

## НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ В ТРУБКАХ НА УСТАНОВКЕ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС

В.Н. Колокольников<sup>1)</sup>, И.В. Боровицкая<sup>1)</sup>, В.В. Парамонова<sup>1)</sup>, М.М. Ляховицкий<sup>1)</sup>, А.И. Гайдар<sup>2)</sup>,  
А.А. Ерискин<sup>3,4)</sup>, Г.Г. Бондаренко<sup>2,3)</sup>, П.В. Силин<sup>4)</sup>, В.Я. Никулин<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук»,  
Ленинский проспект, 49, Москва, 119991, ГСП-1, Россия, [symp@imet.ac.ru](mailto:symp@imet.ac.ru)

<sup>2)</sup> Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий»,  
ул. Малая Пионерская, 12, Москва, Россия, [bondarenko\\_gg@rambler.ru](mailto:bondarenko_gg@rambler.ru)

<sup>3)</sup> Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
ул. Мясницкая, д. 20, Москва, 101000, Россия, [gbondarenko@hse.ru](mailto:gbondarenko@hse.ru)

<sup>4)</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской Академии наук»  
Ленинский проспект, 53, Москва, 119991, ГСП-1, Россия, [subzerno@gmail.com](mailto:subzerno@gmail.com)

В работе изучена возможность нанесения защитных покрытий во внутренней полости тонких трубок (Cu) на установках типа Плазменный фокус. Покрытия получены за счет эрозии материала анода (Cu, W) при плазменном импульсе. Обнаружено, что покрытия являются сложным композиционным материалом, содержащим Cu, O, C, W, Fe, Ni. Наиболее прочные покрытия получали при обработке внутренней поверхности трубок Ag плазмой в магнитном поле  $\leq 0.1$  Т.

### Введение

В современной технике часто используются изделия, на внутренних поверхностях которых наносятся различные жаростойкие и коррозионностойкие покрытия. Для этих целей применяют методы плазменного порошкового напыления, газоциркуляционные методы и др. [1-3]. Однако при использовании этих методов покрытия в длинных и узких щелях, трубках получаются неоднородными по толщине и длине [4]. Поэтому поиск новых методов нанесения защитных покрытий в узких и длинных полостях является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось исследование возможности использования установок Плазменный фокус (ПФ) для нанесения защитных покрытий в длинных трубках. Особенностью установок ПФ является генерация тонких струй плазмы высокой мощности при высокой скорости плазмы [5].

### Методика эксперимента

Для исследований использовалась установка ПФ-4 (ФИАН) с энергией, вкладываемой в электрический разряд,  $\sim 4$  кДж при длительности импульса  $< 0,1$  мкс. Скорость плазменной струи составляла  $> 4 \cdot 10^7$  см/с. Плазмообразующими газами были Ar и D при давлении 1-2 Торр.

Образцы для нанесения покрытий представляли собой трубки из неотожженной меди с внутренним диаметром 12 мм и длиной 70 мм. Покрытия внутренних полостей трубок получали за счет эрозии в плазменном пинче материала анода установки – Cu и W. Эксперименты проводились как без магнитного поля, так и в магнитном поле, создаваемом кольцевыми магнитами с индукцией  $\sim 0,08-0,09$  Т, которые устанавливались на концах трубки.

Анализ структуры внутренней поверхности выполняли на плоских образцах  $1.4 \times 1.4$  см<sup>2</sup>, вырезанных из Cu трубок после воздействия Ar и D плазмы. Элементный анализ покрытий проводили

на растровом микроскопе EVO-40 с микрорентгеновской приставкой X-Flash. Микротвердость покрытий и P(H) диаграмму определяли на установке Nanotest (ИМЕТ РАН). Напыление покрытий в Cu трубках выполняли по схеме, предложенной в [7].

### Результаты эксперимента

На рис. 1 а, б показан элементный анализ покрытия, полученного при воздействии D и Ar плазмы. Видно, что в покрытии помимо Cu и W содержатся O и C. При небольшом увеличении энергии плазмы (рис. 1б) в спектре появляются Fe и Ni.

