

УДК 531.4:621.3

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПРОВОДЯЩИХ МЕТАЛЛОВ И УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ ДЛЯ ПОДВИЖНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ

*д-р техн. наук, проф. А.А. ХМЫЛЬ, канд. техн. наук, доц. В.Л. ЛАНИН*  
*(Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск),*  
*канд. физ.-мат. наук, доц. Э.М. ШПИЛЕВСКИЙ*  
*(Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск)*

*Исследованы структура, электрические и трибологические свойства объемных и пленочных композиционных материалов, содержащих проводящие металлы и углеродные наночастицы и полученных вакуумным напылением, электрохимическим осаждением и металлургическим плавлением.*

**Введение.** Композиционные материалы на основе проводящих металлов и углеродных наночастиц перспективны для изготовления сильноточных электрических контактов. Углеродные наночастицы, входящие в состав композиционных материалов, обладают неординарными механическими свойствами: их прочность в 100 раз превышает прочность стали, а плотность при этом – в 6 раз меньше [1]. Электрические свойства нанотрубок могут изменяться на 5 порядков от свойств металлических материалов до полупроводниковых без введения дополнительной примеси [2], поэтому они представляют собой уникальный компонент для создания композиционных материалов.

Для улучшения эксплуатационных характеристик изделий, работающих в условиях трения, высоких температур, агрессивной среды, наносят композиционные электрохимические покрытия, которые получают из суспензий, представляющих собой электролиты с добавкой определенного количества высокодисперсного порошка наночастиц. Такие покрытия являются многофазными и характеризуются наличием межфазной границы между матрицей и дисперсной фазой. Под действием электрического тока на поверхности катода осаждается металл и частицы дисперсной фазы, которые цементируются матрицей. На состав и свойства покрытий существенное влияние оказывают условия электролиза: плотность тока, температура, перемешивание, концентрация частиц и др. Для улучшения физико-механических свойств и повышения износостойкости перспективно использование наноразмерных частиц дисперсной фазы.

Структура композиционных материалов, содержащих в качестве дисперсной фазы углеродные наночастицы размерами 6...10 нм, является мелкокристаллической и обеспечивает высокие механические свойства и низкое стабильное электрическое сопротивление. Частицы могут включаться в металлическую матрицу и способствовать улучшению износостойкости покрытий. Такие частицы представляют собой сферы, состоящие из атомов углерода, которые, находясь на поверхности трущихся материалов, играют роль смазки и обеспечивают низкое значение коэффициента трения.

**Методы исследований.** Для получения композиционных материалов, содержащих металлы (медь, алюминий, серебро) и углеродные компоненты (фуллерены, нанотрубки), нами использовались вакуумное напыление, металлургическое сплавление и электрохимическое осаждение.

В работе исследовано влияние технологических условий на структуру и свойства материалов, полученных введением углеродных частиц в металлическую матрицу.

Вакуумное напыление металлов и углеродных наночастиц  $C_{60}$  проводили на вакуумном универсальном посту ВУП-4 при остаточном давлении воздуха не более  $1 \cdot 10^{-4}$  Па. Поскольку молекулы  $C_{60}$  сублимируют при температурах ниже 700 К, а для испарения металлов требуются температура более 1000 К, то для формирования металл-фуллеренового потока использовалось два испарителя. Медь и алюминий испарялись из молибденовых испарителей, для сублимации молекул  $C_{60}$  использовались танталовые пеналы. Необходимая концентрация фуллеренов в плёнке поддерживалась определённым отношением скоростей поступления атомов металла и фуллерена:

$$\frac{n_{C_{60}}}{n_{Me} + n_{C_{60}}} = 1 - \left[ 1 + \frac{v_{C_{60}}(T_{C_{60}})}{v_{Me}(T_{Me})} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где  $n_{C_{60}}$ ,  $n_{Me}$  – концентрации молекул  $C_{60}$  и атомов металла в плёнке;  $v_{C_{60}}$  – скорость увеличения количества молекул  $C_{60}$  на подложке;  $v_{Me}$  – скорость увеличения количества атомов металла на подложке;  $T_{C_{60}}$ ,  $T_{Me}$  – температуры испарителя фуллеренов и металла соответственно.

