

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТРИБО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТРИЧНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

Горох Г.Г.¹, Пашечко М.И.², Лозовенко А.А.¹, Шпилевский Э.И.³ (БГУИР¹, ЛПИ², ИТМО³, г. Минск^{1,3}, г. Люблин², Беларусь^{1,3}, Польша²)
Тел.: +375 (17) 2938047; E-mail: gorokh@bsuir.by

Abstract: *The nanoporous anodic alumina matrixes with embedded into the pores the tubular carbon nanostructures were synthesized by pyrolysis of fluid hydrocarbon xylene with 1% ferrocene. The structure and composition of the composite films were examined by scanning electron microscopy, Auger analysis and Raman spectroscopy. Investigations of mechanical and tribological properties of nanostructured oxide-carbon composite performed by scratching and nanoindentation showed nonlinear dependencies of the frictional force, penetration depth of the cantilever, hardness and plane strain modulus on the load. The results showed the high mechanical strength of nanostructured oxide-carbon composite.*

Keywords: *nanoporous anodic alumina, carbon nanostructure, strengthening coatings, friction coefficient*

Использование диспергированных в матрице неорганических наполнителей из наноразмерных частиц и структур позволяет существенно повысить износостойкость материалов. Механические и трибологические характеристики материалов, покрытых матричными пленками, возрастают в несколько раз. Кроме этого, такие матричные нанокомпозиты обладают высокой абляционной стойкостью, что открывает перспективы их использования для защиты поверхности изделий, эксплуатируемых в условиях воздействия высоких температур. В качестве модельной системы для подобных исследований могут быть использованы матричные пленочные структуры самоупорядоченного нанопористого анодного оксида алюминия (АОА), который обладает уникальной периодической ячеисто-пористой структурой (подобной пчелиным сотам), параметрами которой (размерами пор и их количеством) можно управляемо варьировать в широких пределах от 10 до 200 нм и от 10^{12} до 10^8 см², соответственно. Нанопористые диэлектрические матрицы, модифицированные углеродными наноструктурами с высокими физико-химическими свойствами, такими как химическая стойкость, высокая прочность, жесткость, ударная вязкость, теплопроводность, являются перспективным материалом для упрочняющих покрытий.

В настоящей работе представлены результаты формирования композитных углеродсодержащих покрытий, представляющих собой тонкие матрицы анодного оксида алюминия, пористый каркас которых от основания до поверхности заполнен трубчатыми углеродными наноструктурами, а также исследований их состава, структурных, механических и трибологических характеристик.

Экспериментальные образцы, представляли собой напыленные на кремниевые подложки в вакууме пленочные системы Al/Ti толщиной 1,5 мкм и 0,2 мкм соответственно. Исследуемые пленки АОА формировали методом двухстадийного электрохимического анодирования [1] слоев Al в 0,4 М водных растворах щавелевой (ЩК), малоновой (МК) и ортофосфорной (ОФК) кислот при постоянной плотности тока равной 6 мА/см², при этом потенциалы анодирования составляли 45, 90 и 150 В, соответственно. В результате чего были сформированы упорядоченные нанопористые матрицы с разным размером пор и с толщиной оксида 1,2 мкм. После анодирования образцы промывали в проточной деионизованной воде, сушили на центрифуге и в термостате при 150 °С в течение 20 мин. Модифицирование пленок анодного оксида алюминия осуществляли после анодирования в селективном растворе на основе ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида, удаляя загрязненный слой оксида

внутри пор и увеличивая объемную пористость до требуемой величины.

С использованием рабочего макета оборудования первоначально были исследованы технологические процессы каталитического пиролиза жидких углеводородов (бензол, ксилол) с использованием «летучих» катализаторов в условиях вариации температурного режима реакционной зоны ($700 \div 1200^\circ \text{C}$), концентрации катализатора в углеводородной смеси (ферроцен, $1 \div 10\%$) и скорости газа-носителя (Ar , $50 \div 200 \text{ см}^3/\text{мин.}$). Установлены режимы эффективного выхода графитоподобной фракции в качестве исходной для синтеза углеродных наноструктур (УНС). Наиболее однородного роста УНС в порах матриц АОА с различной морфологией удалось достичь в результате газофазного каталитического пиролиза 1% весового раствора ферроцена ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) в *o*-ксилоле (C_8H_{10}) в среде $\text{N}_2 - 225 \text{ см}^3/\text{мин.}$, $\text{NH}_3 - 75 \text{ см}^3/\text{мин.}$ Скорость подачи жидкого углеводорода составляла $0,16 \text{ см}^3/\text{мин.}$, время синтеза 5 мин.