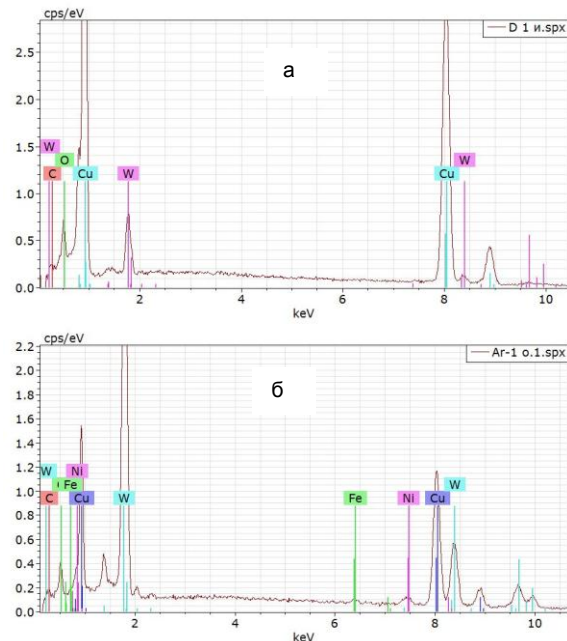
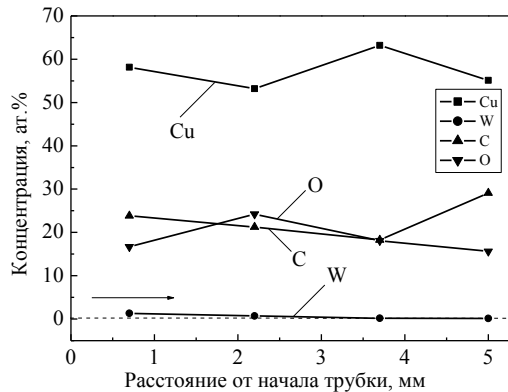
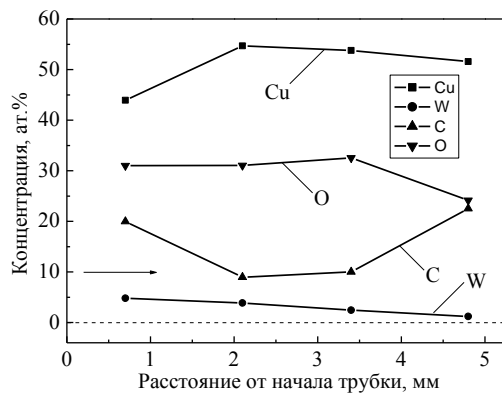


Рис. 1. Элементный состав покрытия на медной трубке: а – дейтериевая плазма,  $E_{cp} > 60$  отн. ед; б – аргоновая плазма в магнитном поле,  $E_{cp} > 80$  отн. ед.

Распределение элементов: Cu, W, O и C вдоль медной трубки показано на рис. 2. Наибольшая относительная доля от общего содержания элементов принадлежит Cu, O и C. Доля W увеличивается с ростом энергии плазмы (рис. 2б), при этом растет градиент концентрации вдоль трубки.



а

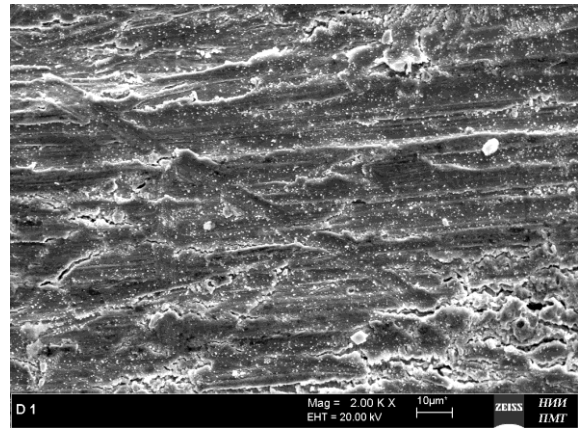


б

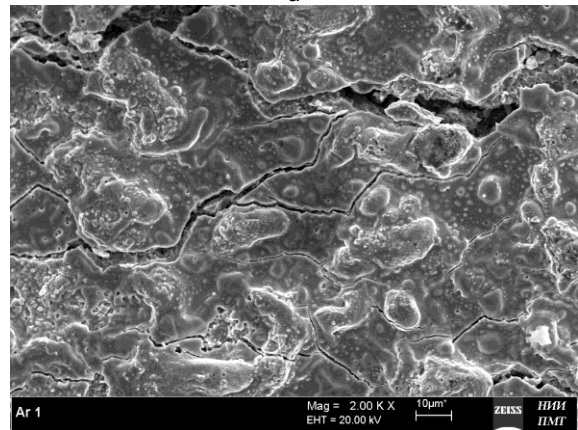
Рис. 2. Распределение элементов: Cu, O, C и W в покрытии вдоль трубки: а – дейтериевая плазма,  $E_{cp} > 60$  отн. ед; б – аргоновая плазма в магнитном поле,  $E_{cp} > 80$  отн. ед. Стрелкой показано направление движения плазмы.

