С. А. ГУЧЕНКО, В. М. ЮРОВ, В. Ч. ЛАУРИНАС, О. Н. ЗАВАЦКАЯ

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

МНОГОФАЗНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Аннотация

В работе обсуждаются результаты исследования процесса формирования ионноплазменных многофаз-ных покрытий. Показано, что типы возникающих при этом структур не столь многообразны, как, например, при кристаллизации сплавов. В основном наблюдается глобулярная структура и реже незамкнутые диссипа-тивные и ячеистые структуры. Показано, что физические свойства могут существенно отличаться в зависимости от элементного состава покрытий. Поскольку величина поверхностного натяжения (поверхностной энергии) в большинстве случаев есть величина аддитивная, то каждый элемент, входящий в состав покрытия, вносит свой вклад в общую поверхностную энергию. В случае одновременного распыления многофазных катодов формируются высокоэнтропийные покрытия, обладающие упорядоченной структурой и повышен-ными механическими свойствами.

Ключевые слова: покрытие, трение, микротвердость, микроструктура, наноструктура.

Кілт сөздер: жабулар, үйкеліс, микроқатандық, микроқұрылым, наноқұрылым.

Keywords: a covering, a friction, microhardness, a microstructure, a nanostructure.

Введение. Среди методов нанесения защитных покрытий, основанных на воздействии на поверхность детали потоков частиц и квантов с высокой энергией, большое внимание привлекают вакуумные ионно-плазменные методы [1-6]. Характерной их чертой является прямое преобразование электрической энергии в энергию технологического воздействия, основанной на структурно-фазовых превращениях в осажденном на поверхности конденсате или в самом поверхностном слое детали, помещенной в вакуумную камеру. Основным достоинством данных методов является возможность создания весьма высокого уровня физико-механических свойств материалов в тонких поверхностных слоях, нанесение плотных покрытий из тугоплав-ких химических соединений, а также алмазоподобных, которые невозможно получить традиционными методами. Кроме того, эти методы позволяют: обеспечивать высокую адгезию покрытия к подложке; равномерность покрытия по толщине на большой площади; варьировать состав в широком диапазоне, в пределах одного технологического цикла; получить высокую чистоту поверхности покрытия; экологическую чистоту производственного цикла. В настоящей работе проведено обобщение полученных нами экспериментальных данных по структуре и свойствам многофазных наноструктурных ионно-плазменных покрытий [7-10].

Многофазные катоды и многофазные плазменные потоки. При проведении экспериментов нами использовались композиционных катоды, полученные методом индукционного плавления и титановые катоды марки ВТ-1-00. Количественный анализ элементного состава многофазных катодов проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910.

Нами были проведены исследования микроструктуры катодов состава Zn – Cu – Al, Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al, Zn – Al, Zn – Cu – Al, Mn – Fe – Cu – Al, полученных на электронном микроскопе JEOL JSM-5910, работающего в режиме вторичной электронной эмиссии. Проведенный анализ показал, что катоды AlFe_{43,04} и AlFe_{90,56} представляют собой эвтетику, а остальные – твердые растворы. Исследование элементного состава покрытий, полученных при распылении перечисленных выше катодов, показало соответствие состава покрытия составу используемых катодов в пределах ошибки эксперимента.

Одна ИЗ ключевых проблем, которые следует решить при создании нанокомпозиционных ионно-плазменных покрытий – генерация многокомпонентных потоков, осаждаемых на подложку. Основная идея настоящей работы заключается в следующем: для генерации многокомпонентных потоков ионов различных металлов, осаждаемых на подложку, мы используем многофазный композиционный катод на одной пушке вакуумной установки и однофазный катод из титана на другой пушке. В процессе одновременного распы-ления различных катодов ионы металлов перемешиваются в плазме и, после осаждения, формируют покрытие.

Формирование ионно-плазменных покрытий. Хотя способы получения наноструктурных материалов и покрытий довольно разнообразны, но все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии, обобщенной в трех стадиях формирования. На первой стадии идет процесс зародышеобразования, который из-за отсутствия соответствующих термодинамических условий, не переходит В массовую представляет собой кристаллизацию. Вторая стадия формирование вокруг нанокристаллических зародышей аморфных кластеров, которые на третьей стадии объединяются в межкристаллитную фазу с образованием диссипа-тивной структуры. Каждая из перечисленных стадий представляет собой сложный процесс. Достаточно указать на процесс образования зародышей новой фазы, теория которых развивается уже более 100 лет. Учет поверхностного натяжения на границе раздела фаз приводит к существенному изменению кинетики формирования покрытий. На рисунках 1 и 2 показана структура двух покрытий, имеющих различное поверхностное натяжение.



