

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТОНКОСЛОИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Носкова Н.И., д.ф.-м.н., главный научный сотрудник

Чурбаев Р.В., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник (churbaevravl@gmail.com)

Филиппов Ю.И., главный специалист

Институт физики металлов УрО РАН (ИФМ УрО РАН)
(620137, Россия, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. С. Ковалевской, 18)

Аннотация. Для получения нанокристаллического структурного состояния материалов на основе алюминия и титана применены высокие степени деформации (прокатка на большую степень деформации и сдвиг под высоким (5 ГПа) давлением). Полученные материалы в нанокристаллическом состоянии использованы для создания тонкослойных композитов с введением между однородными слоями нанокристаллического кремния. Измерение микротвердости показало, что микротвердость композитов после прессования под высоким давлением в 2,5 раза (для Al–Si) и в шесть раз (для Ti–Si) больше, чем микротвердость материала в исходном состоянии. Повышенная микротвердость композитов наблюдается при сохранении оптимального уровня практических свойств. Полученные нанокристаллические композиты могут быть рекомендованы как тонкослойные высокотвердые покрытия на узкие или напряженные участки изделий, а также для защиты от коррозии локальных мест изделий.

Ключевые слова: нанокристаллический композит, композиционное покрытие, микротвердость нанокристаллического композита, нанокристаллический кремний, нанокристаллический алюминий, нанокристаллический титан, интенсивная пластическая деформация, зернограничная диффузия кремния, кремний высокой чистоты, слоистый композит.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-4-264-270

Новые нанотехнологии позволяют получать материалы с высокими физическими и прочностными свойствами [1 – 4]. Улучшения этих свойств можно добиться благодаря композитам, полученным из наноматериалов [5 – 10]. Успехи получения кремния высокой чистоты [11 – 13] позволили подойти к созданию новых нанокристаллических материалов из композитов. Следует указать при этом, что сама структура нанокристаллического материала (размер зерен, состояние границ зерен) существенно влияет на прочностные свойства [1]. Это проявляется в зависимости изменения предела прочности от размера зерен, причем при очень маленьком (0,05 нм) размере зерен наблюдается разупрочнение. При выборе материала для нанокристаллического композита необходимо выполнение некоторых основных требований: во-первых, размер зерен основы композита не должен быть меньше размера нанозерен, при котором наблюдается падение прочности; во-вторых, нанокристаллическая композитная составляющая должна иметь равный с основой размер зерен или превышать его; в-третьих, желательно, чтобы элементы композита имели разную кристаллическую решетку; в-четвертых, следует учитывать при этом механизм деформации составляющих композит.

Наиболее распространенным способом получения поликристаллического кремния высокой чистоты [11, 12] является усовершенствованный Сименс-

процесс, в основе которого лежит пиролиз силана (SiH_4) или разложение его галогенпроизводных продуктов – трихлорсилана (SiHCl_3), дихлорсилана (SiH_2Cl_2). Исходным сырьем для получения силана или любых его производных является диоксид кремния (кремнезем – SiO_2). Недостатком этой технологии является высокое (1 – 3 %) содержание примесей в конечном продукте из-за низкого качества сырья.

Требования к качеству поликристаллического кремния марки Кр00 регламентируются ГОСТ 2169 – 69. Ученые разных стран продолжают исследования по усовершенствованию перспективных технологий получения поликристаллического кремния высокой чистоты.

Основным источником диоксида кремния в настоящее время в нашей стране и за рубежом являются минеральные формы, как правило, кварц. Технологические схемы получения чистого кремнезема связаны с большими затратами на подготовку исходного сырья, последующую очистку от примесей, входящих в кристаллическую решетку кварца.

Существует альтернативный возобновляемый источник диоксида кремния – отходы производства риса: шелуха (лузга), образующаяся при очистке зерна на предприятиях (что удобно для ее последующей переработки); солома, остающаяся после уборки риса на полях. От других сельскохозяйственных отходов шелуха

риса отличается высоким содержанием диоксида кремния (до 20 % от массы шелухи). Кремнезем, получаемый из рисовой шелухи, находится в аморфной форме, имеет постоянный химический состав (для конкретного сорта и региона, выращивающего эту культуру) и легко очищается от сопутствующих небольших примесей железа, магния, кальция, натрия, калия, алюминия, фосфора и других элементов [11 – 13]. Работы по получению кремния из рисовой шелухи проводились как в нашей стране, так и в странах, производящих эту крупу.