Структура покрытия во внутренней полости Cu трубки показана на рис. 3. Трещины на поверхности вызваны механической деформацией при рихтовке образцов. Видно, что при воздействии D плазмы покрытие имеет полосчатую структуру с небольшими скоплениями капель металла. В случае Ar плазмы наблюдаются многоуровневые скопления капель металла в оплавленной матрице, покрытой беспорядочными трещинами.

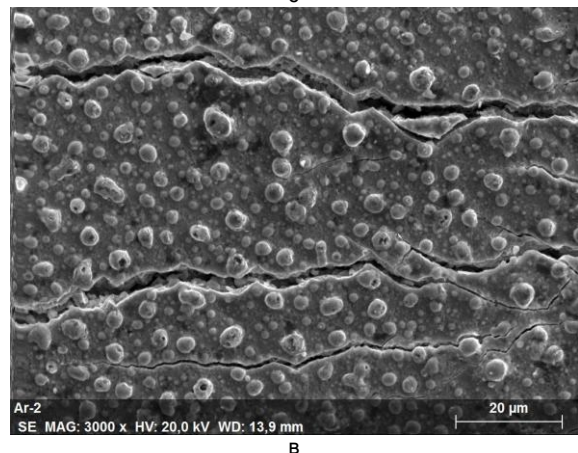
На рис. 4 представлены типичные зависимости микротвердости (HV) покрытия внутренней полости медной трубки в сравнении с нелегированной медью. Видно, что вблизи поверхности покрытия имеется «рыхлый» слой толщиной ~20 - 30 нм. Для нелегированной меди на этой глубине наблюдаются наибольшие значения HV (27 ГПа). После обработки поверхности Ar плазмой значение HV несколько меньше (25 ГПа). Значительное



а



б



в

Рис. 3. Структура покрытия внутренней полости медной трубки: а – дейтериевая плазма,  $E_{cp} > 60$  отн. ед; б, в – аргоновая плазма в магнитном поле,  $E_{cp} > 80$  отн. ед.

уменьшение HV имеет место после обработки поверхности D плазмой (13 ГПа). Как следует из кривых микротвердости (рис. 4), толщина слоя покрытия составляет ~650 – 700 нм; это глубина, на которой HV ~1,2 – 1,3 ГПа, что соответствует микротвердости меди после механической прокатки.

### Обсуждение результатов

Как следует из результатов, представленных на рис. 1, 2, покрытия на внутренней полости Cu трубок содержат, в основном, Cu, O и C. Значительно меньше концентрация W и других элемен-

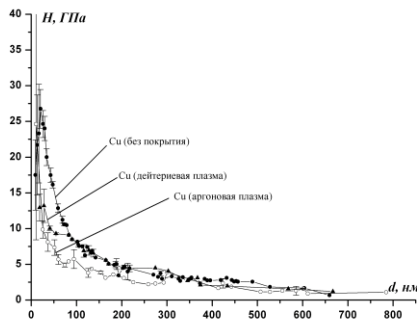


Рис. 4. Микротвердость покрытия во внутренней полости Cu трубки.

тов (Fe, Ni). Высокое содержание Cu и O связано с присутствием оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , который всегда покрывает поверхность Cu пластины. Перенос Cu с анода дает меньший вклад, на что указывает низкая концентрация W в покрытии.

Высокое содержание C может иметь 3 причины: первая – это повышенное содержание паров углеводов в вакуумной камере; вторая – эрозия корпуса анода, изготовленного из стали типа 12X18H10T (Fe~66%; Cr~17-19%; Ni~9-11%; Ti~0.6%; C<0.12%; Si<0.8%; Mn<2.0% и др), что отчасти подтверждается присутствием Fe и Ni в спектрах; третья – применение в качестве вакуумного уплотнителя капролона, рабочая температура которого <110°C [6]. При импульсных токах в сотни килоампер поверхность металла разогревается до значительно больших температур, что приводит к деструкции материала с выделением C.

