

С.А.Гученко

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail guchen@mail.ru)*

## **Получение, структура и свойства многофазных ионно-плазменных покрытий**

В работе обсуждены результаты исследования процесса формирования ионно-плазменных многофазных покрытий. Показано, 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. Отмечено, что физические свойства могут существенно отличаться в зависимости от элементного состава покрытий. Определено, 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. Доказано, что в случае одновременного распыления многофазных катодов формируются высокоэнтропийные покрытия, обладающие упорядоченной структурой и повышенными механическими свойствами.

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

### *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 [1–4]. Характерной их чертой является прямое преобразование электрической энергии в энергию технологического воздействия, основанную 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 тугоплавких 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.

К основным методам ионно-плазменной обработки следует отнести:

- ионно-лучевые и вакуумно-дуговые методы осаждения покрытий;
- ионно-плазменные методы диффузионной обработки в тлеющем разряде.

Получение нанокмпозитов с помощью ионно-плазменных методов требует осаждения на подложку многокомпонентных потоков. В большинстве случаев синтез покрытий сложного элементного состава реализуется путем послойного или одновременного осаждения на подложку в атмосфере реакционных газов потоков от источников: ионных [5], магнетронных [6], вакуумно-дуговых [7] и их комбинаций [8].

В настоящей работе проведено обобщение полученных нами экспериментальных данных по структуре и свойствам многофазных наноструктурных ионно-плазменных покрытий [9–26]. В работе предложены модели отдельных стадий сложного процесса осаждения покрытий и влияние на них технологических факторов, ионного облучения. Сделана попытка связать наблюдаемые физические свойства покрытий с их структурой и процессом их формирования.

### *Многофазные катоды и многофазные плазменные потоки*

При проведении экспериментов нами использовались композиционные катоды, полученные методом индукционного плавления на установке ИСЭ СО РАН (г.Томск) и титановые катоды марки ВТ-1-00 по ГОСТ 1908. Количественный анализ элементного состава многофазных катодов проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910. На рисунках 1–2 в качестве примера приведены характеристические рентгеновские энергодисперсионные спектры элементных составляющих многофазных катодов.

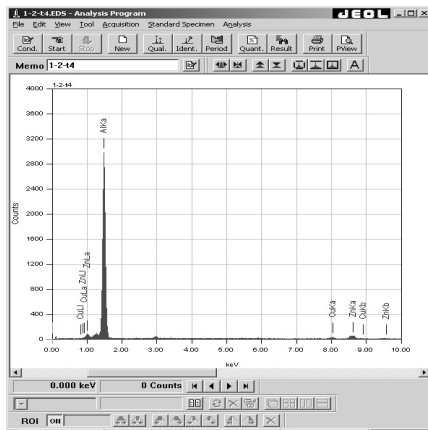


Рисунок 1. РФЭС катодов состава Zn–Cu–Al

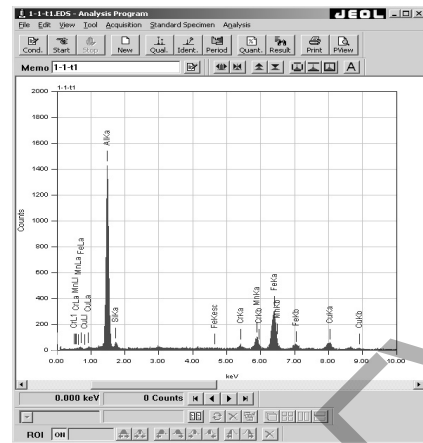


Рисунок 2. РФЭС катодов состава Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al

Полученные значения массовых концентраций элементов композиционных катодов были использованы для расчета их стехиометрии в анализируемом соединении. Значения массовых концентраций  $G_i$ , %, элементов взяты из данных эксперимента. Атомные массы элементов  $M_i$  известны из периодической системы элементов. Результаты расчета представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

## Результаты расчета стехиометрии компонентов

Соединения	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	Химическая формула по данным анализа
Zn–Cu–Al	1	1,34	39,6				$ZnCu_{1,34}Al_{39,6}$
Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al	1	4,32	4,64	5,26	18,39	67,85	$CrMn_{4,32}Si_{4,64}Cu_{5,26}Fe_{18,39}Al_{67,85}$
Zn–Al	1	65,45					$ZnAl_{65,45}$
Zn–Cu–Al	1	1,10	38,49				$ZnCu_{1,10}Al_{38,69}$
Mn–Fe–Cu–Al	1	10,07	17,37	47,19			$MnFe_{10,07}Cu_{17,37}Al_{47,19}$
Al–Fe	1	43,04					$AlFe_{43,04}$
Al–Fe	1	90,56					$AlFe_{90,56}$

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, работающем в режиме вторичной электронной эмиссии. В качестве примера на рисунках 3–4 приведены изображения катодов. Проведенный анализ показал, что катоды  $AlFe_{43,04}$  и  $AlFe_{90,56}$  представляют собой эвтектику, а остальные — твердые растворы. Исследование элементного состава покрытий, полученных при распылении перечисленных в таблице 1 катодов, показало соответствие состава покрытия составу используемых катодов в пределах ошибки эксперимента.

Одна из ключевых проблем, которые следует решить при создании наноконпозиционных 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 распыления различных катодов ионы металлов перемешиваются в плазме и после осаждения формируют покрытие. Такой подход является «вынужденным», поскольку получение многофазных композиционных катодов с заданным числом компонент представляет собой сложную задачу, связанную с получением многокомпонентных сплавов, термодинамические свойства компонент которых могут значительно различаться.