На микрофотографиях (рис.1), полученных в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), показаны поперечные сечения образцов с УНС в пористых матрицах АОА, сформированных в щавелевокислом электролите с диаметрами пор около 45 нм (образец ЦК-45), в малоновокислом электролите с порами около 90 нм (образец МК-90) и в ортофосфорнокислом растворе с размерами пор 150 нм (образец ОФК-150). В процессе пиролиза углеводородов на стенках пор АОА образовались УНС, по форме напоминающие трубки, повторяющие рельеф и наногеометрию пор, равномерно распределяясь от основания по всей длине пор, не выходя на поверхность АОА. Внешний диаметр УНС соответствовал диаметрам пор, а диаметр внутреннего отверстия и толщина стенок УНС составляли примерно $1/3$ от внешнего диаметра, что составляло для ЦК-45 $\sim 15 \text{ нм}$, для МК-90 $\sim 30 \text{ нм}$ и для ОФК-150 $\sim 50 \text{ нм}$. При этом сформированные УНС отличались очень узким распределением размеров для всех типов матриц.

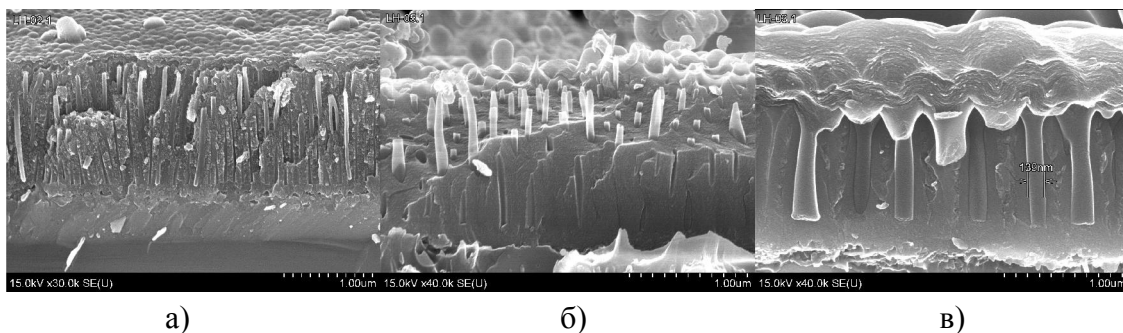


Рис. 1. СЭМ микрофотографии поперечного сечения АОА с УНС:
а) образец ЦК-45; б) образец МК-90; в) образец ОФК-150

Методом Оже-электронной спектроскопии были получены Оже-спектры и профили распределения элементов в композитной регулярной матрице АОА с вертикально ориентированными УНС от поверхности до подложки (рис.2,а). Спектр показывает изменения концентраций основных элементов (алюминий – Al, кислород – O, углерод – C, титан – Ti, кремний – Si) в результате поэтапного стравливания ионной бомбардировкой поверхности структуры со скоростью порядка $100 \text{ нм}/\text{мин.}$ На поверхности структуры элементом с максимальной концентрацией является C, что связано с присутствием тонкого слоя углерода, покрывающего поверхность пористой матрицы. Через $40-50 \text{ нм}$ от поверхности структуры появляются O и Al входящие в состав оксида. Их концентрации и концентрация углерода остаются приблизительно постоянными по всей толщине оксида, что свидетельствует об однородности углеродсодержащей структуры, располагающейся по всей длине поры. При

приближении к основанию пор концентрация С начинает снижаться, и С начинает контактировать с подслоем Ti. Здесь на спектре уже появляется Si, раньше, чем фронт травления достигает кремниевой подложки, концентрация которого увеличивается при продвижении вглубь. Это связано с тем, что под воздействием высоких температур при синтезе УНС произошла диффузия атомов кремния из подложки в титановый подслейс образованием силицид титана. С помощью Оже-анализа получено соотношение концентраций атомов Al, O и C. В обычном Al₂O₃ отношение концентраций Al и O составляет 2/3, что эквивалентно соотношению 40% Al к 60% O. После синтеза УНС концентрации Al и O соответственно снизились и составили 29% и 52%. Это связано с тем, что в процессе высокотемпературного синтеза на внутренней поверхности стенок пор произошло восстановление Al и O из оксида посредством углерода, при этом кислород улетучился, а алюминий соединился с углеродом с образованием Al₄C₃ [2].