Полученные покрытия являются сложным по составу композиционным материалом, свойства которого зависят от содержания различных химических элементов (рис. 1, 2). Из данных рис. 3 можно сделать качественный вывод, что эффективность взаимодействия плазмы со стенками Cu трубки зависит от внешнего магнитного поля. Это хорошо видно из рис. 3 б, в: воздействие Ar плазмы в магнитном поле на стенки медной трубки приводит к образованию стеклообразной структуры, содержащей капли металла.

Механические свойства покрытий также сильно зависят от способа обработки поверхности плазмой. Высокие значения микротвердости нелегированной Cu в слоях <50 нм связаны с размерным эффектом [8]. Уменьшение HV покрытий после обработки поверхности D плазмой, скорее всего, вызваны отжигом Cu, микротвердость которой резко падает с ростом температуры. Этот же процесс отжига Cu наблюдается и в покрытиях при обработке Ar плазмой в магнитном поле, однако присутствие довольно высокой плотности шарообразных скоплений частиц металла (W, Ni,

Fe), распределенных по толщине покрытия, приводит к эффективному увеличению HV до 25 ГПа, что близко к значению микротвердости исходной Cu (27 ГПа). P(H) диаграммы подтверждают наличие тонкого слоя 20-30 нм, более прочного по сравнению с остальной частью покрытия.

## Заключение

Проведенные исследования показали принципиальную возможность нанесения защитных покрытий на внутреннюю полость длинных трубок (Cu) на установке типа Плазменный фокус. Обнаружено, что покрытия являются сложным композиционным материалом, в котором содержатся различные химические элементы: Cu, O, C, W, Fe, Ni, поступающие с анодного узла установки.

Высокой прочностью обладают покрытия, полученные при обработке внутренней полости Cu трубок Ar плазмой в магнитном поле  $\leq 0,1$  Т.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-02-05995 «Исследование физики аксиальных плазменных потоков и пучков быстрых частиц в плазме, создаваемой сильно-точным разрядом типа плазменный фокус и изучение их взаимодействия с конденсированными средами»).

## Список литературы

1. *Калита В.И., Комлев Д.И.* // Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: Изд-во «Лидер М», 2008. 386 с.
2. *Арзамасов Б.Н., Беляевский А.К., Логунов А.В. и др.* // Циркуляционный метод получения диффузионных покрытий на деталях газотурбинных двигателей и перспективы его развития. Вестник машиностроения, 1991. № 11. С. 43-48.
3. *Бондаренко Г.Г., Кабанова Т.А., Рыбалко В.В.* // Основы материаловедения: учебник для студентов вузов (под ред. Г.Г.Бондаренко). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 760 с.
4. *Симонов В.Н., Унчигова М.В.* // Разработка режимов получения диффузионных покрытий на внутренних полостях деталей газоциркуляционным способом. Сб. Материалов V Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». (Москва, 26-29 ноября 2013). М.: Изд-во ИМЕТ РАН, 2013. С. 497-498.
5. *Baranova E.O., Vikhrev V.V., Krauz V.I. et al.* // Study of a cumulative jet in a plasma focus discharge by the method of shearing interferometry. Plasma Physics Reports, 2012. V. 38. No 9. P. 751-760.
6. Патент на полезную модель №146450. «Плазмохимический реактор». Зарегистрировано 10 сентября 2014 г. Авторы: Колокольцев В.Н., Никулин В.Я., Боровицкая И.В., Силин П.В., Полухин С.Н. Патентообладатели – ФИАН, ИМЕТ.
7. *Коршак В.В., Фрунзе Т.М.* Синтетические гетероцепные полиамиды. М., 1962.
8. *Головин Ю.И.* Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.

## COATING DEPOSITION IN TUBE BY THE PLASMA FOCUS DEVICE

V.N. Kolokoltsev<sup>1</sup>, I.V. Borovitskaya<sup>1</sup>, V.V. Paramonova<sup>1</sup>, M.M. Lyahovitski<sup>1</sup>, A.I. Gaida<sup>2</sup>,  
A.A. Eriskin<sup>3,4</sup>, G.G. Bondarenko<sup>2,3</sup>, P.V. Silin<sup>4</sup>, V.Ya. Nikulin<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS

Leninskii pr. 49, Moscow, 119991, Russia, symp@imet.ac.ru

<sup>2)</sup>Research Institute of Advanced Materials and Technologies

Malaya Pionerskaya st. 12, Moscow, 115054, Russia, bondarenko\_gg@rambler.ru

<sup>3)</sup>National Research University Higher School of Economics,

Myasnitskaya st. 20, 101000, Moscow, Russia, gbondarenko@hse.ru

<sup>4)</sup>P.N. Lebedev Physical Institute, RAS, Leninskii pr. 53, Moscow, 119991, subzerno@gmail.com

The paper explored the possibility of obtaining coatings in the interior cavity of thin Cu tubes on the plasma focus devices. A special feature of such devices is the generation of thin plasma jets of high power. It has been shown the fundamental possibility of receiving protective coating in tubes (Cu) due to the erosion of the anode material (Cu, W). Coating was carried out under the influence of the impulse ( $\tau < 0.1 \mu\text{s}$ ) argon and deuterium plasma. Coating is a composite material with complex composition, containing the chemical elements, such as Cu, O<sub>2</sub>, C, W, Fe, Ni. It has been achieved a high value of strength for the coating obtained by processing of the inner cavity Cu tube by Ar plasma in a magnetic field  $B \leq 0.1 \text{ T}$ .

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОПРОВОЛОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА

Д.Л. Загорский<sup>1)</sup>, В.В. Коротков<sup>1, 2)</sup>, С.А. Бедин<sup>1, 3)</sup>, В.В. Артёмов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова РАН, Ленинский пр., 59, Москва, Россия, dzagorskiy@gmail.com

<sup>2)</sup>Российский химико-технологический ун-т им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Россия

<sup>3)</sup>Московский педагогический государственный университет, Пироговская., д.1, стр.1, Москва, 119991, Россия, bserg5@gmail.com

В работе изучалась стабильность металлических нанопроволок, полученных из различных металлов методом матричного синтеза. Обсуждаются особенности нанопроволок, полученных при различных условиях синтеза. Приводятся данные по температурной и химической стойкости нанопроволок из меди и металлов группы железа.

### Введение

Работа посвящена изучению одних наноматериалов (металлических нанопроволок, НП), полученных на основе других наноматериалов (полимерных трековых мембран). При этом трековые мембраны используются как матрицы в т.н. матричном синтезе металлических нанопроволок (вторичных структур) [1]. Суть метода матричного синтеза хорошо известна - это заполнение пор (трековых мембран) требуемым материалом (например, металлом) [2, 3]. Можно считать, что применение трековых матриц для получения нанопроволок является третьим по счёту использованием полимерных плёнок в этой области - после детектирования микрочастиц (трековые детекторы) и тонкой фильтрации (ядерные фильтры).

Стоит отметить, что, начиная с ранних работ, исследовалась стабильность исходных треков в полимерной матрице - известно, что она зависит от ряда факторов, например, от температуры. Вопросу «залечивания» треков в полимере при нагреве посвящён ряд работ, см., например, [4].

Что касается НП, то их важнейшей характеристикой также является стабильность. Последняя определяет как повторяемость экспериментов, так и эксплуатационные характеристики получаемых структур. Ясно, что по сравнению с объёмным материалом у НП сильно увеличен вклад поверхности. «Энергетика» поверхности (а, следовательно, и стабильность) НП будет зависеть и от условий облучения и травления, и от условий

электроосаждения. Высокое аспектное отношение также может влиять и на активность, и на стойкость таких структур. Вместе с тем анализ литературы показывает, что стабильность НП ранее практически не изучалась. Изучению этого вопроса и посвящена данная работа.

### Методы получения и исследования НП

В работе были исследованы НП из меди и металлов группы железа-никеля, кобальта, железа. Получение НП проводилось стандартным методом электроосаждения из растворов солей соответствующих металлов с добавками. Получение НП из металлов группы железа описаны в наших работах [5, 6]. Микроскопическое исследование полученных НП проводилось на микроскопах JEOL и Philips 505 (с микроанализатором). Исследование НП осуществлялось непосредственно после получения.

### Особенности НП, полученных при различных условиях роста

Электронномикроскопические изображения выращенных НП приведены на рис. 1, 2.

Анализ этих изображений позволяет сделать некоторые выводы.

1. Измеренный диаметр НП в ряде случаев был заметно больше, чем диаметр пор ростовой матрицы. Это можно объяснить тем, что растущий металл может сжимать полимер. Различие особенно заметно для НП малых и средних диа-