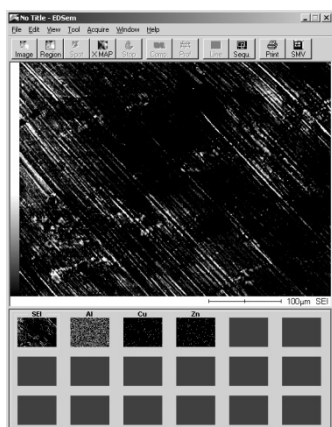


Рисунок 3. Микроструктура катода состава Zn–Cu–Al (1)

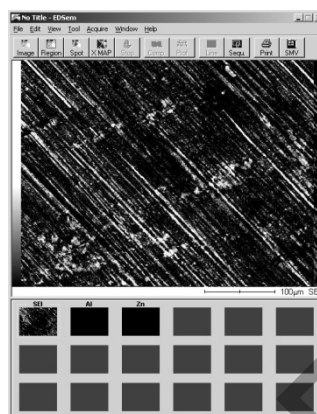


Рисунок 4. Микроструктура катода состава Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al

В настоящее время получение композиционных катодов проводится методом порошковой металлургии. Однако этот метод имеет недостатки, связанные с большой анизотропией свойств катодов из-за использования высоких давлений при спекании порошков. Анизотропия свойств катодов приводит к неравномерному их распылению и ухудшает качество покрытия.

#### *Формирование ионно-плазменных покрытий*

Хотя способы получения наноструктурных материалов и покрытий довольно разнообразны [27], 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 кристаллизацию. Вторая стадия представляет собой формирование вокруг нанокристаллических зародышей аморфных кластеров, которые на третьей стадии объединяются в межкристаллитную фазу с образованием диссипативной структуры.

Каждая из перечисленных стадий представляет собой сложный процесс. Достаточно указать на процесс образования зародышей новой фазы, теория которой развивается уже более 100 лет и основные положения которой были заложены еще Гиббсом и затем развиты Фольмером, Беккером и Дёрингом, Странским и Каишевым, Френкелем, Зельдовичем [28].

Несмотря на различные модификации и уточнения классической теории зародышеобразования и вполне правильное качественное описание процесса зарождения центров кристаллизации, она все-таки далека от соответствия экспериментальных и теоретических данных. Это вызвано следующими обстоятельствами:

- теория построена на грубом допущении, что микроскопические скопления атомов обладают макроскопическими характеристиками (в частности  $\sigma$ ) и в целом равновесными термодинамическими параметрами;
- практически во всех работах, посвященных начальной стадии зарождения новой фазы (включая и работы последних лет), образование метастабильной фазы считается мгновенным;
- теория (и ее модификации) содержит ряд параметров, не имеющих строго количественного решения.

Применительно к нашим задачам мы модифицировали модель образования кластеров, предложенную в работе [29]. Для равновесного числа атомов в кластере мы получили

$$N_0 = \left( \frac{1}{c} \cdot \frac{\ln n_0}{n_0} \cdot \frac{G^0}{kT} \right)^{1/2}. \quad (1)$$

Сделаем оценку числа частиц в кластере для покрытия нитрида титана:  $G^0 \approx 410$  кДж/моль;  $c \approx 0,001$ ;  $\ln n_0/n_0 \approx 0,02$ ;  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ ,  $T = 300$  К. Тогда  $N_0 \approx 60$  атомов титана. Полученное нами значение коррелирует с числом атомов  $N$  в зародыше при гомогенном образовании нанокластеров различных металлов [30]. При этом размер кластера —  $r \approx 1$  нм.

Еще сложнее оказывается третья стадия формирования покрытия, когда рост пленки определяется условиями на подвижной границе раздела фаз. Такого рода задачи получили название проблема

Стефана [31]. С математической точки зрения краевые задачи такого типа принципиально отличны от классических задач [31, 32]. Вследствие зависимости размера области переноса потока от времени к этому типу задач неприменимы классические методы разделения переменных и интегральных преобразований Фурье, так как, оставаясь в рамках классических методов математической физики, не удаётся согласовать решение уравнения с движением границы раздела фаз. Всякие попытки получить аналитическим путём точное решение краевой задачи обобщённого типа в области с границей, движущейся по произвольному закону, приводили к системе интегральных уравнений Вольтера II рода, разрешить которую не удавалось вследствие сложности ядер уравнения системы [32]. Для бесконечной и полубесконечной области с границей, движущейся по произвольному закону, решение проблемы значительно продвинулось вперёд в 70-х годах прошлого века, после выхода в свет серии работ Г.А.Гринберга с сотрудниками [33–35]. Решение второй и третьей краевых задач в конечной области наталкивается на значительные трудности. Исследования в этой области продолжаются и в настоящее время. Обзор современных достижений в решении проблемы Стефана дан в монографии [36]. Применительно к нашим задачам мы использовали решение задачи Стефана, предложенной в работе [37], заменив поток электронов на поток атомов на поверхности подложки. Тогда для плотности потока атомов или ионов, формирующих покрытие, мы получим следующее уравнение:

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

где  $J_0$  — функция Бесселя нулевого порядка;  $r$  — текущая координата;  $R$  — геометрический размер подложки;  $\beta(t)$  — скорость движения раздела фаз. График функции  $\rho(r)$  показан на рисунке 5.

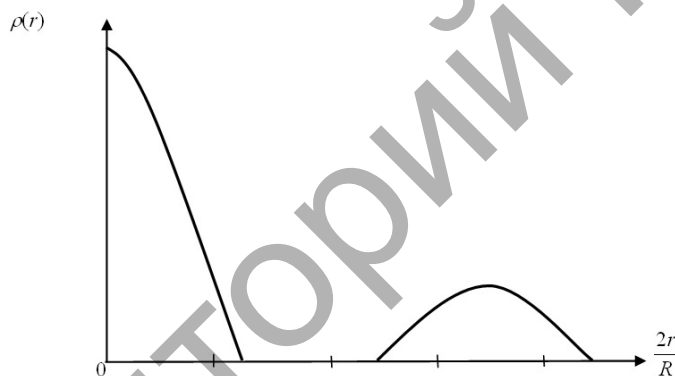


Рисунок 5. График функции  $\rho(r)$  при  $r > 0$

Из рисунка 5 и формулы (2) следует, что поток атомов, формирующих покрытие, распадается, образуя «островки». Полученный нами результат согласуется с островковой моделью формирования ионно-плазменных покрытий [1]. Из (2) также следует, что с увеличением скорости роста покрытия  $\beta(t)$  плотность потока атомов падает, и это приводит к ухудшению качества покрытия. Такая ситуация характерна в том случае, когда теплофизические параметры подложки и наносимого материала сильно различаются [38]. Чтобы исправить такую ситуацию, необходимо использовать композиционные (многофазные) катоды для нанесения покрытий.

