

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

02.00.04

^{1,2}А.И. Мамаев д.х.н., ^{1,2}А.К. Чубенко, ^{1,2}В.А. Мамаева д.т.н.,
^{1,3}Ю.Ю. Будницкая к.т.н., ^{1,2}Е.Ю.Белецкая

¹ООО «Сибспарк», г. Томск

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

**ФОРМИРОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИРКОНИИ МЕТОДОМ
МИКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

В работе представлены результаты исследований по формированию керамических покрытий на цирконии микроплазменным методом. Приведены экспериментальные данные о влиянии формирующего напряжения и времени обработки на толщину покрытий. Исследована микроструктура покрытий. Исследована устойчивость покрытий при термоциклировании.

Ключевые слова: микроплазменное оксидирование, неметаллические неорганические наноструктурные покрытия, физико-механические свойства покрытий.

Введение

В настоящее время цирконий, его сплавы и химические соединения применяют в различных областях техники: атомной энергетике, электронике, пиротехнике, машиностроении, производстве сталей и сплавов цветными металлами, производстве огнеупоров, керамики, эмалей и стекла, литейном производстве. В первых четырех областях используют металлический цирконий или сплавы на его основе. [1-3]

Благодаря превосходным механическим характеристикам стабилизированный оксид циркония находит применение в таких областях, как производство структурной керамики, биокерамики, износостойкой керамики, формовочных матриц, покрытий, синтетических драгоценных камней, стекла, ювелирных изделий и часов, режущего инструмента и фильтров для удаления примесей в процессе производства металлических отливок. [1-3]

Одним из перспективных методов получения функциональных керамических покрытий является микроплазменное оксидирование. Метод микроплазменного оксидирования обладает такими преимуществами, как обработка деталей любых размеров и конфигурации, экологичность, возможность контроля свойств покрытия во время формирования, его многофункциональность, высокая производительность процесса [4].

В настоящее время активно ведутся научно-исследовательские работы по формированию различных оксидных покрытий методом микроплазменного оксидирования, однако свойствам микроплазменных покрытий, сформированных на цирконии, и способам их получения не уделяется достаточного внимания.

Целью данной исследовательской работы является получение термостойких неметаллических неорганических наноструктурных (НН) покрытий микроплазменным методом на поверхности циркония и исследование физико-механических свойств полученных покрытий.

Экспериментальная часть

Для формирования микроплазменных покрытий и измерения значения токов и поляризующего напряжений, с целью построения циклических вольтамперных кривых использовался информационно-измерительный комплекс [4-5], который состоял из

высоковольтного источника питания, трехэлектродной электрохимической ячейки, цифрового осциллографа. В качестве образцов для микроплазменной обработки использовали образцы металлического циркония предварительно очищенные и обезжиренные.

В качестве электролита использовали силикатный электролит. В данном электролите на цирконии должны формироваться покрытия, преимущественно состоящие из оксидов и силикатов циркония, а также из оксидов и силикатов компонентов сплава.

Толщину микроплазменных оксидных покрытий измеряли вихревым толщиномером QuaNix 1500. Снимки поверхностного слоя с покрытиями изучали на растровом сканирующем электронном микроскопе Philips SEM 515.

Результаты и их обсуждения

Результаты исследования толщины получаемых ННН-покрытий в зависимости от режимов микроплазменной обработки приведены в табл. 1. Показано, что увеличение напряжения и времени микроплазменной обработки приводит к росту толщины формируемого покрытия.

Скорость формирования покрытий в силикатном электролите высокая, и уже через 3 минуты микроплазменной обработки значение толщины покрытия начинает выходить на насыщение, о чем свидетельствуют вольтамперные кривые (рис. 1), при этом наблюдается характерный сдвиг вольтамперных характеристик в область больших значений поляризационного напряжения и меньших значений тока.

Увеличение задающего напряжения приводит к увеличению скорости роста покрытия. При напряжении 200 В формируемое покрытие очень тонкое, прозрачное. Увеличение задающего до 350 В существенно увеличивает скорость роста покрытия, при этом на поверхности начинают появляться неоднородные наросты светло-серого цвета.