Кремний получают восстановлением магнием из аморфного диоксида кремния. Диоксид кремния предварительно получали из рисовой шелухи по методике работы [11], содержание основного вещества (SiO_2) составляло 99,95 %. Реакция взаимодействия аморфного диоксида кремния с магнием



начинается при простом поджигании смеси тонкоизмельченных веществ.

В исследованиях [14, 15] разработана технология получения композиционных нанокристаллических сплавов алюминий–нанотрубки кремния и титан–нанотрубки кремния. Изучение структуры полученных нанокристаллических композитов проведено методами световой, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Получены данные о микротвердости композиционных нанокристаллических сплавов на алюминиевой и титановой основах. Микротвердость в нанокристаллическом композите Al–Si по сравнению с микротвердостью нанокристаллического алюминия увеличилась до трех раз. В нанокристаллическом «порошковом» композите Ti–Si микротвердость также увеличилась, но уже почти в шесть раз по сравнению с микротвердостью нанокристаллического титана. В нанокристал-

лических композитах сплавов алюминия увеличение микротвердости оказалось различным между собой. Этот эффект различного роста микротвердости исследованных нанокристаллических сплавов из композитов объяснен различным влиянием малых примесей на зернограничную диффузию кремния.

Для получения нанокристаллических композитов оказались полезными комплексные методы: совмещение метода приготовления порошков металлической основы композита (механо-активационного метода) с нанотрубками карбида кремния и метода интенсивной пластической деформации сдвигом под высоким давлением (получение компакта). Кроме этого, были использованы тонкие фольги металлической основы композита с прокладками из тонких слоев нанотрубок карбида кремния и последующей интенсивной деформации сдвигом под высоким (5 ГПа) давлением (3 полных оборота пуансона – по методу П. Бриджмена). При этом металлической основой служили чистый нанокристаллический алюминий; нанокристаллический сплав 1 – Al–1 % Hf–0,2 % Nb–0,2 % Sn; нанокристаллический сплав 2 – Al–0,5 % Ce–0,5 % Re–0,12 % Zr; чистый нанокристаллический титан.

Полученные тонкие диски разрезали пополам, затем складывали и снова подвергали деформации между вращающимися пуансонами по методу П. Бриджмена. Такую процедуру повторяли до 24 раз. Далее изучали микроструктуру полученных образцов и измеряли микротвердость.

Образовавшееся вещество представляет собой мелкокристаллический порошок темного цвета, на рентгенограмме которого присутствуют только линии, соответствующие кристаллической форме кремния.

При анализе в поликристаллическом кремнии обнаружено наличие следующих металлов: 0,10 % Mg; 0,01 % Cu; 0,01 % Fe; 0,001 % Bi; 0,001 % Mn; 0,0001 % Ag; <0,001 % Al; <0,001 % Ca (по массе). На рис. 1 показаны полученные нанотрубки чистого

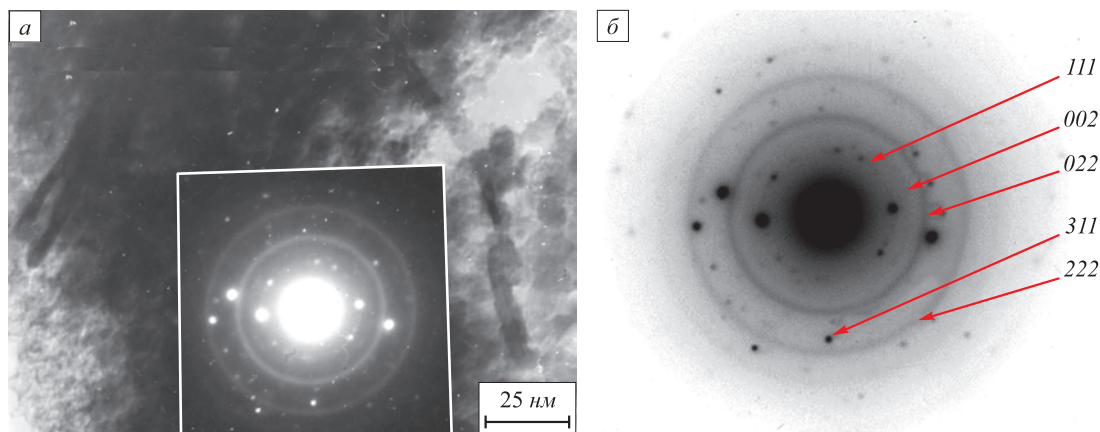


Рис. 1. Фотография нанотрубок кремния (а) и картина микродифракции (б), полученные при электронно-микроскопическом исследовании кремниевого порошка

Fig. 1. Picture of silicon nanotubes (a) and picture of microdiffraction (b), obtained at the electron microscopical study of silicon powder

кремния и картина микродифракции, свидетельствующая о высокой чистоте кремния. По содержанию примесей образцы кремния, выделенные из аморфного кремнезема рисовой шелухи, превосходят кремний технической марки Кр00 (ГОСТ 2169 – 69) по содержанию железа, алюминия и кальция.