В первом случае (рисунок 1) мы наблюдаем незамкнутые диссипативные структуры, а во втором (рису-нок 2) – глобулярную структуру.

Влияние технологических параметров на структуру ионно-плазменных покрытий. Непосредст-венное влияние на структуру и физические свойства покрытий, полученных методом ионно-плазменного осаждения, оказывают следующие параметры: давление реакционного газа в рабочей камере; потенциал основы; ток разряда дуги; свойства материала катода; температура подложки. На рисунок 3, в качестве примера, показаны электронно-микроскопические изображения композиционных покрытий при темпера-турах подложки 350 и 450 °C. Из рисунка 3 видно, что при температуре 450 °C происходит коагуляция цин-ковой фазы в более крупные фрагменты, причем остальная (большая часть) становится более равномерной. Аналогичная ситуация наблюдается для других покрытий.





450 °C

Рисунок 3 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия Zn – Al Оптимальная температура подложки для всех композиционных покрытий оказалась равной около 400 °C. Измельчение зерновой структуры материала покрытия с увеличением температуры подложки сопровож-дается ростом твердости до некоторого критического среднего размера нанозерна.

Увеличение тока разряда дуги приводит к увеличению толщины покрытия, однако при возрастании тока свыше 130 А снижается совершенство структуры и резко повышается количество капельной фазы, которая является причиной снижения прочности сцепления подложки с покрытием. Нами была исследована зави-симость свойств композиционных покрытий от давления азота в рабочей камере. В таблице 1 представлены результаты по микротвердости.

Остаточное давление	Микротвердость по Виккерсу, HV			
газа	Al – Fe	Zn – Cu – Al	Zn –Al	Al – Fe
в камере				
10-8	0,662			0509
10-7	0,66			0,512
10-6	0,60	0,573	0,569	0,514
10-5	0,61	0,600	0,520	0,470

Таблица 1 – Зависимость микротвердости покрытия от давления газа

При давлении азота P = 0,058–0,81 Па формируется мелкая плотная текстура, близкая к стехиометричес-кому составу, которая характеризуется оптимальным, с точки зрения металлических свойств, соотношением металлической и ионной составляющих связи.

Фрактальные структуры многофазных покрытий. Фрактальные размерности нами рассчитывались по ACM-изображениям на высоте средней плоскости (рисунок 4). В таблице 2 приведены измеренные нами значения модуля Юнга для покрытий с глобулярной структурой. Из таблицы 2 видно, что модуль Юнга уменьшается с уменьшением фрактальной размерности структуры покрытия.



Рисунок 4 – Фрактальные структуры многофазных покрытий

Таблица 2 – Значения модуля упругости для покрытий с различной фрактальной размерностью

Композиционное покрытие	Модуль Юнга, ГПа	Фрактальная размерность структуры D _s
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	0,6	1,89
Zn-Al	0,5	1,81
Mn-Fe-Cu-Al	0,3	1,79

Роль поверхностного натяжения в формировании ионно-плазменных покрытий. Поверхностное натяжение (поверхностная энергия) играет определяющую роль в формировании структуры (рисунок 1 и 2) и физических свойствах покрытий. Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Нам впервые удалось разработать метод определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий [11], что дало возможность целенаправленно синтезировать покрытия с заданными свойствами. В таблице 3 показаны результаты эксперимента.

Таблица 3 – Зависимость поверхностного натяжения покрытия от давления газа

Остаточное давление газа в камере	Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м ²			
	Zn – Cu – Al	Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	Mn-Fe-Cu-Al	
10-8	0,202	0,632	0,328	
10-7	0,211	0,654	0,343	
10-6	0,243	0,711	0,367	
10-5	0,238	0,687	0,342	

Заключение. Приведенные в настоящей работе результаты исследования процесса формирования ионно-плазменных многофазных покрытий показывают, что типы возникающих при этом структур не столь многообразны, как, например, при кристаллизации сплавов. В основном наблюдается глобулярная структура и, реже, незамкнутые диссипативные и ячеистые структуры. Однако физические свойства могут сущест-венно отличаться в зависимости от элементного состава покрытий. В случае одновременного распыления многофазных катодов формируются высокоэнтропийные покрытия, обладающие упорядоченной структурой и повышенными механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1 Watanabe H., Sato Y., Nie C. et al. // Surf. and Coat. Technol. – 2003. – Vol. 169-170. – P. 452-455.

2 Carvalho S., Ribeiro E., Rebouta L. et al. // Surf. and Coat. Technol. – 2003. – Vol. 174-175. – P. 984-991.

3 Flink A., Larson T., Sjolen J. at. al. // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 1535-1542.

4 Li Z.G., Mori M., Miyake S. at. al. // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – Vol. 193. – P. 345-349.

5 Берлин Е., Двинин С., Сейдман Л. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пле-нок. – М.: Техносфера, 2007. – 472 с.