Сделаем еще одно замечание. Учет поверхностного натяжения на границе раздела фаз приводит к существенному изменению кинетики формирования покрытий. На рисунках 6 и 7 показана структура двух многофазных покрытий, имеющих различное поверхностное натяжение.

Результаты получены на атомно-силовом микроскопе NT-206 международной кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий ЕНУ им. Л.Н.Гумилева. В первом случае (рис. 6) мы наблюдаем незамкнутые диссипативные структуры, а во втором (рис. 7) — глобулярную структуру. Подробнее влияние поверхностного натяжения на структуру покрытий мы обсудим ниже.

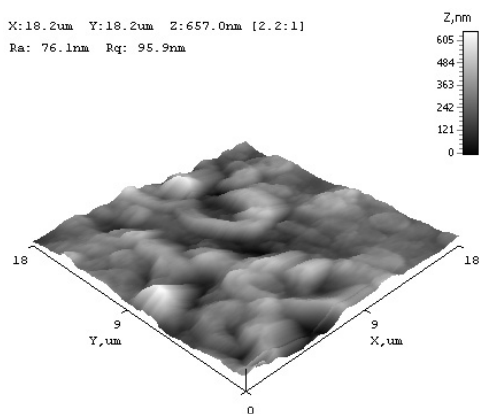


Рисунок 6. АСМ-изображение поверхности покрытия Fe–Al

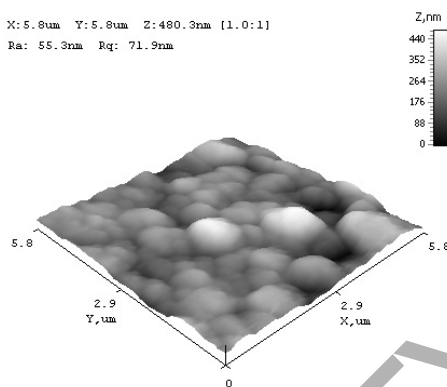


Рисунок 7. АСМ-изображение поверхности покрытия Zn–Al

В рамках проблемы Стефана нам известна лишь одна работа [39], в которой учтена роль поверхностного натяжения.

*Влияние технологических параметров на структуру ионно-плазменных покрытий*

Непосредственное влияние на структуру и физические свойства покрытий, полученных методом ионно-плазменного осаждения, оказывают следующие параметры [1, 38, 40,41]: давление реакционного газа в рабочей камере; потенциал основы; ток разряда дуги; свойства материала катода; температура подложки. На рисунках 8 и 9 в качестве примера показаны электронно-микроскопические и АСМ-изображения композиционных покрытий при температурах подложки 350 и 450 °С. Из рисунка 8 видно, что при температуре 450 °С происходит коагуляция цинковой фазы в более крупные фрагменты, причем остальная (большая часть) становится более равномерной. Это отчетливо видно на АСМ-изображении (рис. 9). Аналогичная ситуация наблюдается для других покрытий.

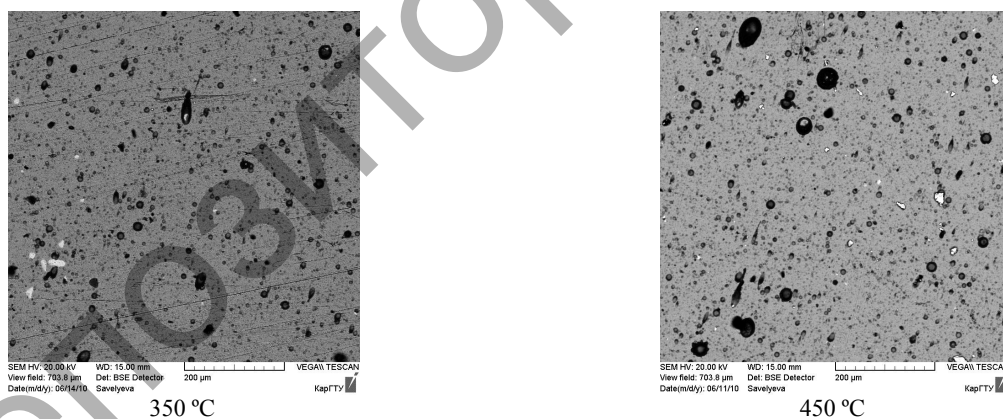


Рисунок 8. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Zn–Al

Оптимальная температура подложки для всех композиционных покрытий оказалась около 400 °С. Измельчение зерновой структуры материала покрытия с увеличением температуры подложки сопровождается ростом твердости до некоторого критического среднего размера нанозерна. Снижение твердости при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна в покрытии происходит из-за проскальзывания по межзерненным границам (ротационный эффект). В этом случае для дальнейшего повышения твердости требуется затормозить процесс скольжения по межзерненным границам. Такое торможение может быть достигнуто за счет формирования соответствующей наноструктуры, с упрочнением межзерненных границ при использовании многокомпонентных потоков.

