

(Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, г. Караганда)

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Аннотация

В работе обсуждаются результаты исследования микротвердости ионно-плазменных покрытий. Для получения покрытий использовались однокомпонентные и многокомпонентные плазменные потоки. Осаждение покрытий производилось в атмосфере аргона и азота. Экспериментальные данные показывают, что микротвердость покрытий квазипериодически изменяется по поверхности образца. Предложена модель формирования периодической структуры покрытия. Модель основана на возникновении автоколебательных движений при формировании покрытия за счет концентрационных градиентов компонент осаждаемых потоков.

Ключевые слова: плазма, покрытие, микротвердость, микроструктура, автоволны.

Кілт сөздер: плазма, жабулар, микроқатандық, микроқұрылым, автотолқын.

Keywords: plasma, a covering, microhardness, a microstructure, autowaves.

Введение. В открытых системах неживой природы, которые постоянно получают из внешней среды отрицательную энтропию и вещество, могут возникать стационарные неравновесные состояния с высокой степенью упорядоченности [1, 2]. К процессам, при которых происходят явления самоорганизации, относятся и автоволновые процессы (АВП) [3], которые и являются предметом настоящей работы. Под АВП принято понимать самоподдерживающимся в активной нелинейной среде волновой процесс (включая стационарные структуры), сохраняющий свои характеристики постоянными за счет распределенного в среде источника энергии [3]. Эти характеристики – период, длина волны (или импульса), скорость распространения, амплитуда и форма – в установившемся режиме зависят только от локальных свойств среды и не зависят от начальных, а достаточно далеко от границ среды и от краевых условий. При этом в пространстве предполагается связь посредством переноса диффузионного типа.

Классы АВ-сред. Большой класс АВ-сред условно можно описать с помощью следующей схемы. В открытую распределенную систему извне поступает энергия или вещество, богатое энергией. Эти потоки управляются локальными свойствами регулирующей поверхности или, точнее, пограничного слоя малой толщины. В свою очередь локальные свойства поверхности зависят как от волн температуры, потенциала

концентрации, распространяющихся вдоль тонкого пограничного слоя, так и от процессов, происходящих в подложке. К таким системам относятся волны окисления аммиака и углерода на платине и ряд других [3].

Во втором классе АВ-сред поверхностные эффекты не столь выражены. Локальная положительная обратная связь обеспечивает наличие N-образной характеристики среды с падающим участком «отрицательного» сопротивления в любом элементарном объеме. К таким средам и пространственно-временным структурам в них относятся автоколебательные реакции Белоусова-Жаботинского, домены в электронно-дырочной плазме полупроводников и ряд других [2].

К третьему классу можно отнести сложные многофазные среды, в которых неравновесность и АВП поддерживаются за счет энергии лазерного излучения, энергии ионной плазмы, как в наших экспериментах, термохимических реакций и других источников. Подобные явления определяются не только диффузией и теплопередачей, но и гидродинамическими потоками, в частности конвекцией, испарением, кипением, поверхностным натяжением. Образование структур с участием поверхностных явлений рассматривалось в [4] и нами в работе [5].

Экспериментальные результаты

Для нанесения покрытий использовались титановые катоды марки ВТ-1-00 по ГОСТ 1908 и катоды из стали марки 12Х18Н10Т. С помощью этих катодов наносились покрытия на установке ННВ-6.6И1 на стальную подложку в газовой среде аргона и азота в течение 40 мин при токе дуги $I_{\text{д}} = 80$ А, опорном на-пряжении $U_{\text{оп}} = 200$ В и давлении газа в камере $P = 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Микроструктура покрытий исследовалась на металлографическом микроскопе EPIQUANT. Микротвердость покрытия измерялась на микротвердомере HVS – 1000 А по методу Виккерса вдоль, поперек и по диагонали образцов. На 5 модельных образцах из нержавеющей стали было нанесено ионно-плазменное покрытие нитрида титана в течение 40 мин. Микроструктура покрытий показана на рисунке 1. Измерения микротвердости проводились при нагрузке 0,1 кг, что соответствует 0,989 Н, и времени выдержки нагрузки 15 сек. Среднее значение микротвердости покрытия образцов составляет 483,2 НВ.