Плотности потока молекул фуллерена и атомов металлов определялись с помощью экспериментально построенных номограмм температурной зависимости их скорости испарения. Управление атомно-молекулярными потоками осуществлялось изменениями:

- плотности потока компонентов при неизменном долевом составе за счет изменения расстояния от испарителей до подложки;

- энергии атомов и молекул в момент их соударения с подложкой, что достигалось изменением температуры испарителей;

- долевого состава атомов металла и молекул фуллерена (достигалось выбором режимов и нанесения по диаграммам плотности потоков для металла и фуллерена).

Вакуумное осаждение плёнок обеспечило лёгкую управляемость концентрацией, высокую чистоту, возможность управления толщиной и структурой, высокое качество поверхности. Недостатками являются малые толщины получаемых слоёв, низкая адгезия толстых плёнок, потребность в вакууме.

Получение композиционных гальванических покрытий на основе металла и углеродных наночастиц электрохимическим осаждением включало: приготовление электролита; обезжиривание деталей в щелочном растворе (химическое и электрохимическое); травление химическое матовое и глянцевое; активирование химическое в слабом растворе кислоты; гальваническое осаждение в электролите. Отличительная особенность процесса – необходимость постоянного перемешивания электролита для равномерного распределения взвешенных наночастиц в объёме. Необходимый режим обеспечивался с помощью модельных ванн с электромагнитной мешалкой, специальных ванн, в которых электролит прокачивался насосом или ультразвукового диспергирования частиц в электролите [3].

При получении композиционных материалов металлургическим сплавлением коллоидный раствор нанотрубок добавляли в расплав металла при интенсивном ультразвуковом перемешивании расплава. Методика этого метода включала операции: расчёт массовых долей компонентов исходя из массы образца и объёма толуола для получения взвеси углеродных наночастиц в толуоле; получение навески из металлической фольги; получение взвеси углеродных наночастиц в толуоле с помощью ультразвука; очистка поверхности навески из металлической фольги; осаждение взвеси углеродных наночастиц в толуоле на поверхность навески; сушка фольги с нанесённой взвесью углеродных наночастиц в толуоле; сворачивание фольги и ее нагрев в вакууме до температуры 630 °С и быстрое охлаждение; взвешивание и шлифовка поверхности полученного образца; протравливание поверхности образца.

Достоинства метода – высокая производительность; возможность получения изделий заданной формы. Недостаток – низкая однородность состава материала.

На практике выбор методов может зависеть от необходимых свойств получаемых покрытий, возможности сопряжения с другими технологиями, стоимости [4, 5].

**Результаты исследований и их обсуждение.** Реальная концентрация углерода в покрытиях определялась методом рентгеновского микроанализа по интенсивности характеристического рентгеновского излучения. Толщина покрытий измерялась методом оптической интерферометрии. Покрытия осаждались на подложки из стекла, оксидированного кремния при температурах 20 °С, 120 и 250 °С.

Исследование тонкой структуры материалов покрытий с углеродными наночастицами проведено на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в медном (Cu-K $\alpha$ ) излучении с использованием плоского монохроматора и пиролитического графита на отражённом пучке. Введение в электролит наночастиц в количестве 0,5...15 г·дм<sup>-3</sup> приводит к измельчению осадка и уменьшению размера блоков мозаики с 33,4 до 30,5 нм при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> и с 31,1 до 29,5 нм при 3 А·дм<sup>-2</sup>. С увеличением плотности тока при 15 г·дм<sup>-3</sup> частиц с 1 до 4 А/дм<sup>2</sup> размер блоков уменьшается с 31,1 до 27,7 нм. Измельчение зерна осадка обусловлено тем, что адсорбированные частицы препятствуют росту зёрен.

