утворення зв'язку.

Оксидний зв'язок (рис. 2, *д*) також можна розглядати як різновид реакційного зв'язку, який є характерним для металів *m* армованих волокнами з оксидів fO_x.

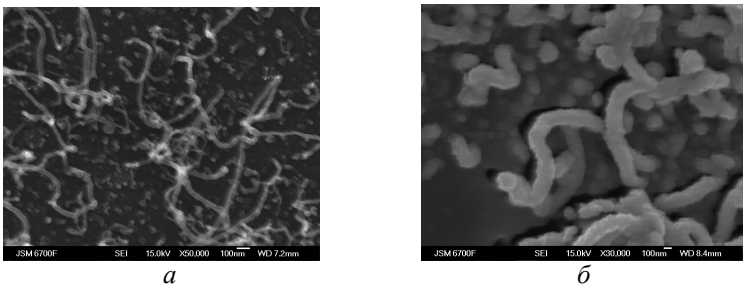
Цей зв'язок реалізується за рахунок утворення або шпінелей на міжатомних межах, або продуктів реакції у вигляді оксидної плівки mO_x через яку здійснюється зв'язок.

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 одностінних 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. Ефект від зміцнення ВНТ пропаде.

Вирішення проблеми оптимальної МВ в композиційних покриттях метал – ВНТ можна шукати на шляху утворення дифузійного бар'єру між ВНТ та карбідоутворюючою 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. 2, *а*) – 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 рівномірністю і щільністю заповнення простору між ВНТ металом матриці та його властивостями.

У нашій роботі ВНТ було вирощено на підкладці з нітриду титану TiN (рис. 3) із застосуванням методуCVD (Chemical Vapour Deposition) на установці іонно-плазмового напилення типу «Булат». Розташування ВНТ у просторі довільне, що передбачає відсутність анізотропії властивостей по товщині або вздовж поверхні композиційного покриття, що буде сформовано в подальшому.



а *б*

Рис. 3. Розташування ВНТ у просторі на підкладці з TiN:
а – вихідний стан; *б* – напилення міддю

Мідь наносили тонким шаром на поверхні ВНТ в тій самій установці.

Із порівняння наведених зображень з однаковим збільшенням видно, що товщина вихідних ВНТ (рис. 3, *а*) після плакуванням міддю зросла приблизно у 3–4 рази (рис. 3, *б*) і становить 150–200мкм. При цьому форма ВНТ лишилася незмінною, що вказує на відсутність хімічної взаємодії між ними та міддю. Товщину шару міді можна регулювати в широкому діапазоні, змінюючи параметри плакування.

Вибір металу для подальшого заповнення простору між плакованими ВНТ 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.

Висновки. Для створення композиційних покриттів метал – ВНТ обґрунтовано та практично підтверджено можливість плакування ВНТ металом, який не вступає в хімічну взаємодію з ними і дозволяє керувати в подальшому міжфазною взаємодією матриця – зміцнювач шляхом створення дифузійного бар'єру.

Якщо в якості плакуючого металу обрати мідь, форма ВНТ після плакування не змінюється і лишається можливість регулювання товщини плакуючого шару параметрами нанесення.

Список літератури

1. Панарін В. Є. Потенційні можливості зміцнення ріжучого інструменту композиційними покриттями з вуглецевими нанотрубками / В. Є. Панарін, М. Є. Свавільний, А. І. Хоміч, М. В. Кіндрачук, Є. В. Корбут // Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. збірн. – К.: НАУ, 2011. – Вип.5. – С.5–16.

2. Технология конструкционных материалов: Учебник для студентов машиностроительных специальностей ВУЗов / А. М. Дальский, Т. М. Барсукова, Л. Н. Бухаркин и др.; Под ред. А. М. Дальского. – 5-е изд., исправленное. — М.: Машиностроение, 2004. — 512 с.

3. Фридляндер И. Старение – не всегда плохо. Наука и жизнь. №6, 2007.

4. Фетисов Г. П. Материаловедение и технология металлов: Учеб. для студентов машиностр. спец. ВУЗов / Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюшин; под ред. Г.П. Фетисова. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 2005. – 862 с.

5. Меткалф А. Г. Введение в обзор.– В кн.: Поверхности раздела в металлических композитах/ Под ред. А.Г. Меткалфа. – М. «Мир», 1978. Композиционные материалы. Т.1. –С.11–41.

6. Композиционные материалы. Справочник. Под ред. д.т.н. Д.М. Карпиноса. – Киев. Наук. думка. 1985. –592 с.

Стаття надійшла до редакції 01.12.2016

M. V. KINDRACHUK, *V. E. PANARIN*, *N. E. SVAVILNY*, *A. O. KORNIENKO*

CREATING SPECIFICS OF COMPOSITE COATINGS, HARDENED BY CARBON NANOTUBS

The specifics of creating of composite coatings, hardened by carbon nano-tubs, and existing approaches to an interface interaction assessment in bulk composites with the febrile form hardened are considered. Feature of systems with nanoscale components is the impossibility of the conscious organisation of chemical interaction on interface because small dimensions hardener, for example, carbon nanotubs. Theoretically proved the necessity and possibility a diffusive barrier building on interface which will allow controlling consciously interaction nanoscale components of composition with carbon nanotubs is experimentally shown.

Key words: composite coatings, carbon nanotubes, interphase interaction, diffusion barrier, cladding.

Кіндрачук Мирослав Васильович – д-р техн. наук, професор, Національний авіаційний університет, kindrachuk@ukr.net

Панарін Валентин Євгенович – д-р техн. наук, старший науковий співробітник, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Свавільний Микола Євгенович – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Корнієнко Анатолій Олександрович – канд. техн. наук, доцент, Національний авіаційний університет