Результаты исследования структуры нанокристаллических композитов на основе алюминия и сплавов алюминия представлены на рис. 2, 3, для композитов на основе титана – на рис. 4. Дополнительно для композитов на основе титана был проведен микроанализ поверхности излома композита.

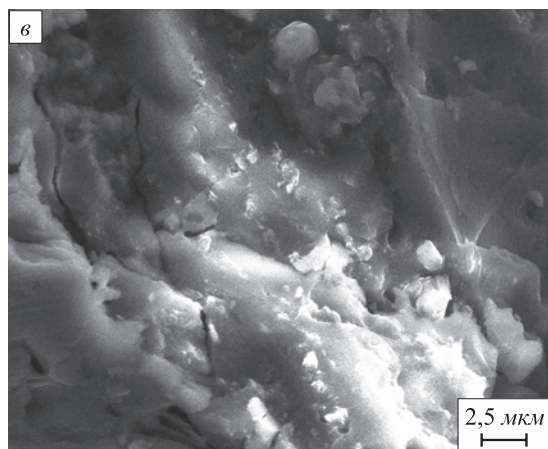
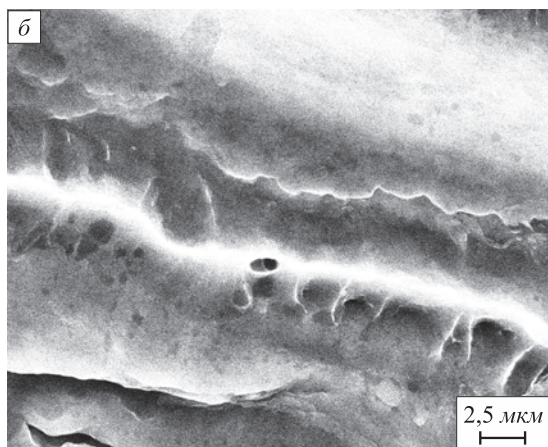
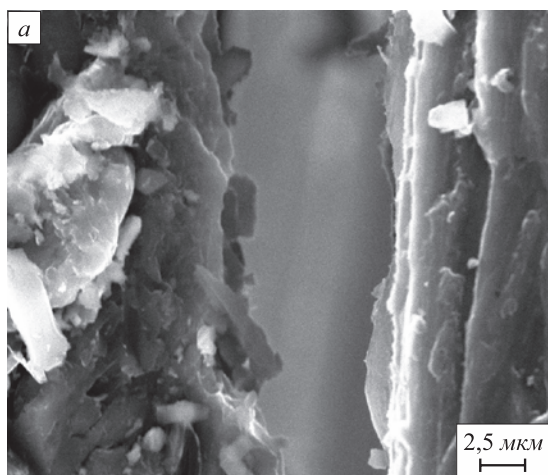


Рис. 2. Микроструктура излома «слоистых» нанокристаллических композитов на основе алюминия:

a – Al–Si–Al; *б* – сплав 1–Si–сплав 1; *в* – сплав 2–Si–сплав 2

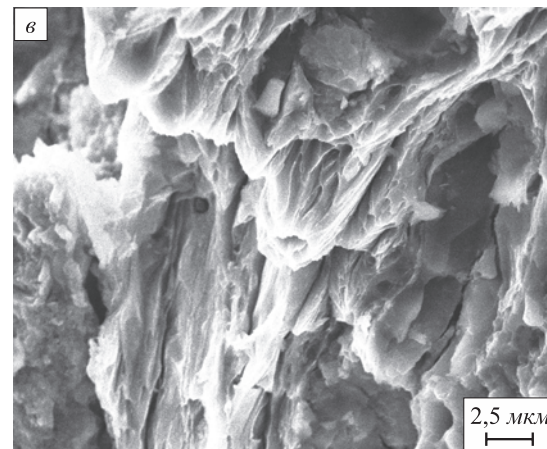
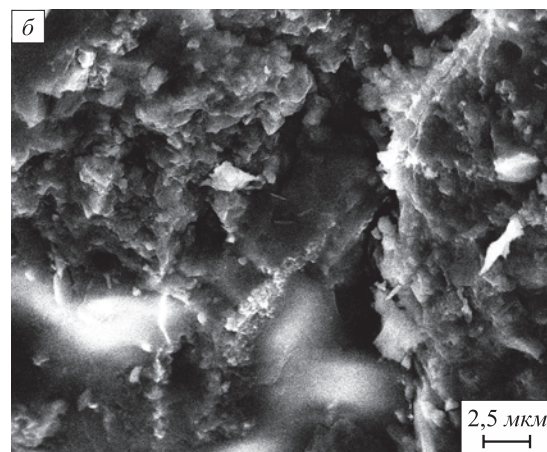
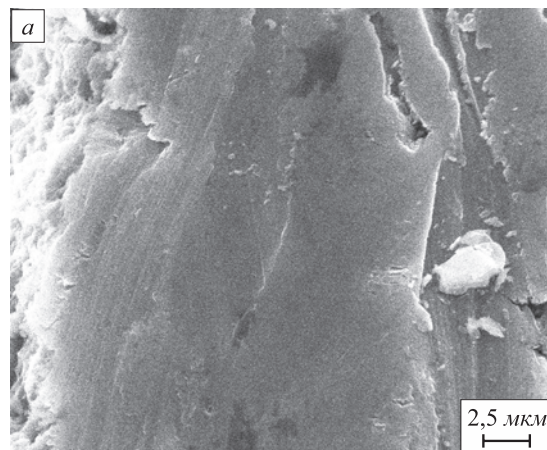


Рис. 3. Микроструктура излома «порошковых» нанокристаллических композитов на основе алюминия:

a – Al–Si–Al; *б* – сплав 1–Si–сплав 1; *в* – сплав 2–Si–сплав 2

Fig. 2. Microstructure of the fracture of «laminated» nanocrystalline composites based on aluminum:

a – Al–Si–Al; *б* – alloy 1–Si–alloy 1; *в* – alloy 2–Si–alloy 2

Fig. 3. Microstructure of the fracture of «powder» nanocrystalline composites based on aluminum:

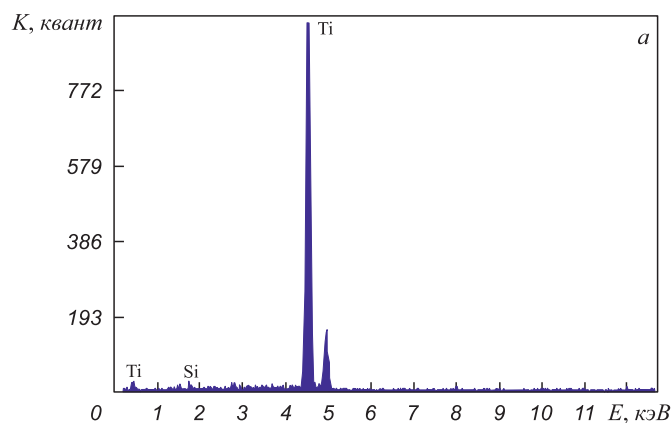
a – Al–Si–Al; *б* – alloy 1–Si–alloy 1; *в* – alloy 2–Si–alloy 2

Наблюдается выраженная неоднородность в размере и расположении структурных параметров. Однако во всех случаях даже на поверхности композита обнаруживается присутствие в структуре кремния (рис. 5).

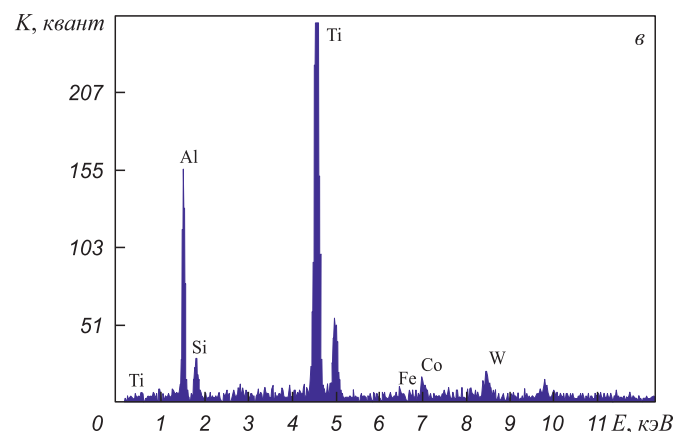
По-видимому, распределение кремния по объему образца должно отражать слоистость независимо от исходного состояния материала (листовой или порошок). Это проявилось в изменении содержания кремния от 0,50 до 2,17 % (по массе) при сканировании электронным лучом от поверхности и далее по поперечному сечению композита.