Состав углеродных нанотрубок исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с использованием КР-спектрометра "SPECTRA PRO 500" (Acton) с длиной волны возбуждения 532 нм мощностью = 25 мВт. В КР-спектре (рис.2б) присутствует полоса в области 1580 см⁻¹, соответствующая дважды вырожденным деформационным колебаниям шестичленного кольца в E_{2g} электронной конфигурации D_{4h} кристаллической симметрии [2]. Вторая полоса в области 1360 см⁻¹ соответствует вибрационным состояниям нарушенной гексагональной решетки вблизи границы кристалла и свидетельствует о наличии не полностью упорядоченных переходных форм углерода (измельченный графит, сажа) [3,4].

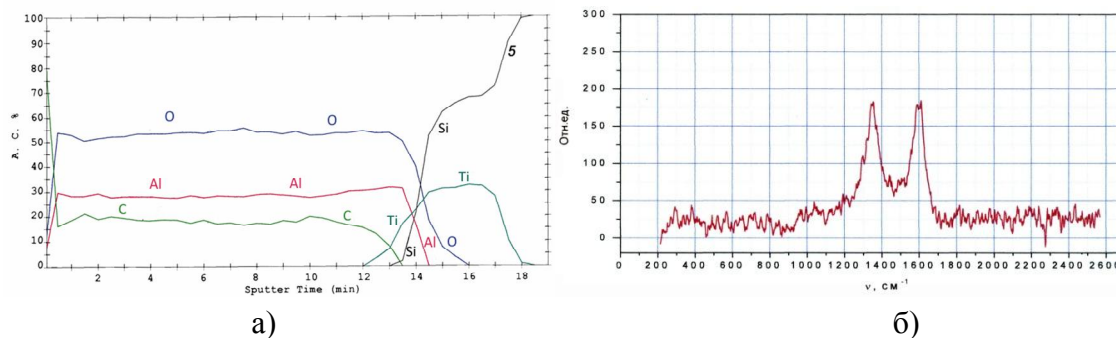


Рис. 2. Оже-спектр распределения элементов в матрице АОА (образец ШК-45), с синтезированными УНС (а), КР-спектр УНС (б), после удаления матрицы АОА

Трибологические и механические свойства углеродно-оксидных композитных пленок проводили с использованием Nano Scratch Tester (NST) и Ultra Nano Hardness Tester (UNHT) CSM Instruments. Скретч-тестером путем линейного царапания кантилевером ST-322 с алмазным наконечником радиусом 2 мкм,двигающимся вдоль поверхности структуры со скоростью 0,01 мм/с при возрастающей нагрузке на конце кантилевераскретчестера от 0,1 до 50 мН со скоростью 1 мН/с, проводили измерения зависимостей силы трения, коэффициента трения, устойчивости поверхности, глубины проникновения кантилевера относительно исходной толщины пленки от нагрузки для трех типов пленок. Полученные зависимости силы трения, коэффициента трения и глубины проникновения кантилевера от приложенной нагрузки приведены на рис. 3.

Результаты исследований показали высокую механическую прочность углеродно-оксидных композитных пленок, при максимальной нагрузке 50 мН глубина проникновения алмазной иглы диаметром 2 мкм не превысила 20% от 1,5 мкм пленки после первого прохода и 40% после шестого прохода для образца ШК-45. С увеличением диаметров УНС глубина проникновения иглы после шестого прохода достигала 75% (образец ОФК-150). Показана нелинейная зависимость силы трения, коэффициента трения, глубины проникновения кантилевера от прикладываемой

нагрузки для всех образцов, при этом коэффициент трения слабо изменяется при нагрузках до 20 мН. Установлено, что композитные пленки с наименьшим диаметром УНС (ЩК-45) обладают наименьшим коэффициентом трения и наименьшей глубиной проникновения кантилевера при максимальной нагрузке, и с увеличением диаметров УНС, коэффициент трения и глубина проникновения возрастают.