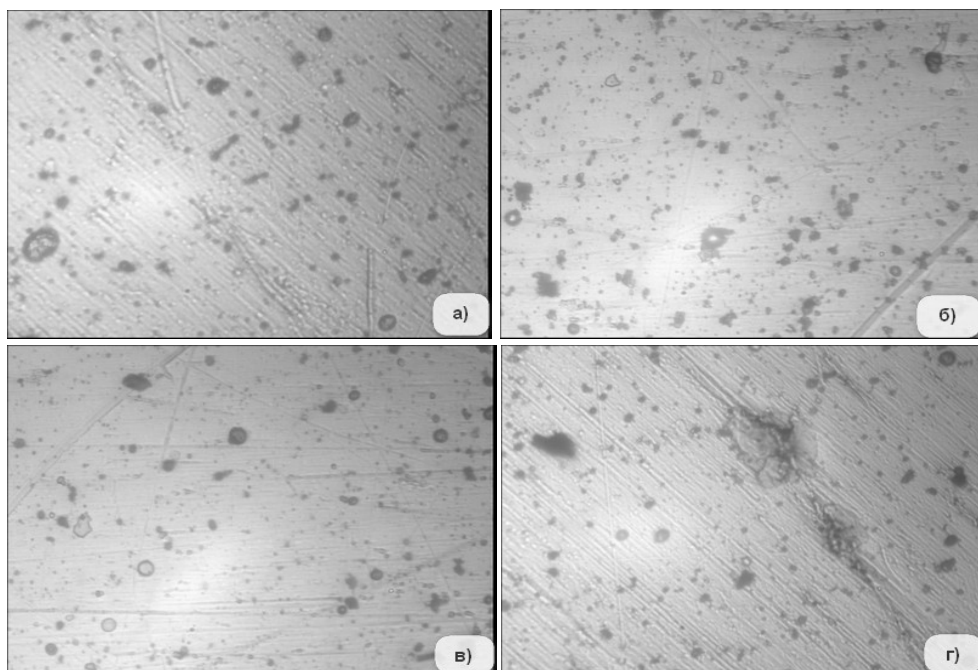


Рисунок 1 – Микроструктура нитрид титанового покрытия образца:

а, г – в середине образца; б, в – по краям образца

На рисунке 2 показано изменение микротвердости нитрид титанового покрытия поперек и вдоль образца. Как видно из рисунка 2, изменение микротвердости носит «квазипериодический» характер. В литературе мы не нашли подобного рода исследований. Следующим этапом наших исследований было нанесение много-слойных покрытий. На четыре образца из нержавеющей стали послойно через каждые 10 мин в течение 40 мин было нанесено ионно-плазменное покрытие, состоящее из стали марки 12Х18Н10Т и титана в газовой среде аргона при токе испарения $I_{и} = 80$ А, опорном напряжении $U_{оп} = 200$ В и давлении газа в камере $P = 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Микроструктура полученных покрытий показана на рисунке 3.

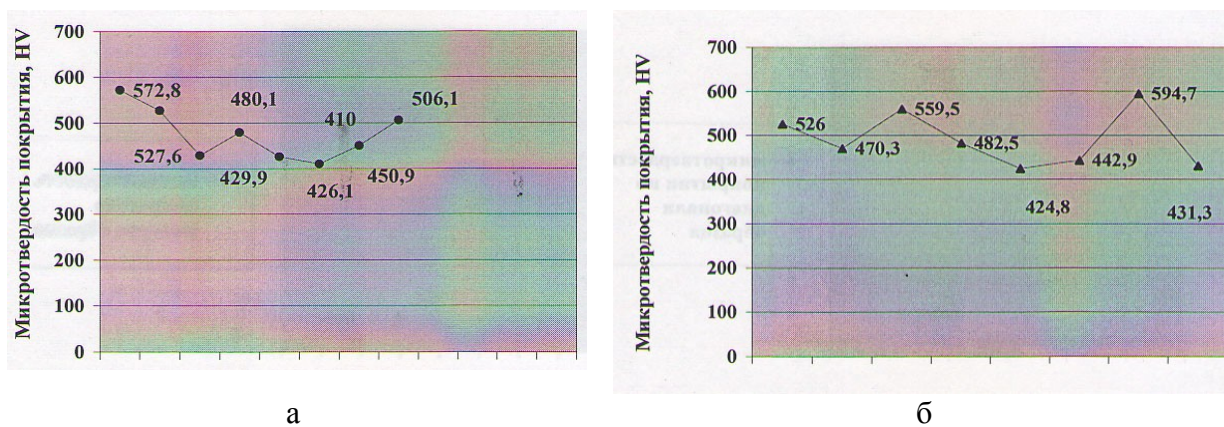


Рисунок 2 – Микротвердость нитрид титанового покрытия поперек (а) и по диагонали образца (б)

В отличие от предыдущего случая, здесь наблюдается более крупнозернистая структура покрытия. Среднее значение микротвердости покрытия образцов составляет 526,6 HV, что на 43 HV превышает предыдущий случай. В практическом плане это означает, что для повышения износостойкости деталей лучше использовать многослойные покрытия.