С помощью просвечивающего электронного микроскопа определяли равномерность распределения поверхностной концентрации наночастиц на поверхности снятого с подложки электрода, толщину которого уменьшали до необходимого значения. Распределения молярных долей компонентов плёнок Al – C<sub>60</sub>, Cu – C<sub>60</sub> приведены на рисунке 1.

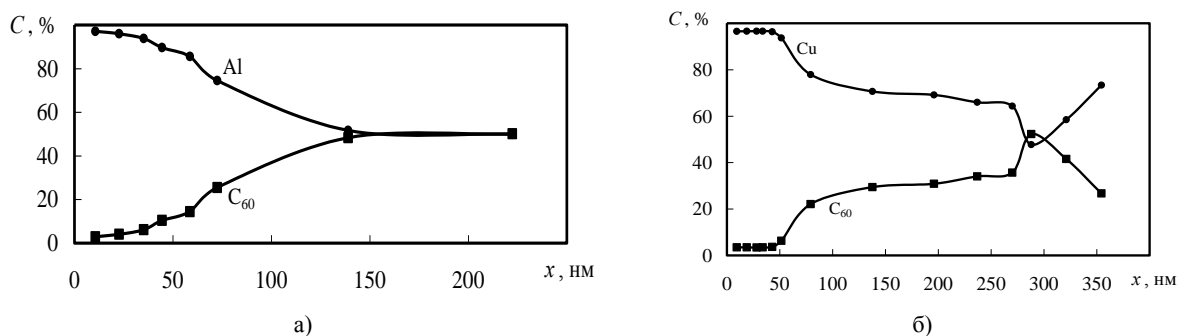


Рис. 1. Распределения молярных долей компонентов по глубине плёнки Al – C<sub>60</sub> (а) и Cu – C<sub>60</sub> (б)

Плѣнки имеют хорошую однородность по глубине за исключением приповерхностных участков, толщина которых не превышает 140 нм. Отличие молярных долей компонентов вблизи поверхностей может быть объяснено зависимостью поверхностной энергии от концентрации, влекущую за собой диффузию атомов металла, способствующую конструированию поверхности с более низкой энергией.

Изображения поверхности плѣнок получены на разных подложках с помощью атомно-силового микроскопа Microscan с размером поля –  $600 \times 600$  нм. АСМ-изображение поверхности плѣнки медь – углеродные наночастицы на подложке из NaCl приведено на рисунке 2, а. Гистограмма распределения высот в покрытии относительно среднего уровня – на рисунке 2, б.

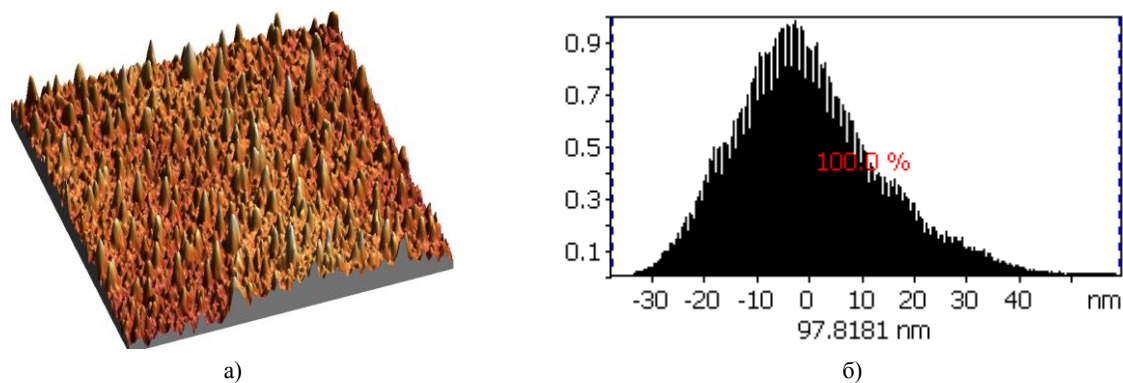


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности (а) и гистограмма распределения высот в покрытии медь – углеродные наночастицы (б)

Сравнение структуры слоѐв чистого алюминия и слоѐв Al – C<sub>60</sub> показывает, что плѣнки Al – C<sub>60</sub> отличаются прежде всего малым размером структурных элементов. Размер структурных элементов слоѐв Al – C<sub>60</sub> составляет 20...40 нм, тогда как структурные элементы слоѐв алюминия микронных размеров.