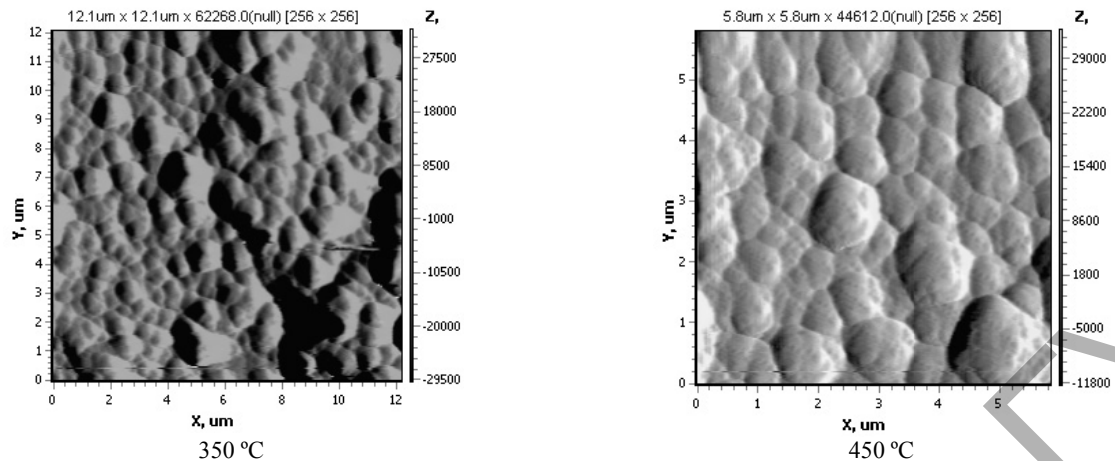


Рисунок 9. АСМ-изображение покрытия Zn–Al

На рисунке 10 показано электронно-микроскопическое изображение покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti в среде аргона. Отчетливо видны зерна титана размером от 1 до 10 мкм в диаметре. Материалы с таким размером зерен принято называть крупнокристаллическими [4].

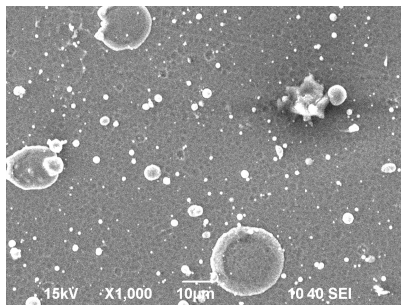


Рисунок 10. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti в среде аргона

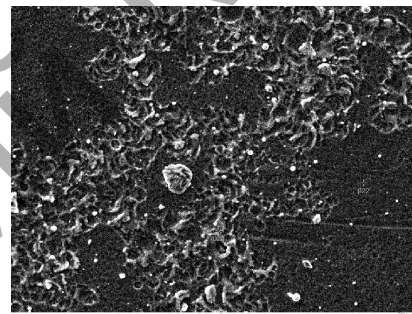


Рисунок 11. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti в среде азота

Результаты количественного РФЭС-анализа показали, что содержание Mn, Si, Cu и Al менее 1 масс. %. В среде азота структура покрытия резко изменяется (рис. 11) благодаря образованию нитрида титана. В этом случае средний размер зерен составляет 100 — 150 нм. Такие покрытия называют субмикрокристаллическими [4]. Результаты количественного РФЭС-анализа покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti в среде азота показали, что содержание хрома, титана и азота близки между собой. Это говорит о том, что помимо образования нитрида титана идет процесс образования и нитрида хрома. Из рисунка 11 видно, что микрокристаллиты нитридов титана и хрома имеют преимущественную ориентацию (предположительно в направлении (200)), что также отлично от сферической симметрии микрокристаллитов чистого титана (рис. 10).

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 (рис. 12). При малой мощности разряда (ток дуги < 20–30 А) из-за уменьшения коэффициента ионизации плазмы в пленку «замуровываются» нейтральные частицы реакционного газа и катода, что способствует повышению концентрации дефектов покрытия (рис. 13).

Нами была исследована зависимость свойств композиционных покрытий от давления азота в рабочей камере; при этом сила тока, опорное напряжение, материал катода, условия закрепления и теплоотвода, время процессов очистки и напыления оставались постоянными. В таблице 2 представлены результаты по микротвердости.

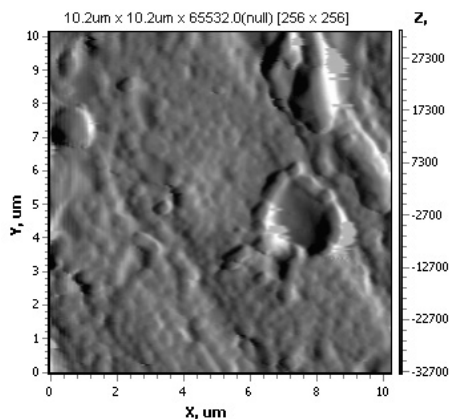


Рисунок 12. Возникновение капельной фазы при возрастании тока свыше 130 А для композиционного покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al (АСМ-изображение)

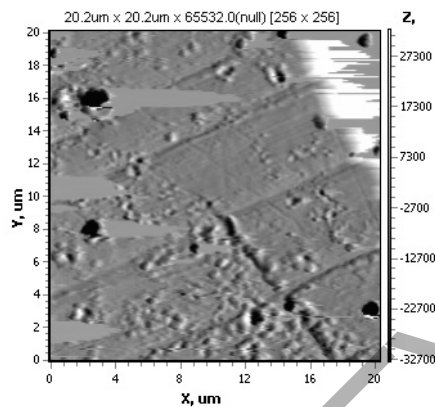


Рисунок 13. Повышение концентрации дефектов покрытия Mn–Fe–Cu–Al при малой мощности разряда (АСМ-изображение)

Т а б л и ц а 2

**Зависимость микротвердости покрытия от давления газа в камере**

Остаточное давление газа в камере	Микротвердость по Виккерсу, HV			
	Al–Fe	Zn–Cu–Al	Zn–Al	Al–Fe
$10^{-8}$	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

При давлении азота  $P = 0,058–0,81$  Па формируется мелкая плотная текстура, близкая к стехиометрическому составу, которая характеризуется оптимальным с точки зрения металлических свойств соотношением металлической и ионной составляющих связи. При этом содержание капельной фазы уменьшается, а количество пор и отслоений увеличивается. При дальнейшем повышении давления большое число свободных ионов приводит к резкому увеличению количества пор и отслоений.