Микротвердость нанокристаллических основ и композитов приведена в таблице. Микротвердость нанокристаллического композита Al–Si по сравнению с микротвердостью нанокристаллического алюминия увеличилась до трех раз (алюминий – $H = 0,48$ ГПа,

композит – $H = 1,39 \div 2,76$ ГПа). Микротвердость нанокристаллического титана 0,85 ГПа, а микротвердость нанокристаллического композита Ti–Si увеличилась более, чем в шесть раз ($H = 4,20 \div 5,20$ ГПа). Увеличение микротвердости нанокристаллических композитов сплавов алюминия (Al–1 % Hf–0,2 % Nb–0,2 % Sn)–Si и (Al–0,5 % Ce–0,5 % Re–0,12 % Zr)–Si оказалось различным между собой (1,90 и 2,76 ГПа соответственно). Микротвердость этих сплавов в нанокристаллическом состоянии не превышает 0,8 – 1,0 ГПа. Эффект различного увеличения микротвердости исследованных



Элемент	Содержание, %	
	по массе	ат.
Si	0,96	1,63
Ti	99,04	98,37



Элемент	Содержание, %	
	по массе	ат.
Al	14,68	26,25
Si	2,17	3,73
Ti	61,90	62,36
Fe	1,36	1,18
Co	2,26	1,85
W	17,63	4,63

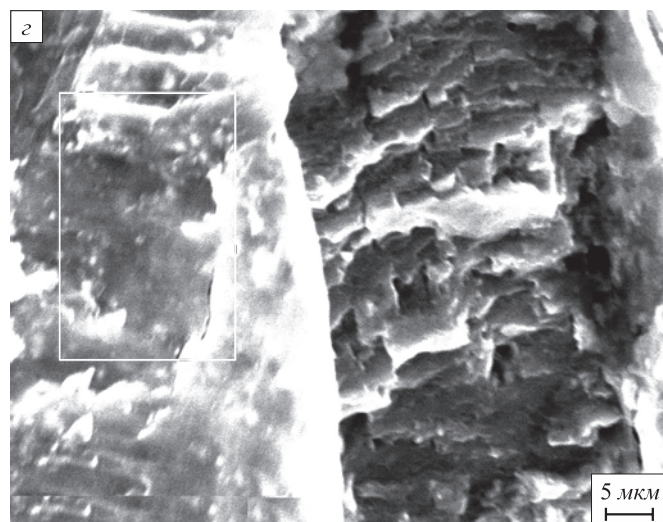
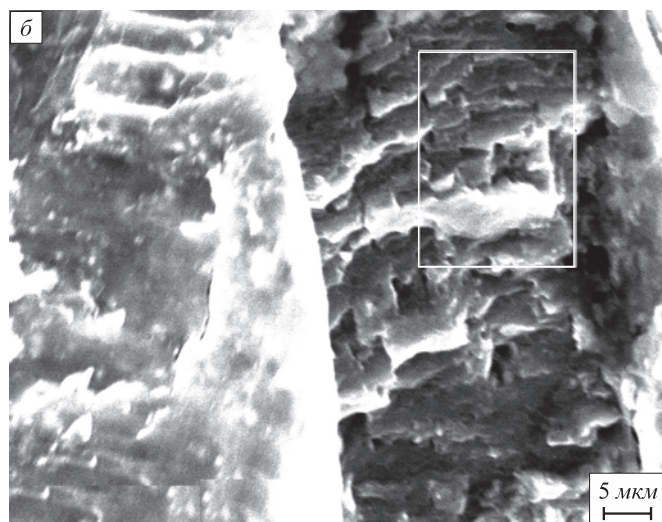


Рис. 4. Спектр отраженных электронов (а, б), полученный от соседних участков (очерчены рамкой) микроструктуры (б, в) нанокристаллического композита Ti–Si–Ti (в таблицах приведены содержания элементов в этих участках)

Fig. 4. Spectrum of reflected electrons (a, b), received from the nearby areas (outlined with the frame) of the microstructure (b, c) of nanocrystalline composite Ti–Si–Ti (the tables present the content of elements in these areas)