При рентгенофазовом анализе плѣнок Al – C<sub>60</sub> не было выявлено присутствия кристаллических фаз, т.е. наблюдалась рентгеноаморфная фаза плѣнок Al – C<sub>60</sub>. ИК-спектры отражения покрытий Al – C<sub>60</sub> продемонстрировали равномерное отражение на всей области снимаемого спектра. В ИК-спектрах поглощения плѣнок Al – C<sub>60</sub> были замечены две полосы с максимумами в областях  $580 \text{ см}^{-1}$  и  $1180 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие внутримолекулярным колебаниям молекулы C<sub>60</sub>.

Вследствие меньшей массы и более высокой температуры испарения, чем температура сублимации C<sub>60</sub>, атомы металлов имеют на поверхности подложки более высокие коэффициенты диффузии. Существенное различие в массах частиц и энергиях адсорбционного взаимодействия этих частиц с подложкой приводят к различию в их диффузионной подвижности, что в конечном счѐте обуславливает поверхностную концентрацию центров конденсации на начальной стадии осаждения покрытий, гетерофазность металл-фуллереновых покрытий и степень упорядочения образующихся фаз. Слои чистого фуллерита имели ГПУ структуру, хотя порошок, из которого сублимировали фуллерены, имел ГЦК структуру. Совместная конденсация фуллеренов и металлов привела к полиморфной гетерогенности (ГЦК/ГПУ) фуллерита. Структура покрытий определяется условиями их формирования (состав, температура подложки, плотность атомно-кластерного потока). Добавление молекул Al<sub>60</sub> в металлические покрытия в небольших концентрациях существенно уменьшает размер структурных элементов до нанометровых, что может быть использовано для получения наноструктурных материалов, обладающих рядом уникальных свойств [5, 6]. Размер структурных элементов покрытий Al – C<sub>60</sub>, Cu – C<sub>60</sub>, Sn – C<sub>60</sub> зависит от концентрации фуллерена в сплаве и составляет 10...100 нм.

Металл-фуллереновые покрытия могут иметь самую разную структуру, которая зависит от технологических условий их получения: температуры подложки, скорости конденсации, воздействий на атомно-молекулярный поток в реакторном пространстве на подлете к подложке и др. Установлено, что в результате отжига изменение концентрации в приповерхностных слоях существенно различно для различных систем. Так, для системы Al – C<sub>60</sub> характерно уменьшение концентрации алюминия на поверхности плѣнки, а для системы Cu – C<sub>60</sub> миграция атомов меди относительно поверхности зависит от состава образца. Для образцов с высоким содержанием меди ( $n_{\text{Cu}} : n_{\text{C}_{60}} = 99 : 1$ ) медь диффундирует от поверхности, а при низком содержании ( $\text{Cu} : \text{C}_{60} = 1 : 99$ ) медь диффундирует к поверхности.

Объемные композиционные материалы Al – C<sub>60</sub> имели более мелкозернистую структуру, чем алюминий. Микротвердость шлифованных и полированных образцов композиционного материала Al – C<sub>60</sub> исследовали на микротвердомере ПМТ-3. Результаты измерения микротвердости показали ее рост с 260 до 383 МПа с увеличением массовой доли УНЧ до 4,0 %.

Микротвёрдость покрытий, полученных гальваническим путём, зависит от плотности тока и содержания наночастиц в электролите. Серебряные покрытия, полученные из обычного электролита в диапазоне плотностей тока 0,5...4 А·дм<sup>-2</sup> обладают твёрдостью 702...1003 МПа. Введение в электролит 0,5...1 г·дм<sup>-3</sup> наночастиц приводит к увеличению микротвёрдости на 5...10 %, увеличение их концентрации до 10 г·дм<sup>-3</sup> обеспечивает рост микротвёрдости до 1100 МПа.