Проанализировав результаты исследования, можно сделать вывод о том, что образцы, полученные при давлении азота  $P = 0,081–0,81$  Па, имеют наиболее равномерно распределенную мелкую плотную структуру, минимальное содержание капельной фазы, пор, наплывов, отслоений и наибольшие значения микротвердости.

*Фрактальные структуры многофазных покрытий*

Показать, что рассматриваемая структура является фрактальной, можно, используя соотношение периметра и площади плоских фигур применительно к структурам, сформировавшимся в поверхностном слое материала. Известно [42], что для каждого семейства плоских геометрических фигур отношение периметра  $L$  к площади  $S$

$$\gamma = \frac{L}{S^{1/2}} \tag{3}$$

остается постоянным и не зависит от размера фигуры.

Однако если структура фрактальна, то, как показано в [43], отношение (3) следует заменить на

$$\gamma_D = \frac{L(\ell)^{1/D}}{S(\ell)^{1/2}}, \tag{4}$$

где  $D$  — фрактальная размерность Хаусдорфа рассматриваемой структуры.

Отношение (4) зависит не от размера фрактальной структуры, а от выбора эталона длины  $\ell$ , поскольку длина самоподобной границы фрактала  $L(\ell)$  зависит от длины эталона, с помощью которого она измеряется и  $L(\ell) \rightarrow \infty$  при  $\ell \rightarrow 0$ . Площадь фрактала остается конечной при  $\ell \rightarrow 0$  и определяется как

$$S(\ell) = N\ell^2, \quad (5)$$

где  $N$  — число клеток площадью  $\ell^2$ , необходимых для покрытия плоского фрактала.

В целом фрактальные структуры с самоподобными границами удовлетворяют соотношению периметра и площади [42]:

$$L(\ell) = C\ell^{1-D} [S(\ell)]^{D/2}, \quad (6)$$

где  $C$  — коэффициент пропорциональности. Соотношение (6) соблюдается для любого эталона длины  $\ell$ , достаточно малого для того, чтобы обмерить самое малое из фрактальных множеств.

Фрактальные размерности нами рассчитывались по АСМ-изображениям на высоте средней плоскости (рис. 14). Чем ниже величина фрактальной размерности контуров  $D_k$ , тем более крупномасштабные структуры присутствуют в материале. Величина фрактальной размерности структуры определяет ее пространственный характер. Соответственно, чем ниже значение  $D_s$ , тем более «островковый» характер имеет структура.

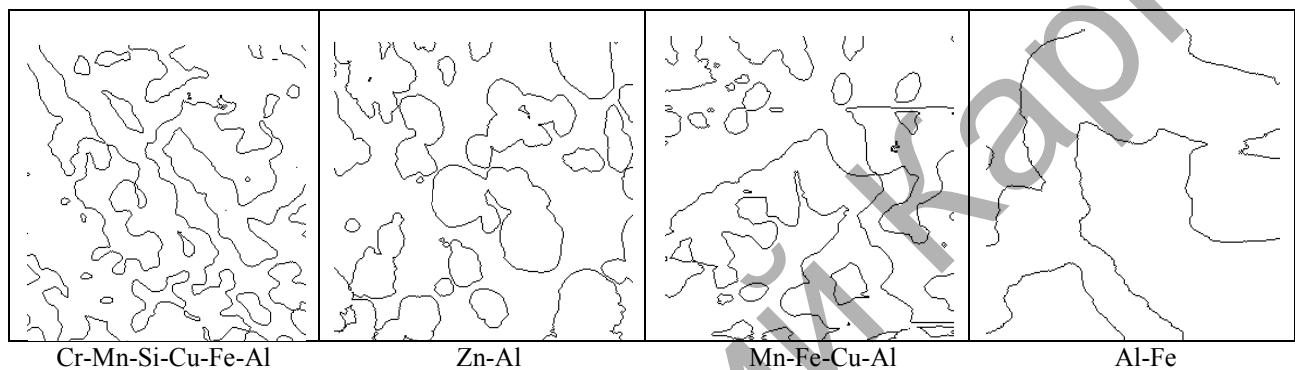


Рисунок 14. Фрактальные структуры многофазных покрытий

В таблице 3 приведены измеренные нами значения физических величин для покрытий с глобулярной структурой. Из таблицы 3 видно, что микротвердость и модуль Юнга уменьшаются с уменьшением фрактальной размерности структуры покрытия. Отметим также, что фрактальная размерность структуры покрытия ниже, чем фрактальная размерность структуры металлической подложки.

Т а б л и ц а 3

**Значения микротвердости и модуля упругости для покрытий с различной фрактальной размерностью**

Композиционное покрытие	Микротвердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Фрактальная размерность структуры $D_s$
Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al	55	0,6	1,89
Zn–Al	42	0,5	1,81
Mn–Fe–Cu–Al	36	0,3	1,79

#### *Роль поверхностного натяжения в формировании ионно-плазменных покрытий*

Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления, когда подвижность атомов на поверхности становится заметной.

Методы экспериментального определения поверхностного натяжения твердых тел начали разрабатываться в 20-х годах прошлого столетия. Обзор этих методов приведен в работах [44–47]. Наиболее точные результаты определения поверхностного натяжения твердых тел получены методом «нулевой ползучести», впервые использованного Тамманом для определения поверхностного натяжения аморфных материалов [48]. Позже этот метод стал применяться и для металлов [49, 50]. Метод раскалывания кристалла, предложенный Обреимовым [51], был использован Гилманом для измерения поверхностного натяжения многих кристаллов с различным типом химической связи — ионной, металлической и ковалентной [44]. В обзорах [44–47] отмечается, что в настоящее время отсутствует ме-

тод, который мог бы быть использован для определения поверхностного натяжения в твердой фазе в широком диапазоне температур. Каждый из методов практически ограничен либо температурой, либо величинами, которые экспериментально определяются с малой точностью. В работах [52–54] предложены новые методы экспериментального определения поверхностного натяжения твердых тел, основанные на измерении размерных эффектов, связанных с изменением некоторого физического свойства малой частицы или тонкой пленки при уменьшении их размера. На размерных эффектах основаны и методы определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий, предложенные нами в работе [55].