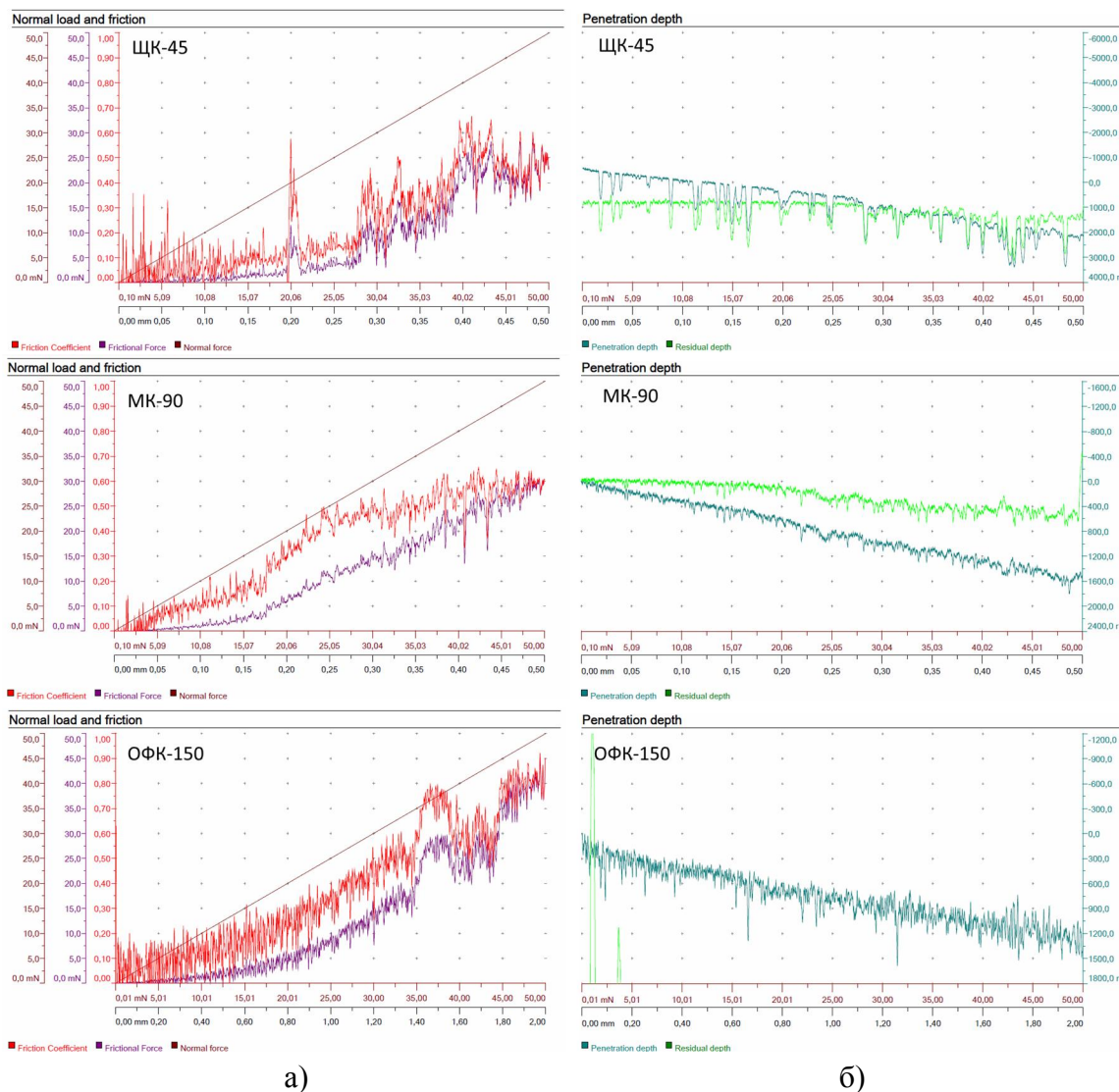


Рис. 3. Зависимости силы трения, коэффициента трения (а) и глубины проникновения кантилевера (б) от приложенной нагрузки