Удельное сопротивление покрытий медь – углеродные наночастицы зависит от массовой доли меди с выявленным локальным минимумом, соответствующим  $n_C : n_{Cu} = 5$ , что связано с образованием фазы  $Cu_{12}C_{60}$  (рис. 3).

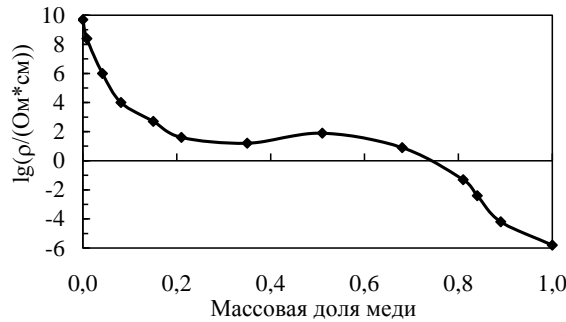


Рис. 3. Зависимость удельного электрического сопротивления плёнок Cu – C<sub>60</sub> от массовой доли меди

Электрические свойства покрытий с высокой концентрацией углеродных наночастиц нестабильны. Электрическое сопротивление и температурный коэффициент электросопротивления одного и того же покрытия может меняться с температурой. Увеличение электрического сопротивления покрытия Cu – C<sub>60</sub> при росте температуры от 100 °С (температура подложки при конденсации) не может быть объяснено только ТКС покрытия (рис. 4, кривая 1). При охлаждении покрытия в вакууме электросопротивление продолжает расти (кривая 2), что обусловлено необратимыми процессами, протекающими в покрытии. Напуск воздуха в вакуумную камеру приводит к изменению электросопротивления образца (увеличение на 20 %). При дальнейшем нагреве образца изменение его сопротивления (кривая 3) указывает на отрицательное значение ТКС, а охлаждение (кривая 4) – на дополнительное увеличение электросопротивления. Вольтамперные характеристики плёнок Cu – C<sub>60</sub> при высоких молярных долях углерода ( $n_C/n_{Cu} > 3$ ) нелинейны, удельное электрическое сопротивление пропорционально квадратному корню из напряжённости электрического поля. Покрытия Cu – C<sub>60</sub> при высоких молярных долях углерода являются хорошими сорбентами и изменяют электросопротивление от времени их хранения на воздухе на 100...500 Ом в зависимости от концентрации меди, что можно объяснить сорбцией газов, обусловленной сорбционными свойствами фуллерена C<sub>60</sub>.

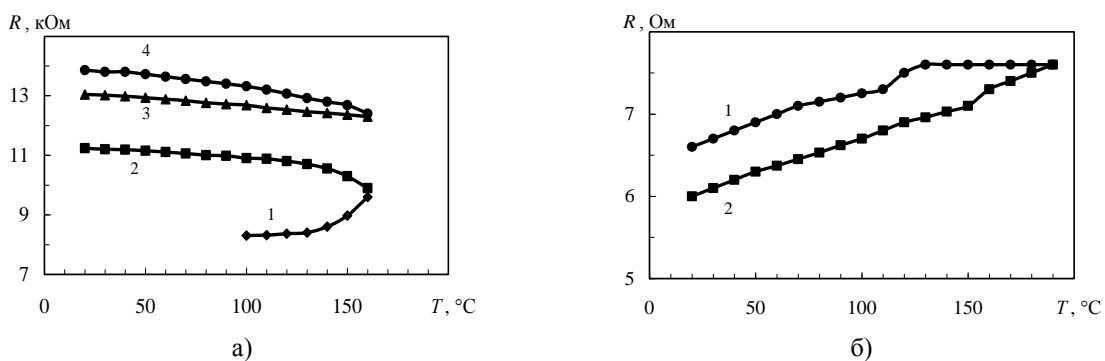


Рис. 4. Зависимость электросопротивления покрытий Cu – C<sub>60</sub> от температуры:  
а –  $n_C/n_{Cu} = 10$ ; б –  $n_C/n_{Cu} = 2,5$