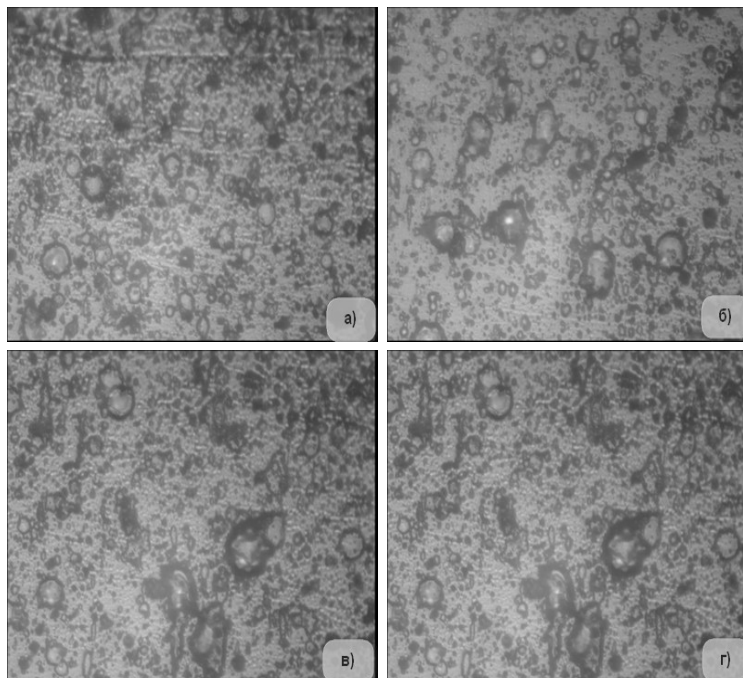


Рисунок 3 – Микроструктура многослойного покрытия 12X18H10T + Ti (10/10 мин)
в газовой среде аргона на четырех образцах

На рисунке 4 показано изменение микротвердости покрытия поперек и по диагонали образца. В этом случае также наблюдается «квазипериодическое» изменение микротвердости.

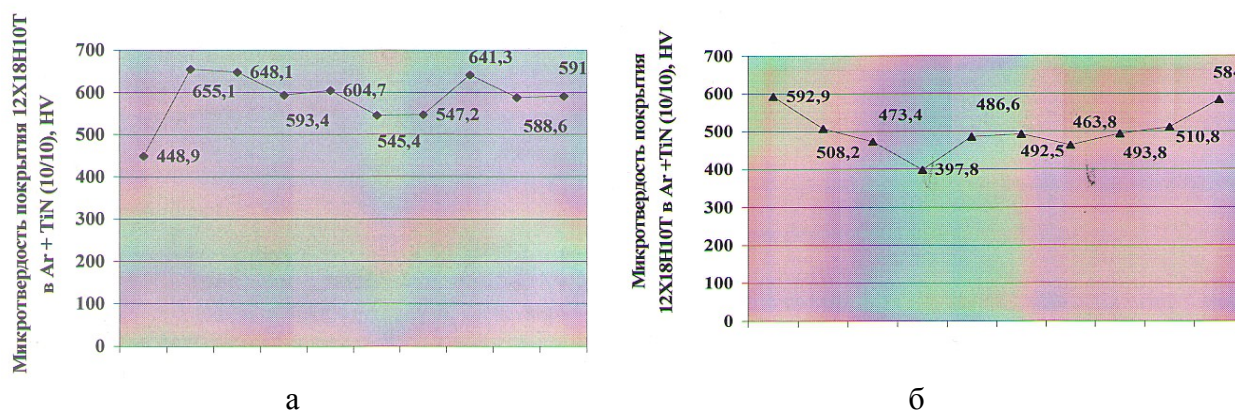


Рисунок 4 – Микротвердость многослойного покрытия 12X18H10T + Ti
в газовой среде аргона поперек (а) и по диагонали (б) образца

Нами проведен также эксперимент при одновременном распылении катодов титана и 12X18H10T. В этом случае микроструктура покрытия имеет большое сходство с многослойным покрытием, но среднее значение микротвердости составляет 473,3 HV, что меньше, чем в предыдущем случае и практически совпадает с первым случаем. В этом случае также наблюдается «квазипериодическое» изменение микротвердости.