6 Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. // Вопросы атомной науки и техники! – 2008. – № 2. – С. 119-130.

7 Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. и др. // Вестник развития науки и образования. – 2011. – № 2. – С. 18-23.

8 Юров В.М., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия физ. – 2011. – № 2(37). – С. 38-44.

9 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. // Труды 8 Междунар. научной конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент». – Караганда: КарГУ, 2012. – С. 288-294.

10 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. // Международный журнал прикладных и фундамен-тальных исследований. – 2012. – № 5. – С. 55-58.

11 Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Способ измерения поверхностного

натяжения осаждаемых покрытий. – Патент РК № 66095. – Опубл. 15.11.2010. – Бюл. № 11.

REFERENCES

1 Watanabe H., Sato Y., Nie C. et al. // Surf. and Coat. Technol. – 2003. – Vol. 169-170. – P. 452-455.

2 Carvalho S., Ribeiro E., Rebouta L. et al. // Surf. and Coat. Technol. – 2003. – V. 174-175. – P. 984-991.

3 Flink A., Larson T., Sjolen J. at. al. // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 1535-1542.

4 Li Z.G., Mori M., Miyake S. at. al. // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – Vol. 193. – P. 345-349.

5 Berlin E., Dvinin S., Sejdman L. Vakuumnaja tehnologija i oborudovanie dlja nanesenija i travlenija tonkih plenok. – M.: Tehnosfera, 2007. – 472 s.

6 Reshetnjak E.N., Strel'nickij V.E. // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. – 2008. – № 2. – S. 119-130.

7 Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H. i dr. // Vestnik razvitija nauki i obrazovanija. – 2011. – № 2. – S. 18-23.

8 Jurov V.M., Ibraev N.H., Guchenko S.A. // Vestnik KazNU im. al'-Farabi. Serija fiz. – 2011. – № 2(37). – S. 38-44.

9 Jurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavackaja O.N. // Trudy 8 Mezhdunar. nauchnoj konf. «Haos i struktury v nelinejnyh sistemah. Teorija i jeksperiment». – Karaganda: KarGU, 2012. – S. 288-294.

10 Jurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavackaja O.N. // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamentalnyh issledovanij. – 2012. – N_{2} 5. – S. 55-58.

11 Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H. Sposob izmerenija poverhnostnogo natjazhenija osazhdaemyh pokrytij. – Patent RK № 66095. – Opubl. 15.11.2010. – Bjul. № 11.

Резюме

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

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

КӨП ФАЗАЛЫ НАНОКРИСТАЛДЫ ЖАБУЛАР

Жұмыста көп фазалы ионды-плазмалық жабуларды қалыптастыру процесін зерттеу нәтижелеріне талдау жүргізілген. Қалыптасатын құрылымдар арасында айырмашылық шамалы екені көрсетілген. Көбінесе байқалатын құрылым ол глобулярлық құрылым, ал диссипативті және ұяшықты құрылымдар сирек байқа-лады. Жабулардың физикалық қасиеттері элементтік құрамына байланысты қатты өзгеретіні көрсетілген. Көп жағдайда беттік керілу (беттік энергия) шамасы аддитивті шама болғандықтан, жабудың құрамындағы әрбір элемент жалпы беттік энергияға өз үлесін қосады. Егер бір мезгілде көп фазалы катодтарды қосатын болсақ, энтропиясы жоғары жабулар қалыптасады, олар құрылым бойынша реттелген және механикалық қасиеттері жоғары болып шығады.

Кілт сөздер: жабулар, үйкеліс, микроқатаңдық, микроқұрылым, наноқұрылым.

Summary

S. A.Guchenko, V. M. Yurov, V. C. Laurinas, O. N. Zavatskaja

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

MULTIPHASE CRYSTAL COVERINGS

In work results of research of process of formation of ionic-plasma multiphase coverings are discussed. It is shown, that types of structures arising thus are not so diverse, as, for example, at crystallisation of alloys. Basically the globular structure and, less often, not closed and cellular structures is observed. It is shown, that physical properties can essentially differ depending on element structure of coverings. As the size of a superficial tension (superficial energy) in most cases is size additive each element which is a part of a covering, brings the contribution to the

general superficial energy. In case of simultaneous dispersion of multiphase cathodes are formed of the highly entropy coverings possessing ordered structure and raised mechanical properties.

Keywords: a covering, a friction, microhardness, a microstructure, a nanostructure.

Поступила 27.03.2013г.