Зависимость удельного электрического сопротивления композиционных покрытий от плотности тока при их осаждении (рис. 5, а) коррелирует с изменением микротвёрдости, что косвенно подтверждает общность причин, вызывающих их изменение. Удельное электросопротивление плёнок на 6...10 % больше электросопротивления плёнок чистых металлов, что может быть объяснено включением фуллеренов в покрытие.

Существенное влияние оказывает состояние поверхности (адсорбционные, окисные слои и др.), которое определяет контактное электросопротивление  $R_k$ , зависимость которого от плотности тока при осаждении покрытий имеет ярко выраженный минимум при 0,5 А·дм<sup>-2</sup> (рис. 5, б). Отклонение от этого

значения плотности тока приводит к увеличению контактного электросопротивления, так как в этих условиях снижается катодный выход металла по току и увеличивается кристаллическая шероховатость покрытий. Минимум контактного электросопротивления достигнут при плотности тока  $0,3 \text{ А/дм}^2$ .

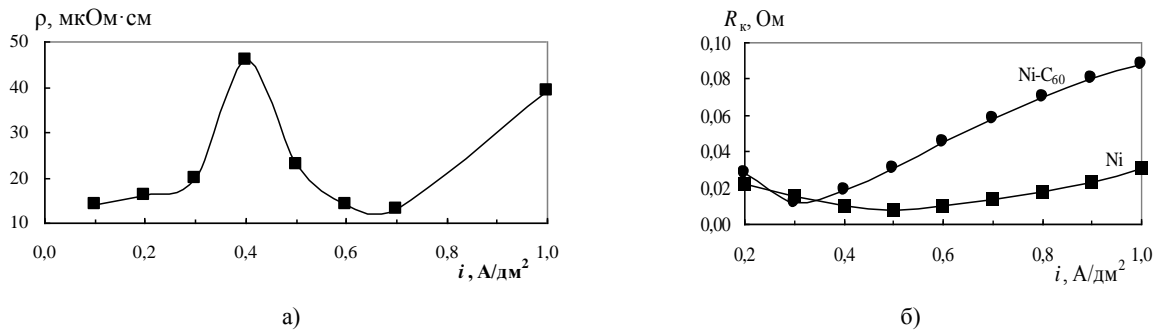


Рис. 5. Зависимости удельного (а) и контактного (б) электросопротивления покрытий от плотности тока

При больших плотностях тока наблюдается более быстрый рост контактного электросопротивления, что можно объяснить включением фуллеренов в металлическую матрицу и увеличением удельного электрического сопротивления покрытия. Так как основной механизм доставки углеродных кластеров к катоду обусловлен электрофорезом, то можно предположить, что при этом ускоряются процессы доставки кластеров к катоду.

Включение углеродных наночастиц в покрытия оказывает существенное влияние на их трибологические характеристики. Для трибологических испытаний использовали метод регистрации смещений индентора со сферической поверхностью контакта при его скольжении по плоской поверхности образца с помощью усилителя и самопишущего прибора. При помощи градуировочного графика по смещению индентора определяли силу трения, делением которой на вес груза определяли коэффициент трения. Трибологические испытания проводились на трибометре ТАУ-1М в 2-х режимах, с целью получения зависимостей коэффициента трения от количества циклов и от координаты вдоль трека. В первом случае использовали режим с малым разрешением по времени, во втором – с большим. Исследование износостойкости покрытий толщиной 5...6  $\mu\text{м}$  на латунной плоскопараллельной подложке  $0,5 \text{ см} \times 5 \text{ см}$  проводили при возвратно-поступательном движении стальной сферы по поверхности со скоростью 5  $\text{мм/с}$  и нагрузке 2 Н, с последующим измерением ширины и глубины дорожки трения и определением объёмного износа за 1 цикл. На образцах без покрытия коэффициент трения слабо возрастал от 0,25 до 0,3 при увеличении нагрузки, с покрытием – снижался до 0,2 (рис. 6, а).