В работах [23–26] нами подробно рассмотрены результаты измерения поверхностного натяжения нитридов различных металлов, композиционных покрытий. Здесь мы остановимся на роли поверхностного натяжения в формировании структуры ионно-плазменных покрытий.

Эта роль особенно наглядно проявляется при формировании покрытий в многофазных потоках. На рисунках 15 и 16 показано, как изменяется структура покрытия при одновременном распылении многофазного катода и титана в среде азота.

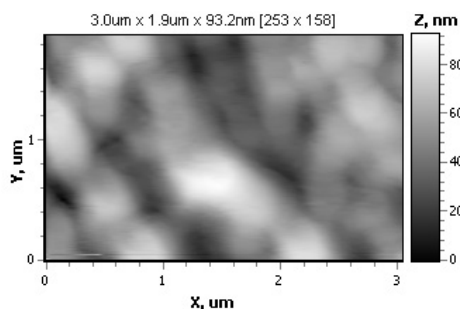


Рисунок 15. АСМ-изображение глобулярной структуры покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al

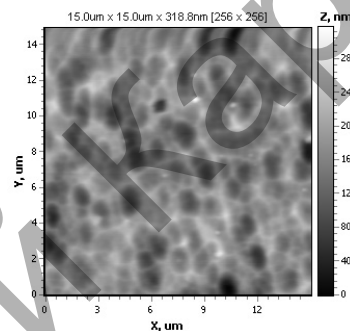


Рисунок 16. АСМ-изображение ячеистой структуры покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti в среде азота

В первом случае наблюдается глобулярная структура, во втором — ячеистая. Это сказывается на всех свойствах покрытий и, в частности, на их микротвердости. Во втором случае она значительно выше, чем в первом. Полученные экспериментальные данные в принципе укладываются во все рассмотренные нами модели [56]: концентрационного переохлаждения, связанного с наличием радиального градиента концентрации примеси нитрида титана; ячеек Бенара, возникновение которых обусловлено наличием вертикального градиента температуры; ячеистой дислокационной структуры, связанной с наличием пластических деформаций в покрытии.

Однако во всех случаях можно выбрать два управляющих параметра — плотность дислокаций и поверхностное натяжение. В этом случае процесс формирования покрытия может быть рассмотрен с точки зрения теории катастроф.

Катастрофами называются скачкообразные изменения в виде внезапного ответа системы на плавное изменение внешних условий [57]. Теория катастроф может быть использована в технических задачах для математического моделирования процессов, в которых могут наблюдаться катастрофы. Рост пленки покрытия (фазовый переход I рода) также представляет собой катастрофу.

Для математического моделирования возможно рассмотрение трех объектов:

- 1) цель функционирования,
- 2) одна или две координаты процесса функционирования,
- 3) один или несколько управляющих параметров,

изменяя их, мы управляем ходом процесса.

В нашем рассмотрении цель функционирования — формирование покрытия, а координатой этого процесса возьмем скорость диссипации свободной энергии  $F$ , обусловленной образованием пленки из  $N \gg 1$  кластеров или островков. В качестве управляющих параметров возьмем плотность дислокаций  $\rho$  и поверхностное натяжение  $\sigma$ .

Для одной координаты  $\dot{F}$  и двух управляющих параметров в теории катастроф имеется только одна стандартная, каноническая зависимость для записи зависимости функции цели

$$\dot{F}(N) = 0,25N^4 - 0,5\rho N^2 - \sigma N, \quad (7)$$

где  $F(N)$  — потенциальная функция, которая является энергией образования  $N$  кластеров. Катастрофа, имеющая такую потенциальную функцию, называется катастрофой типа «сборки» [57]. Сборка имеет в докритической области одно устойчивое состояние равновесия (одну ямку потенциальной функции), а в закритической области — одно неустойчивое и два устойчивых состояния равновесия (т.е. две ямки, разделенные холмом).

Докритическая и закритическая области задаются следующим набором параметров:

$$\begin{aligned} \rho < 0, -\infty > \sigma > \infty; \\ \rho > 0, |\sigma| > \frac{2\rho}{3} \sqrt{\frac{\rho}{3}}; & \quad \rho > 0, |\sigma| < \frac{2\rho}{3} \sqrt{\frac{\rho}{3}} \end{aligned} \quad (8)$$

докритическая область                      закритическая область

Уравнение (7) задает статическую модель формирования покрытия. Для нас важна зависимость скорости диссипации свободной энергии от поверхностного натяжения  $\sigma$ . Из уравнения (7) следует, что чем больше поверхностное натяжение, тем меньше скорость диссипации свободной энергии. Это означает, что большая часть подводимой энергии идет на образование покрытия. При этом, как правило, формируются ячеистые наноструктуры, обладающие повышенной твердостью.

#### 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. Наблюдаются в основном глобулярная структура и, реже, незамкнутые диссипативные и ячеистые структуры. Однако 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 повышенными механическими свойствами. В недавней работе [58] резкое увеличение микротвердости наблюдалось при ионно-плазменном осаждении высокоэнтропийных сплавов в среде азота.

Таким образом, вырисовывается некоторая общая картина: для получения сверхтвердых наноструктурированных покрытий необходимо использовать многофазные (многоэлементные) катоды, желательно при их одновременном распылении. Конечно, нельзя забывать и об оптимизации технологических параметров процесса осаждения покрытий.

*Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмме 101 «Грантовое финансирование научных исследований». Контракт № 58.*

#### References

- 1 Barvinok V.A. Management of an intense condition and properties of plasma coverings. — Moscow: Mechanical engineering, 1990. — 384 p.
- 2 Mihajlov A.N., Mihajlov V.A., Mihajlova E.A. A ionic vacuum coverings — a basis of wide improvement of quality of products of mechanical engineering // Progressive technologies and mechanical engineering systems: International of Proceedings. — Donetsk: DNTU, 2004. — Vol. 28. — P. 108–115.
- 3 Berlin E, Dvinin S., Seidman L. Vacuum technology and the equipment for drawing and etching of thin films. — Moscow: Technosphere, 2007. — 472 p.
- 4 Reshetnjak E.N., Strelnitsky V.E. Synthesis of strengthening nanostructural coverings // Questions of a nuclear science and technics. — 2008. — № 2. — P. 119–130.
- 5 Watanabe H., Sato Y., Nie C. et al. The mechanical properties and microstructure of Ti-Si-N nanocomposite films by ion flitting // Surf. and Coat. Technol. — 2003. — Vol. 169–170. — P. 452–455.
- 6 Carvalho S., Ribeiro E., Rebouta L. et al. Effect of morphology and structure on the elastic behavior of (Ti, Si, Al) N nanocomposites // Surf. and Coat. Technol. — 2003. — Vol. 174–175. — P. 984–991.
- 7 Flink A., Larson T., Sjolen J. et al. Influence of Si on the microstructure of are evaporated (Ti, Si) N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability // Surf. and Coat. Technol. — 2005. — Vol. 200. — P. 1535–1542.

- 8 *Li Z.G., Mori M., Miyake S. et al.* Structure and properties of Ti-Si-N films prepared by ISP assisted magnetron sputtering // *Surf. and Coat. Technol.* — 2005. — Vol. 193. — P. 345–349.
- 9 *Jurov V.M., Guchenko S.A.* Ionic-plasma anticorrosive coverings on a detail of the mountain mine equipment // *Vestnik KarGU. Physics.* — 2008. — № 3 (51). — P. 67–75.
- 10 *Guchenko S.A., Ibraev N.H., Afanasev D.A.* Composite cathodes for ionic-plasma coverings // *Vestnik KarGU. Physics.* — 2009. — № 4 (56). — P. 41–47.
- 11 *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H.* Superficial energy and the superficial phenomena in solid states // *Modern problems of science and education.* — 2009. — № 6. — P. 152–159.
- 12 *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H.* To a question on temperature dependence of a superficial tension of solid states // *The Bulletin of development of science and education.* — 2009. — № 5. — P. 3–10.
- 13 *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H.* Superficial tension nitride-titanic of coverings // *The International magazine applied and basic researches.* — 2010. — № 8. — P. 152–153.
- 14 *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H.* Nonlinear properties and superficial tension of ionic-plasma coverings // *The Collection of works of 7th international scientific conference «Chaos and structures in nonlinear systems. The theory and experiment».* — Karaganda. — September, 23–25, 2010. — P. 31–36.
- 15 *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H.* Influence of technological parametres on properties of ionic-plasma composite coverings // *Vestnik KarGU. Physics.* — 2010. — № 4 (60). — P. 28–38.
- 16 *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H.* Superficial tension of metals in liquid and firm phases // *The Scientific life.* — 2009. — № 5. — P. 18–21.
- 17 *Jurov V.M., Ibraev N.H., Guchenko S.A.* Experimental definition of a superficial tension of nanoparticles and nanofilms // *News of High Schools. Physics.* — 2011. — Vol. 54. — № 1/3. — P. 335–340.
- 18 *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H. et al.* Influence of technological parametres on properties of composite coverings Mn–Fe–Cu–Al // *The Bulletin of development of science and education.* — 2011. — № 2. — P. 18–23.
- 19 *Jurov V.M., Vertjagina E.H., Guchenko S.A.* Influence of an ionic irradiation on structure and property of composite coverings // *Vestnik KarGU. Physics.* — 2011. — № 2 (62). — P. 39–48.
- 20 *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H.* The nanostructured composite coverings and their properties // *Works of VIII international scientific conference «Perspective technologies, the equipment and analytical systems for materials technology and nanomaterials».* — Almaty, 2011. — Part 1. — P. 168–175.
- 21 *Jurov V.M., Ibraev N.H., Guchenko S.A.* Nanostructural coverings on the basis of binary alloys of aluminium // *Vestnik KazNU of name Al-Farabi. A series physics.* — 2011. — № 2 (37). — P. 38–44.
- 22 *Jurov V.M., Vertjagina E.N., Guchenko S.A. et al.* Influence of an ionic irradiation on properties of nanostructural coverings Zn-Al and Fe-Al // *Modern high technologies.* — 2011. — № 5. — P. 63–68.
- 23 *Jurov V.M., Guchenko S.A., Zavatsky O.N.* Structure and superficial tension of composite coverings // *Vestnik KarGU. Physics.* — 2012. — № 1 (65). — P. 45–53.
- 24 *Jurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavatsky O.N.* Dimensional effects and superficial tension of pure metals // *Successes of modern natural sciences.* — 2012. — № 7. — P. 88–93.
- 25 *Jurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavatsky O.N.* Influence of technological parametres of sedimentation on a superficial tension of composite coverings // *the International magazine applied and basic researches.* — 2012. — № 5. — P. 55–58.
- 26 *Jurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavatsky O.N.* Superficial tension of ionic-plasma coverings // *Vestnik KarGU. Physics.* — 2012. — № 2 (66). — P. 13–21.
- 27 *Psachye S.G., Zolnikov K.P., Konovalenko I.S.* Synthesis and properties of nanocrystals and substructural materials. — Tomsk, 2007. — 264 p.
- 28 *Chernov A.A., Givargizov E.I., Bagdasarov H.S. et al.* *Modern crystallography.* — Vol. 3. — Formation of crystals. — Moscow: Nauka, 1980. — 408 p.
- 29 *Jurov V.M.* Energy storage in insulators at an irradiation ionising radiation // *Vestnik KarGU. Physics.* — 2008. — № 3 (51). — P. 35–43.
- 30 *Jurov V.M., Laurinas V.Ch., Zavatsky O.N.* Dimensional effects and homogeneous origin of crystals of pure metals // *Works of VIII the International scientific conference «Chaos and structures in nonlinear systems. The theory and experiment».* — Karaganda: KarGU, 2012. — P. 282–287.
- 31 *Ljubov B.J.* *The crystallisation theory in great volumes.* — Moscow: Nauka, 1975. — 256 p.
- 32 *Kartashov E.M.* *Analytical methods in the theory of heat conductivity of firm bodies.* — Moscow: The Higher school, 1985. — 480 p.
- 33 *Grinberg G.A.* About the decision of problems of diffusion for extending and compressed areas // *The Applied mathematics and mechanics.* — 1969. — Vol. 33. — № 2. — P. 269–273.
- 34 *Grinberg G.A., Koos V.A.* About the decision of problems of the diffusion which form varies in due course without similarity observance // *The Applied mathematics and mechanics.* — 1971. — Vol. 35. — № 3. — P. 759–760.
- 35 *Grinberg G.A., Tchekmaryova O.M.* About movement of section of phases in problems of Stefan type // *ISTF.* — 1970. — Vol. 60. — № 10. — P. 2025–2031.
- 36 *Gupta S.C.* *The Classical Stefan Problem: Basic Concepts, Modelling and Analysis.* — Amsterdam: Elsevier, 2003. — 385 p.