Проведен также эксперимент при одновременном распылении катодов титана и 12X18H10T в среде азота. В этом случае микроструктура покрытия также имеет сходство с предыдущими структурами. Среднее значение микротвердости покрытия образцов составляет 522,7 HV, что практически совпадает со значением микротвердости многослойного покрытия. В этом случае также наблюдается «квазипериодическое» изменение микротвердости.

АВП при формировании ионно-плазменных покрытий. Из приведенных выше экспериментальных исследований следует, что формирование ионно-плазменного покрытия в пространственных координатах следует «квазипериодическому» закону, т.е. отвечает некоторому автоволновому процессу (АВП).

Из приведенных результатов следует также, что класс рассматриваемых явлений, наблюдаемых в наших экспериментах, относится к третьему классу, хотя при определенных упрощениях его можно отнести и к первому.

Основой моделей, описывающих процессы в активной распределенной кинетической системе, служат уравнения материального баланса:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = F_i(x_1, x_2, \dots, x_n) - \text{div} I_i. \quad (1)$$

Здесь x_i – взаимодействующие между собой компоненты, I_i – поток i -го компонента:

$$I_i = V x_i - \sum_{k=1}^n D_{ik} \text{grad} x_k, \quad (2)$$

где V – направленная скорость движения компонента, а D_{ik} – матрица коэффициентов диффузии. В простейшем случае одномерного пространства уравнения (1)-(2) запишутся следующим образом:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = F_i(x_1, x_2, \dots, x_n) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_{k=1}^n D_{ik}(x_1, x_2, \dots, x_n) \frac{\partial x_i}{\partial r} \right). \quad (3)$$

Краевые условия систем (1)–(3) определяются конкретными задачами, но наиболее часто используются условия «непроницаемости» границ конечного отрезка $[0, L]$:

$$\left. \frac{\partial x_i}{\partial t} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial x_i}{\partial t} \right|_{r=L} = 0. \quad (4)$$

При этих условиях система максимально автономна и характер АВП менее всего подвержен влиянию границ. Если перемешивание внутри «объема» $[0, L]$ происходит достаточно быстро, то в любой его части процессы синхронны и система описывается так называемыми «точечными» уравнениями [3]:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = F_i(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (5)$$

Формально от системы (3) к (5) можно перейти при $D_{ik} \rightarrow \infty$. Физически это означает, что переход к (5) отвечает нулевому приближению по отношению характерных времен диффузии и химических процессов.

В наших экспериментах приближение (5) не может быть применено. Это отчетливо видно из рисунках 3, 5, 7, 9, где длина волны составляет порядка 10^{-4} м, т.е. скорость массопереноса составляет $\sim 10^{-4}$ м/с. Поскольку скорость массопереноса $V \approx \sqrt{D/t}$, то для коэффициента диффузии получаем оценку $D \sim 10^{-8}$ м²/с. Это отвечает режиму малой диффузии.

В недавней монографии [6] предпринимается попытка создания единой теории диссипативных структур Тьюринга-Пригожина для систем параболических и гиперболических уравнений с малой диффузией. В качестве модельной системы в [6] берется уравнение типа (3):

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nu D \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + F(u). \quad (6)$$

Здесь параметр $\nu > 0$ отвечает за пропорциональное изменение коэффициентов диффузии. Основное предположение о краевой задаче (6) заключается в том, что $u=0$ – единственное ее пространственно однородное состояние равновесия, глобально экспоненциально устойчивое в рамках точечной модели (5). Однако такая модель содержит внутреннее противоречие, поскольку точечная модель (5) применима при $D_{ik} \rightarrow \infty$. Поэтому мы не будем останавливаться на модели (6). Отметим лишь, что теория диссипативных структур еще далека от своего завершения.

Нелинейные свойства среды, когда возникают условия для возникновения диссипативных структур, можно получить не только при предположении о нелинейности функции F в задачах (1)–(3) и (6), но и при наложении других условий на отрезке $[0, L]$. Например, задавая произвольный закон движения границы L . В этом случае мы приходим к нелинейным задачам Стефана, которые также допускают решения в виде АВП. Подобный подход осуществлен нами в работе [7]. Для плотности потока атомов или ионов, формирующих покрытие, мы получили следующее уравнение:

$$\rho(r, t) = \text{const} \cdot J_0\left(\frac{2r}{R}\right) \cdot \frac{1}{\beta(t)}, \quad (7)$$

где J_0 – функция Бесселя нулевого порядка; r – текущая координата; R – геометрический размер подложки; $\beta(t)$ – скорость движения раздела фаз.