Наноиндентирование осуществлялось с применением трехгранных алмазных инденторов Берковича. Опыты проводились при максимальных нагрузках P_{max} 10, 30 и 50 мН. Процедура заключалась в нагружении индентора до P_{max} со скоростью 20 мН/мин и выдержке в течение 30 с и последующей разгрузке. Для каждого значения P_{max} для каждого исследуемого образца выполнялось по 5 уколов для определения среднего значения микротвердости и модуля упругости. Анализ диаграмм наноиндентирования проводили по методике Оливера-Фарра [5]. Данные по средним значениям микротвердости и модуля упругости представлены в таблице 1. Из приведенных данных видно, что у пленок с различными диаметрами УНС величина измеряемой микротвердости (Н) различается, но значение Н уменьшается с ростом диаметра углеродных наноструктур. В случае образца ОФК-150 величина Н при

$P_{\max} = 50$ мН существенно превышает микротвердость для остальных образцов. Это связано с проникновением индентора через границу раздела пленка/подложка. До тех пор пока индентор не приблизится к границе раздела пленка/подложка, пластическая деформация, вызванная проникновением индентора внутрь образца, локализуется главным образом внутри пленки. В результате измеряемое значение твердости отражает отклик материала пленки. При проникновении индентора через границу раздела пленка/подложка начинается деформация кремниевой подложки, что вызывает резкий рост твердости образца до значений, стремящихся к твердости подложки, что видно для образца ОФК-150: при максимальной нагрузке 50 мН индентор погрузился на глубину 1,2 мкм, то есть достиг границы раздела пленка/подложка, что и вызвало резкий рост микротвердости образца.

Таблица 1 - Основные характеристики композитных пленок при наноиндентировании

№ образца	Нагрузка, P_{\max}	Глубина проникновения, h	Микротвердость H , МПа	Модуль упругости E_p , ГПа
ЩК-45	50 мН	555 нм	5882,3	71,3
	30 мН	475 нм	2605,2	49,6
	10 мН	380 нм	2495,4	46,1
МК-90	50 мН	920 нм	5102,7	72,5
	30 мН	780 нм	2284,2	54,4
	10 мН	445 нм	2141,4	61,3
ОФК-150	50 мН	1235 нм	7128,4	53,1
	30 мН	950 нм	1602,2	39,3
	10 мН	820 нм	631,7	14,9

Таким образом, в результате управляемого синтеза трубчатых УНС методом химического газофазного каталитического пиролиза углеводородов в матрицах АОА сформированы композитные углеродно-оксидные пленки АОА/УНС, обладающие высокими трибологическими и механическими, полезными для практического применения, свойствами. Методы формирования функциональных пространственно-упорядоченных матричных наноконпозиционных углеродсодержащих покрытий легко могут быть интегрированы в стандартную технологию, и позволяют формировать, используя матрицу пористого АОА, функциональные покрытия с воспроизводимыми свойствами, точно контролируемой толщины и микроструктуры на изделиях произвольной формы.

Список литературы: 1. Синтез нанопроводов InSb в модифицированных матрицах анодного оксида алюминия / Г.Г. Горох, И.А. Обухов, А.А. Позняк, А.А. Лозовенко, А.И. Захлебаева, Е.А. Сочнева // 22-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2012) : материалы конф., в 2 т., Севастополь, 10-14 сент. 2012 г. / Вебер ; редкол. : П.П. Ермолов [и др.]. - Севастополь, 2012. - Т.2. - С. 655-658. 2. Valentini L. et al. Effects of oxygen annealing on gas sensing properties of carbon nanotube thin films // Thin solid films. – 2003. – Т. 436. – №. 1. – С. 95-100. 3. Kim M. J. et al. Growth of carbon nanotubes with anodic aluminum oxide formed on the catalytic metal-coated Si substrate // Diamond and Related Materials. – 2003. – Т. 12. – №. 3. – С. 870-873. 4. Mercier S., Ehrburger P., Lahaye J. Interfacial reactivity in aluminium/carbon fibre composites // Le Journal de Physique IV. – 1993. – Т. 3. – №. C7. – С. C7-1723-C7-1726. 5. Oliver W. C., Pharr G. M. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // Journal of materials research. – 1992. – Т. 7. – №. 6. – С. 1564-1583.