При осаждении пленочных композиционных покрытий содержание углеродных наночастиц варьировали в пределах 5...35 г/л. Катодная плотность тока и нестационарные параметры электролиза оптимизировались в диапазонах:  $I_k = 0,3...3 \text{ А/дм}^2$ ;  $q = 1,25...3$ ;  $\tau_i = 20...100 \text{ мс}$ ;  $\tau_n = 20...120 \text{ мс}$ . Введение в электролит 1...15 г/л частиц позволило сформировать мелкокристаллические композиционные покрытия с повышенной твёрдостью и износостойкостью. При осаждении на импульсном токе при частоте 10 Гц и средней плотности тока 0,5 и 1  $\text{А/дм}^2$  выход по току составлял 96...99 %. Влияние состава электролита и режима электролиза на износостойкость покрытий приведено на рис. 6, б.

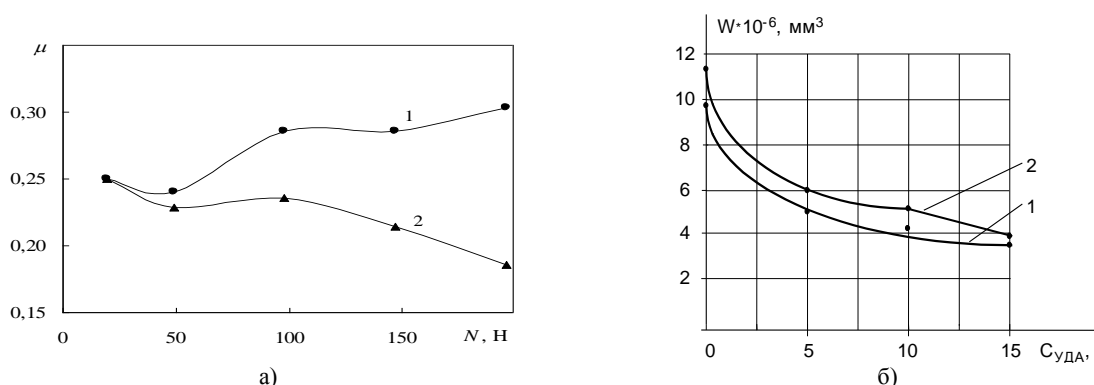


Рис. 6. Зависимости коэффициента трения от приложенной нагрузки (а) и объёмного износа (б) покрытий от содержания УДЧ в электролите: 1 – 1  $\text{А/дм}^2$ ; 2 – 2  $\text{А/дм}^2$

Анализ данных показывает, что износостойкость композиционных пленочных покрытий зависит от содержания наночастиц в электролите и режима электролиза и в 2...4 раза превышает износостойкость обычных покрытий ввиду измельчения структуры, более плотной упаковки кристаллов и увеличения опорной поверхности слоев за счёт сглаживания их рельефа.

Структура композиционных пленочных покрытий определяется относительной скоростью образования центров кристаллизации и их роста. Диспергированные в электролите частицы ужесточают условия кристаллизации металлов вследствие их непрерывного контактирования и включения в катод. Это влечет за собой непрерывное изменение микроповерхности катода, перераспределение катодного тока и изменение условий свободного роста кристаллов; прерывание тока под внедренными или контактирующими частицами с прекращением или задержкой роста кристаллов, пассивированием отдельных участков микроповерхности катода. При этом также существует возможность изменения потенциала катода за счет природы частиц и их механического воздействия, способствующего активированию поверхности катода вследствие сглаживающего и деполяризующего действия; изменения толщины диффузионного слоя и концентрационной деполяризации за счет скорости частиц электролита; уплотнения покрытия крупнодисперсными частицами, создающими в процессе контактирования наклеп; перехода в покрытие вместе с частицами микродоз электролита, находящегося в квазитвердом состоянии.