Уравнение (7) неплохо описывает полученные нами экспериментальные данные при автомоделном законе движения границы L .

Заключение. Таким образом, в настоящей работе экспериментально обнаружено существование автоволновых процессов при формировании ионно-плазменных покрытий, приводящих к образованию диссипативных структур. Детальный теоретический анализ АВП в нашей системе вызывает пока определенные трудности, хотя общая картина процесса вытекает из всех описанных в нашей работе [5] моделей. Будущая модель должна не только предсказывать существование диссипативных структур, но и содержать параметры процесса с тем, чтобы управлять свойствами получаемых покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Карери Дж. Порядок и беспорядок в структуре материи. – М.: Наука, 1985. – 326 с.
- 2 Хакен Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. – М.: Мир, 1991. – 240 с.
- 3 Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г. Автоволновые процессы. – М.: Наука, 1987. – 240 с.
- 4 Kahrig E., Beberdich H. Dissipative Strukturen. – Leipzig: VEB Georg Thieme, 1977. – 342 p.
- 5 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. // Наноматериалы и нанотехнологии. – 2012. – № 2. – С. 17-24.
- 6 Мищенко Е.Ф., Садовничий В.А., Колесов А.Ю., Розов Н.Х. Автоволновые процессы в нелинейных средах с диффузией. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 395 с.
- 7 Юров В.М. // Вестник КарГУ. Сер. Физика. – 2009. – № 1(53). – С. 45-54.

REFERENCES

- 1 Kareri Dzh. Porjadok i besporjadok v strukture materii. – M.: Nauka, 1985. – 326 s.
- 2 Haken G. Informacija i samoorganizacija. Makroskopicheskiy podhod k slozhnym sistemam. – M.: Mir, 1991. – 240 s.
- 3 Vasil'ev V.A., Romanovskij Ju.M., Jahno V.G. Avtovolnovye processy. – M.: Nauka, 1987. – 240 s.

4 Kahrig E., Beberdich H. Dissipative Strukturen. – Leipzig: VEB Georg Thieme, 1977. – 342 p.

5 Jurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavackaja O.N. // Nanomaterialy i nanotehnologii. – 2012. – № 2. – S. 17-24.

6 Mishhenko E.F., Sadovnichij V.A., Kolesov A.Ju., Rozov N.H. Avtovolnovye processy v nelinejnyh sredah s diffuziej. – M.: FIZMATLIT, 2010. – 395 c.

7 Jurov V.M. // Vestnik KarGU. Ser. Fizika. – 2009. – № 1(53). – S. 45-54.

Резюме

V. M. Юров, В. Ч. Лауринас, С. А. Гученко, О. Н. Завацкая

(Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.)

ИОНДЫҚ-ПЛАЗМАЛЫҚ ЖАБУЛАРДЫ ҚАЛЫПТАСТЫРҒАНДАҒЫ

ӨЗДІК ҰЙЫМДАСУ ҮДЕРІСТЕРІ

Жұмыста ионды-плазмалық жабулардың микроқатандығын зерттеу нәтижелері талданады. Жабуларды жасау үшін бір камералы және көп камералы плазмалық ағындар қолданылды. Жабуларды жасағанда аргон және азот атмосферасы қолданылды. Эксперименттік мәліметтер бойынша, жабулардың микроқатандығы үлгі бетінде квазипериодты өзгеретіні көрінеді. Жабулардың периодтық құрылымын қалыптастыруға арналған үлгі ұсынылады. Үлгі теориясының негізі, жабуларды қалыптастырған кезде буландырылатын ағындар компоненттерінің концентрациялық градиенті есебінен пайда болатын автотербелістік қозғалыстардың тууына негізделген.

Кілт сөздер: плазма, жабулар, микроқатандық, микроқұрылым, автотолқын.

Summary

V. M. Jurov, V. Ch. Laurinas, S. A. Guchenko, O. N. Zavatsky

(Karaganda state university of E. A. Buketov, Karaganda)

SELF-ORGANISING PROCESSES AT FORMATION IONIC-PLASMA COVERINGS

In work results of research of microhardness of ionic-plasma coverings are discussed. For reception of coverings unicomponent and multicomponent plasma streams were used. Sedimentation of coverings was made in argon and nitrogen atmosphere. Experimental data show, that microhardness of coverings квазипериодически changes on a surface of the sample. The model of formation of periodic structure of a covering is offered. The model is based on occurrence of self-oscillatory movements at formation of a covering at the expense of concentration gradients a component of besieged streams.

Keywords: plasma, a covering, microhardness, a microstructure, autowaves.

Поступила 27.03.2013г.