С увеличением времени микроплазменной обработки количество неоднородных наростов увеличивается, заполняя всю поверхность.

Таблица 1 - Зависимость толщины неметаллических неорганических наноструктурных покрытий от времени и задающего напряжения

№ образца	Режимы обработки		Толщина покрытия, мкм.
	Напряжение, В	Время, с	
1	200	60	50.4
2	250		53.1
3	300		57.9
4	350	60	58.5
5		120	65.7
6		180	66.9

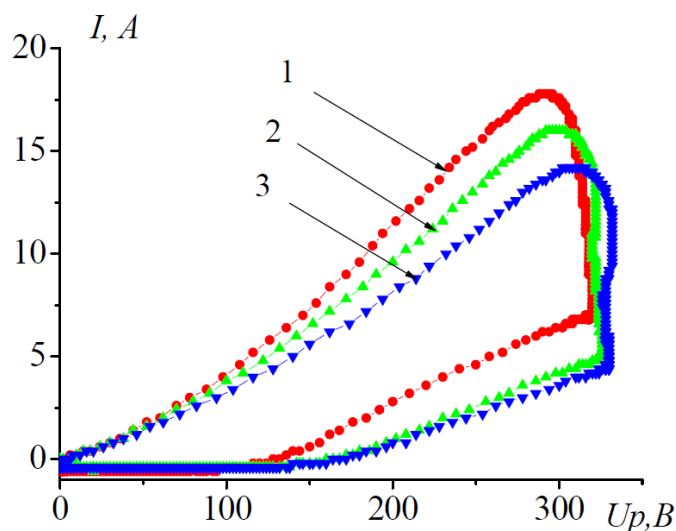


Рис. 1 - Вольтамперные характеристики, полученные при микроплазменной обработке циркония в силикатном электролите, при различном времени микроплазменной обработки в минутах: 1-1, 2-2, 3-3.

Результаты исследования морфологии поверхности полученных покрытий показывают (рис.2), что покрытие имеет сложную структуру; оно пористое со множеством мелких и крупных пор, причем в больших порах присутствуют мелкие поры. Размер мелких пор изменяется от 30 нм и выше, но не превышает 300 нм (рис. 2 в). Кроме нанопор на поверхности наблюдаются кристаллы малых размеров – нанокристаллы, что позволяет считать полученное покрытие наноструктурированным. Формирование таких сложных наноструктурных покрытий связано с тем, что при высоковольтном импульсном воздействии происходит локализация высокоэнергетических потоков в нанообластях у границы раздела фаз электролит – металл, приводящая к формированию барьерного слоя, имеющего наноразмеры, и его пробоем локальными микроплазменными и наноплазменными разрядами. Используемые короткие длительности импульса приводят к локальному разогреву участков поверхности размером 0,001-10 мкм, и как следствие, к образованию пор с размерами 0,001 - 10 мкм. Кроме того, наблюдается образование нанокристаллов в структуре покрытия за счет высокой скорости разогрева/охлаждения при импульсном высокоэнергетическом воздействии. Кристаллизация идет очень короткое время, что приводит к образованию кристаллов малых размеров (нанокристаллов).

