

Список литературы

1. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Комаров А.И., Сенють В.Т. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. – Минск: Беларуская навука – 2011, 527 с.
2. Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И. Интенсифицирующее воздействие углеродных наночастиц на формирование микродуговых покрытий на сплавах алюминия // Коррозия: материалы, защита. – 2011, № 5, с. 42 – 46.
3. Витязь П. А., Комаров А.И., Комарова В.И.. Триботехнические свойства оксидокерамического покрытия в режиме граничного трения в контакте со сталью // Трение и износ. 2008, Том 29, №5. с. 447–452.
4. Зубков Н.Н. Инструментальные материалы для изготовления лезвийных инструментов //Наука и образование: электронное научно-техническое издание. 2013, №5, с. 75-100.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ И ВИСКЕРНЫХ СТРУКТУР В МЕДНОМ ПОКРЫТИИ В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА

Викарчук А.А., Дорогов М.В., Приезжева А.Н.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
maxim@tltsu.ru

Медь издавна применяется в отраслях народного хозяйства, таких как металлургии, электронике и химической промышленности [1, 2]. В настоящее время медь является наиболее широко используемым катализатором процесса полимеризации ацетилена, синтеза метанола и анилина. Исследованию физических и химических свойств меди посвящено множество работ. Хорошо известно, что медь является переходным металлом и благодаря существованию незаполненных электронами d-оболочек в реакциях с кислородом может образовывать соединения с переменной валентностью [3]. Однако, устойчивыми оксидами являются только CuO и Cu₂O, которые являются полупроводниками р-типа.

В технике зачастую применяются пленочные системы типа «подложка / металлическое покрытие». В процессе термического воздействия в присутствии кислорода фазовый состав такой системы будет изменять, например, в следствии термического окисления. На свободной поверхности металлического покрытия должен формироваться высший оксид металла, в случае меди – куприт CuO. Однако, низшие оксиды также могут присутствовать в окисленном слое поверхности металла.

В данной работе исследованы оксидные слои, формирующиеся в процессе отжига в кислородсодержащей атмосфере медных покрытий. Медные покрытия наносились методом электролиза из водного раствора сернокислрой меди. В качестве подложки использовалась микросетка из нержавеющей стали типа X18H10. Отжиг проводился на воздухе в муфельных печах при температуре 400° С и выдержке в течение 4 часов. Это оптимальный режим обеспечивающий формирование на поверхности меди нановискерных структур.

Исследование образцов методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа позволили установить, что в процессе отжига в медном покрытии формируется многослойная структура, а на поверхности растут нановискеры длина которых достигает десятки мкм. Эти нановискеры являются нитевидными кристаллами оксида меди CuO.

Формированию вискеро́в способствуют остаточные напряжения, имеющиеся в исходном электролитическом покрытии и, возникающие в следствии фазовых превращений (окисления) и термического расширения [4]. Большая роль в формировании вискеро́в принадлежит неравновесным вакансиям, которые образовались в процессе электроосаждения покрытия и последующего отжига. Вакансии стимулируют образование дислокационных петель из которых в дальнейшем формируются нанопористые каналы, которые обеспечивают транспорт катионов меди к растущим вискеро́ам [5].

Анализ рентгенограмм и EDX спектрограмм позволили определить, что в результате отжига в самом медном покрытии формируется сложная слоистая структура: вискеро́ы CuO на поверхности, слой высшего оксида CuO, слой оксида меди (I) Cu₂O, слой медь на стальной подложке. Детальный анализ оксидных слоев показывает, что они могут иметь фрагментированные границы раздела, т.е. узкие области, содержащие одновременно несколько фаз, например, CuO и Cu₂O или Cu₂O и Cu.

Исследование поперечных шлифов окисленных покрытий показало наличие несплошностей и трещин вблизи границ раздела слоев. Возможно, это связано с возникающими напряжениями растяжения в направлении перпендикулярном покрытию и сжатия, лежащими в плоскости покрытия. Такие напряжения возникают из-за объемного несоответствия образующихся при отжиге фаз и приводят к расслоению по межфазным границам. При этом наименьшей прочностью обладает «рыхлая» структура Cu₂O, в ней и образуются трещины.

Таким образом, в процессе отжига на поверхности медного покрытия формируется специфический рельеф («лес» вискеро́в) и сложная слоистая структура из разных фаз, часто внутри содержащая объемные дефекты в виде крупных несплошностей и пор. Формирование специфического рельефа, внутренних полостей и пор приводит к увеличению удельной поверхности материала на несколько порядков. Высокая удельная поверхность обеспечивает материалу каталитическую активность и реакционную способность, что позволяет использовать его в качестве катализатора химических реакций.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, Постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.B25.31.0011 и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 13-02-00221.

Список литературы

1. Н. Lipowsky, E. Arpacı, Copper in the Automotive Industry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
2. E. Arpacı, A. Bode, Copper materials - properties and applications in electrical engineering and electronics [Kupferwerkstoffe. Eigenschaften und Anwendungen in der Elektrotechnik und Elektronik], Metall 46 (1992) 22-31.
3. Л.Л. Одынец, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Ф.А. Чудновский, Механизм фазообразования в тонкопленочных структурах металл-оксид-металл с оксидами переходных металлов, Физика твердого тела 37 (1995) 2215-2218.
4. А.Н. Абрамова, М.В. Дорогов, S. Vlassov, I. Kink, Л.М. Дорогин, R. Löhms, А.Е. Романов, А.А. Викарчук, Нановискеро́ы оксида меди: методика получения, особенности структуры и механические свойства, Физика и Механика Материалов 19 (2014) 88-95.
5. А.А. Викарчук, М.В. Дорогов, Особенности эволюции структуры и морфологии поверхности икосаэдрических частиц меди в процессе отжига, Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики 97 (2013) 682-686.