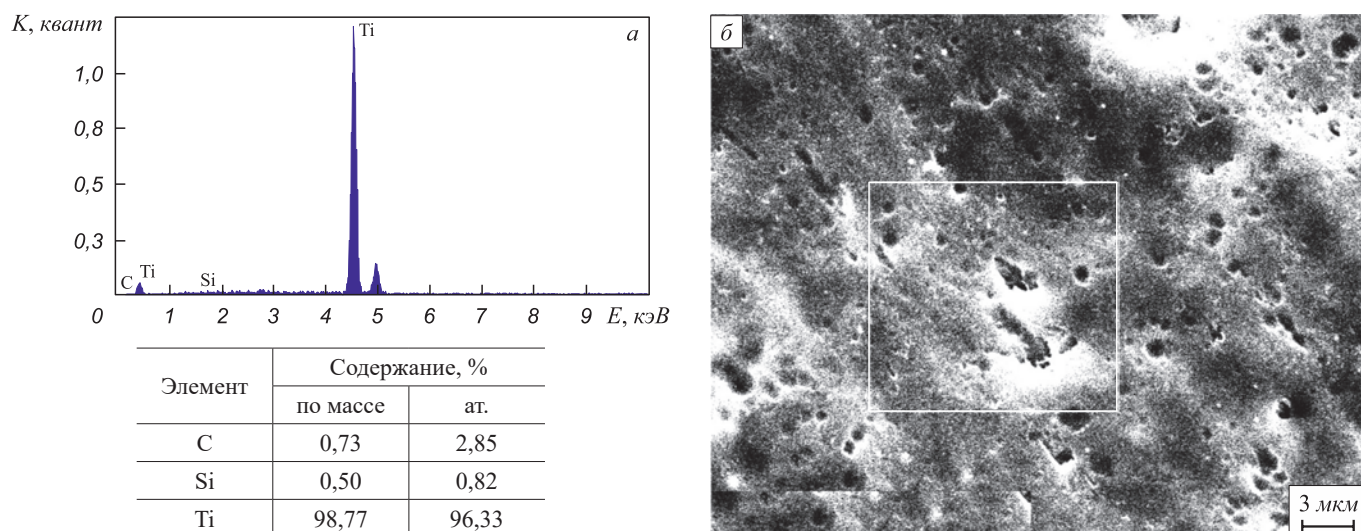


Рис. 5. Спектр отраженных электронов (а), полученный от участка (очерчен рамочкой) микроструктуры поверхности (б) порошкового нанокристаллического композита Ti–Si–Ti (в таблице указано содержание элементов в этом участке)

Fig. 5. Spectrum of reflected electrons (a), received from the areas (outlined with the frame) of the surface microstructure (b) of powder nanocrystalline composite Ti–Si–Ti (the tables present the content of elements in these areas)

Микротвердость нанокристаллических металлических основ и композитов

Microhardness of nanocrystalline metal basis and composites

Композит	Исходное состояние металлической основы	H, ГПа		Содержание кремния, % (по массе)
		чистого металла	композита	
Al – Si – Al	Листовой	0,48	1,39	–
	Порошок	0,48	1,63	–
Спл. 1 – Si – Спл. 1	Листовой	0,80	1,10	–
	Порошок	0,80	1,90	–
Спл. 2 – Si – Спл. 2	Листовой	1,00	1,61	–
	Порошок	1,00	2,76	–
Ti – Si – Ti	Листовой	0,85	4,20	2,17
	Порошок	0,85	5,20	2,14

нанокристаллических композитных сплавов, по-видимому, связан с различным влиянием малых примесей на зернограницную диффузию кремния.

Изменение микротвердости в композитах с увеличением количества слоев показано на рис. 6.

Выводы. Полученные нанокристаллические тонкослойные композиты проявили повышенную микротвердость при сохранении оптимального уровня практических свойств. Это позволяет рекомендовать их для использования как покрытий на узкие или напряженные участки изделий, а также для защиты от коррозии локальных мест изделий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.
- Андреевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и перспективы // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 5 – 11.
- Валиев Р.З., Вергазов А.Н., Герцман В.Ю. Кристаллогеометрический анализ межкристаллитных границ в практике электронной микроскопии. – М.: Наука, 1991. – 230 с.
- Валиев Р.З. Нанокристаллические материалы, получаемые интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 271 с.
- Современные композиционные материалы / Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. – М.: Мир, 1970. – 672 с.
- Износостойкие композиционные материалы / Ю.Г. Гуревич, В.Н. Андиферов, Л.М. Савиных и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 216 с.
- Слоистые композиционные покрытия в метизной промышленности / Е.И. Кузнецов, М.В. Чукин, М.П. Барышников, О.В. Семенова. – Магнитогорск: ПМП «Мини Тип», 1997. – 96 с.
- Композиционные материалы: Справочник / Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