Процесс встраивания углеродных кластеров в металлическую матрицу композиционного материала осуществляется в несколько стадий. На первой стадии углеродные наночастицы под действием гидродинамических и гравитационных сил перемещаются в прикатодную область. На второй стадии они попадают в зону проявления электрофоретических и электроосмотических сил и под их действием движутся в область двойного электрического слоя. Далее происходит разрыв расклинивающих прослоек электролита, находящегося между наночастицей и металлической матрицей, и разрушение адсорбционных слоев на ее поверхности. После этого частица вступает в непосредственный контакт с металлической матрицей и закрепляется в ней под действием межмолекулярных и химических сил. На завершающей стадии происходит электрохимическое зарастивание и полное механическое закрепление частиц в матрице осаждаемым металлом.

### Выводы

1. Углеродные наночастицы выступают центрами кристаллизации для металлических атомов, имея меньшую подвижность на поверхности подложки, они ограничивают длину диффузионных прыжков, в совмещенном потоке атомы металла и молекулы  $C_{60}$  могут создавать устойчивые образования в пространстве на подлёте к подложке. При совместной конденсации с металлами углеродные наночастицы существенно изменяют структуру слоёв с образованием металлофуллереновой фазы.

2. Удельное электрическое сопротивление композиционных покрытий изменяется в широких пределах (от  $10^{-6}$  до  $10^9$  Ом·см<sup>-2</sup>) в зависимости от долевого состава компонентов. Покрытия из композиционных материалов на подвижных электрических контактах обладают низкими значениями коэффициентов сухого трения (0,15...0,3), высокой износостойкостью, повышенными коррозионной стойкостью, прочностью, упругими свойствами.

3. Осаждение композиционных покрытий с использованием различных форм тока в каждом цикле формирует покрытия, состоящие из отдельных слоев, отличающихся друг от друга микроструктурой и физико-механическими свойствами. Наличие пор в микрослоях практически не приведет к образованию сквозных пор во всей структуре покрытия из-за взаимного перекрытия слоев. Создавая микрослои с резко отличающимися свойствами, можно получить покрытия с высокой микротвердостью и прочностью.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Aluminum Based Nanostructured Composite Coatings: Processing, Microstructure and Wear Behavior / A. Agarwal, K. Rea, S. Wannaparhun, S. Seal, N.B. Dahotre // Surface Engineering in Materials Science. – Warrendale, USA. – 2003. – P. 81 – 89.
2. Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Емельянов В.А. Композиционные электрохимические покрытия на основе ультрадисперсных агрегатов углерода // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. материалов III Междунар. симпоз., Минск, 22 – 25 июня 2004 г. – Мн: ИТМО НАН Беларуси, 2004. – С. 9 – 10.
3. Ультразвуковые процессы в производстве изделий электроники / С.П. Кундас, В.Л. Ланин, М.Д. Тявловский и др. – Мн.: Бестпринт, 2002. – 404 с.
4. Матюшков В.Е., Шпилевский Э.М. Материалы и покрытия, содержащие углеродные наночастицы // Машиностроение и техносфера XXI века: Сб. тр. XII Междунар. науч.-техн. конф., Донецк, 12 – 17 сент. 2005 г.: В 5 т. – Донецк: ДонНТУ, 2005. Т. 4. – С. 220 – 226.
5. Шпилевский Э.М. Металл-фуллереновые материалы и структуры // Высокие технологии в промышленности России: Материалы XI Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 8 – 10 сент. 2005 г. – М: ЦНИТИ «ТЕХНОМАШ», 2005. – С. 122 – 130.
6. Баран Л.В., Шпилевский Э.М., Ухов В.А. Образование фаз в слоях медь – фуллерит при отжиге в вакууме // Вакуумная техника и технология. – 2004. – Т. 14, № 1. – С. 41 – 46.