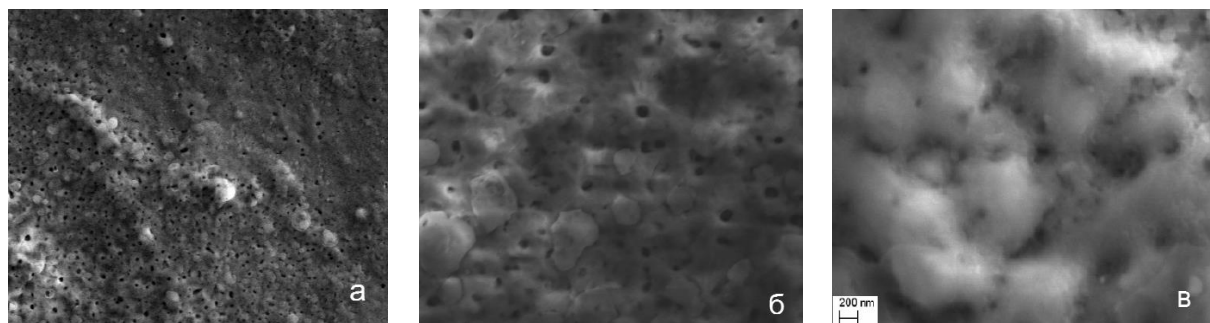


Рис. 2 - Микрофотографии покрытия, полученного в силикатном электролите при различном увеличении а) X5000, б) X20000, в) X200000

С целью выявления термостойкости полученных наноструктурных неметаллических неорганических покрытий на цирконии, образцы подверглись термоциклическим испытаниям. Нагрев проводили в муфельной печи до температуры 900 °С в течение 1,5 минут, далее образцы резко охлаждались путем их погружения в воду. Данная процедура

повторялась многократно. После чего осуществляли визуальный контроль покрытий. Термоциклирование завершали, когда покрытие окончательно утрачивало свой первоначальный вид. В результате проведенных испытаний окраска покрытий изменилась от серого цвета до белого, т.е. цирконий и покрытие окислились до оксида циркония. Наблюдалась деформация образцов, их линейный размер увеличивался. Данные, полученные на оптическом микроскопе с увеличением в 60 раз (рис.3), показали, что после 63 циклов произошло растрескивание покрытия и началось его разрушение. В целом, покрытия показали хорошую термостойкость при 900°C и выдержали 63 термоцикла до разрушения покрытия.

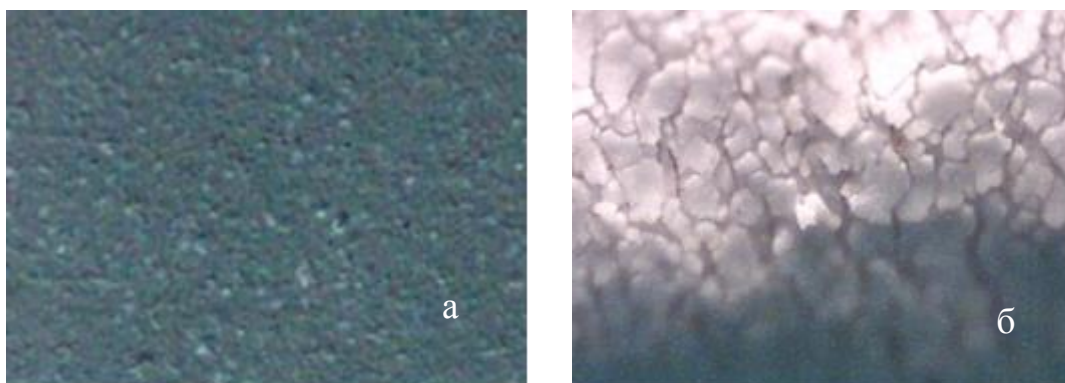


Рис. 3 - Структура ННН - покрытия, полученного в силикатном электролите на цирконии, увеличение 60: а) до термоциклических испытаний; б) после 63 термоциклов

Заключение

На основании проведенных исследований показано, что с увеличением задающего напряжения и времени микроплазменной обработки толщина покрытий, сформированных на цирконии методом микроплазменного оксидирования, растет. С помощью просвечивающей электронной микроскопии обнаружена нанопористая структура покрытий, доказано, что полученные покрытия являются термостойкими.

Работа выполнена при финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации. ГК. № 14.513.11.0057 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы».

Список литературы

1. Займоловский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоиздат 1981, 231 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Под ред. Большакова К.А. Т.2. М.: Высшая школа, 1976, 360 с.
3. Станцо В.В., Черненко М.Б. Популярная библиотека химических элементов. М.: Наука, 1983, 576с.
4. Мамаев А.И. и др. Учебное пособие: Формирования наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз. Томск: Изд-во ТомГУ. 2010, 360 с.
5. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 254 с.