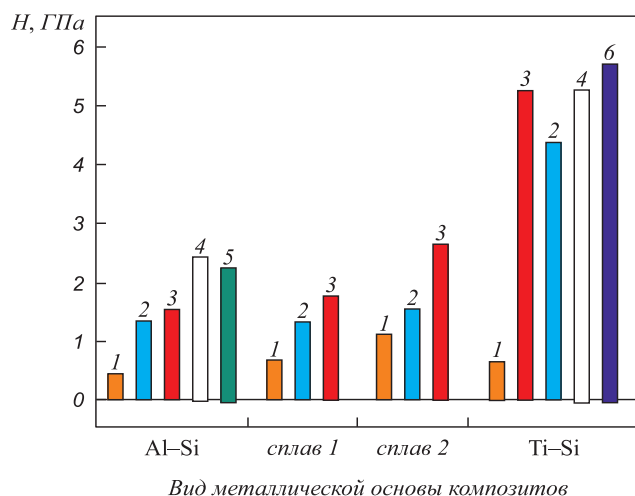


Рис. 6. Изменение микротвердости в композитах Al–Si, сплав 1, сплав 2, Ti–Si в зависимости от количества слоев:

1 – исходная металлическая основа; 2 – листовой из 2-х слоев; 3 – порошковый из 2-х слоев; 4 – листовой из 30-ти слоев; 5 – листовой из 60-ти слоев; 6 – порошковый из 20-ти слоев

Fig. 6. Change of microhardness in the composites Al–Si, alloy 1, alloy 2, Ti–Si in dependence on the number of layers:

1 – inlet metal base; 2 – sheet of 2 layers; 3 – powder of 2 layers; 4 – sheet of 30 layers; 5 – sheet of 60 layers; 6 – powder of 20 layers

- Композиционные материалы и конструкции на основе титана и его соединений / В.Н. Анциферов, Л.Д. Сиротенко, А.М. Ханов, И.В. Яковлев. – Новосибирск: СО РАН, 2001. – 369 с.
- Нанокompозиты: исследование, производство и применение / Под ред. А.А. Берлина, И.Г. Ассовского. – М.: Торус Пресса, 2004. – 224 с.
- Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 2. С. 324 – 328.
- Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А. и др. Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 1. С. 27 – 32.
- Бочкарев Э.П., Калантарян С.Ш. Получение поликристаллического кремния с пониженным содержанием микропримесей // Цветные металлы. 1991. № 11. С. 38 – 40.
- Noskova N.I. The Nanocrystalline Alloys: The Structure and Properties // Nanostructured Materials: Science & Technology. Edited by G.-M. Chow and N.I. Noskova. – NATO ASI Series, 1998. 3. High Technology. Vol. 50. P. 93 – 119.
- Андреевский Р.А., Вихрев А.Н., Иванов В.В. и др. Компактирование ультрадисперсного нитрида титана магнито-импульсным методом и в условиях деформации сдвигом под давлением // ФММ. 1996. Т. 81. № 1. С. 137 – 145.

Поступила 24 декабря 2013 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 4, pp. 264–270.

NANOCRYSTALLINE THIN-LAYER COMPOSITE COATINGS: PRODUCTION, STRUCTURE AND PROPERTIES

N.I. Noskova, R.V. Churbaev, Yu.I. Filippov

Institute of Metal Physics UB RAS (IMP UB RAS), Ekaterinburg, Russia

Abstract. The authors have used high degree of deformation (rolling on the great degree of deformation and the shift under high (5 GPa) pressure) to receive nanocrystalline structural state of the materials based on aluminum and titanium. The received materials in the nanocrystalline state have been used to create thin-layer composites with the introduction of nanocrystalline silicon among homogeneous layers. The measure of microhardness has shown that the microhardness of the composites after pressing under high pressure is in 2.5 times (Al–Si) and in 6 times (Ti–Si) more than the microhardness of the materials in the initial state. The study of the composite structure has showed (according to the received fracture pictures) that the composites are plastic. The increase of composites microhardness is observed at the preservation of an optimal level of the practical properties. The obtained nanocrystalline composites can be recommended as thin-layer very hard coatings on narrow or tensed areas of billets, as well as for the corrosion protection of local sites of the items.

Keywords: nanocrystalline composite, composite coating, microhardness, nanocrystalline silicon, nanocrystalline aluminum, nanocrystalline titanium, severe plastic deformation, grain-boundary diffusion of silicon, high-purity silicon, layered composite.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-4-264-270

REFERENCES

- Noskova N.I., Mulyukov R.R. *Submikrokristallicheskie i nanokristallicheskie metally i splavy* [Submicrocrystalline and nanocrystal-

line metals and alloys]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2003, 279 p. (In Russ.).

- Andrievskii R.A. Nanostructural materials – developments and opportunities. *Perspektivnye materialy*. 2001, no. 6, pp. 5–11. (In Russ.).
- Valiev R.Z., Vergazov A.N., Gertsman V.Yu. *Kristallogeometricheskii analiz mezhkristallitnykh granits v praktike elektronnoi mikroskopii* [Crystalgeometrical analysis of intercrystalline boards in the practice of electron microscopy]. Moscow: Nauka, 1991, 230 p. (In Russ.).
- Valiev R.Z. *Nanokristallicheskie materialy, poluchaemye intensivnoi plasticheskoi deformatsiei* [Nanocrystalline materials, received by the intensive plastic deformation]. Moscow: Logos, 2000, 271 p. (In Russ.).
- Modern composite materials*. Lawrence J. Broutman, R.H. Krock eds. Addison Wesley, Reading, MA, 1967, 581 p. (Russ.ed.: *Sovremennye kompozitsionnye materialy*. Mir, 1970. 672 p.).
- Gurevich Yu.G., Antsiferov V.N., Savinykh L.M., Oglezneva S.A., Bulanov V.Ya. *Iznosostoikiye kompozitsionnye materialy* [Wear-proof composite materials]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2005, 216 p. (In Russ.).
- Kuznetsov E.I., Chukin M.V., Baryshnikov M.P., Semenova O.V. *Sloistye kompozitsionnye pokrytiya v metiznoi promyshlennosti* [Laminated composite coatings in a hardware industry]. Magnitogorsk: PMP “Mini Tip”, 1997, 96 p. (In Russ.).
- Kompozitsionnye materialy: Spravochnik* [Composite materials: Reference-book]. Vasil’ev V.V., Tarnopol’skii Yu.M. eds. Moscow: Mashinostroenie, 1990, 512 p. (In Russ.).
- Antsiferov V.N., Sirotenko L.D., Khanov A.M., Yakovlev I.V. *Kompozitsionnye materialy i konstruksii na osnove titana i ego soedineniya*

- nii* [Composite materials and constructions based on titanium and its compounds]. Novosibirsk: SO RAN, 2001, 369 p. (In Russ.).
10. *Nanokompozity: issledovanie, proizvodstvo i primeneniye* [Nanocomposite: re-search, production and usage]. Berlin A.A., Assovs-kii I.G. eds. Moscow: Torus Pressa, 2004, 224 p. (In Russ.).
 11. Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Egorov A.G., Sergienko V.I. Recovery conditions, impurity composition, and characteristics of amorphous silicon dioxide from wastes formed in rice production. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005, vol. 78, no. 2, pp. 319–323.
 12. Zemnukhova L.A., Egorov A.G., Fedorishcheva G.A., Barinov N.N., Sokol'nitskaya T.A., Botsul A.I. Properties of amorphous silica produced from rice and oat processing waste. *Inorganic Materials*. 2006, vol. 42, no. 1, pp. 24–29.
 13. Bochkarev E.P., Kalantaryan S.Sh. Production of polycrystalline silicon with the low content of micromixtures. *Tsvetnye metally*. 1991, no. 11, pp. 38–40. (In Russ.).
 14. Noskova N.I. The Nanocrystalline Alloys: The Structure and Properties. In: *Nanostructured Materials: Science and Technology*. G.-M. Chow and N.I. Noskova eds. 1998, NATO ASI Series, vol. 50, pp. 93–119.
 15. Andrievskii R.A., Vikhrev A.N., Ivanov V.V., Kuznetsov R.I., Noskova N.I., Sazonova V.A. Magnetic-pulse and high-pressure shear-strain compaction of nanocrystalline titanium nitride. *Physics of Metals and Metallography*. 1996, vol. 81, no. 1, pp. 92–97.

Information about the authors:

N.I. Noskova, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor; Chief Researcher
R.V. Churbaev, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher
 (churbaevravit@gmail.com)
Yu.I. Filippov, Chief Specialist

Received December 24, 2013