- 37 *Jurov V.M.* Some questions of physics of a surface of solid states // *Vestnik KarGU. Physics.* — 2009. — № 1 (53). — P. 45–54.
- 38 *Krivobokov V.P., Sochugov N.S., Solovev A.A.* Plasma coverings (properties and application). — Tomsk: Publishing house of Tomsk polytechnical university, 2011. — 137 p.
- 39 *Borodin M.A.* The Stefan problem with a superficial tension // *the Ukrainian mathematical bulletin.* — 2004. — Vol. 1. — № 1. — P. 47–60.
- 40 *Sokolov I.V.* Laws of formation of structure in a blanket of details from constructional metal materials in the course of vacuum ionic-plasma processing. The dissertation author's abstract on competition of a scientific degree of a Cand. Tech. Sci. — Moscow, 2009. — 23 p.
- 41 *Gasanov I.S.* Plasma and beam technology. — Baku: Publishing house «Elm», 2007. — 175 p.
- 42 *Mandelbrot B.* The fractal geometry of nature. — San Francisco: Freeman, 1982. — 459 p.
- 43 *Feder E.* Fractals. — Moscow: Mir, 1991. — 260 p.
- 44 *Gilman J.P.* Direct Measurements of the surface energies of crystals // *J. Appl. Phys.* — 1960. — Vol. 31. — № 2 — P. 2208–2216.
- 45 *Geguzin J.E., Ovcharenko N.N.* Methods of definition of superficial energy solid state // *Successes of Physical Sciences* — 1962. — Vol. 76. Release 2. — P. 283–305.
- 46 *Hohstein A.J.* A superficial a tension of firm bodies and adsorption. — Moscow: Nauka, 1976. — 256 p.
- 47 *Roldugin V.I.* Surface physical chemistry. — Dolgoprudno: the Publishing House «Intelligence», 2008. — 568 p.
- 48 *Tamman G., Tomke R.* Die Abhangigkeit der Oberflachenspannung und die Wärme vjr Glassen // *Z. anorg. allgem. Chem.* — 1927. — Bd. 162. — P. 1–16.
- 49 *Udin H., Shaller A.J., Wulf J.* The surface tension of solid copper // *J. Metals.* — 1949. — Vol. 1. — № 2. — P. 182–184.
- 50 *Hayword E.R., Greenough A.P.* The surface energy of solid nickel // *J. Inst. Metals.* — 1960. — Vol. 88. — P. 217–219.
- 51 *Obreimoff J.W.* The splitting reigth of mica // *Proc. Roy. Soc.* — 1930. — Vol. A127. — P. 290–293.
- 52 *Jurov V.M., Eshchanov A.N., Kuketaev A.T.* Way of measurement of a superficial tension of firm bodies // Patent RK № 57691. It is published 15.12.2008, the Bulletin № 12.
- 53 *Jurov V.M., Portnov V.S., Puzeeva M.P.* A way of measurement of a superficial tension and density of superficial conditions of insulators // Patent RK № 58155. It is published 15.12.2008, the Bulletin № 12.
- 54 *Jurov V.M., Portnov V.S., Puzeeva M.P.* Way of measurement of a superficial tension of magnetic materials // Patent RK № 58158. It is published 15.12.2008, the Bulletin № 12.
- 55 *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H.* Way of measurement of a superficial tension of besieged coverings // Patent PK № 66095. It is published 15.11.2010, the Bulletin № 11.
- 56 *Jurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavatsky O.N.* Formation of cellular nanostructure at formation of ionic-plasma coverings // Works VIII the International scientific conference «Chaos and structures in nonlinear systems. The theory and experiment». — Karaganda: KarSU Publ., 2012. — P. 288–294.
- 57 *Arnold V.I.* The theory of accidents. — Moscow: Editornaya URSS, 2007. — 136 p.
- 58 *Sobol O.V., Andreev A.A., Gorban V.F. et al.* About reproducibility of a single-phase structural condition multielement of highly entropy system Ti–V–Zr–Nb–Hf and highly rigid nitrides on its basis at their formation by a vakuum-arc method // *Letters in JTF.* — 2012. — Vol. 38. — № 13. — P. 40–47.

С.А.Гученко

### Көп фазалы ионды-плазмалық жабулардың құрылымы, қасиеттері және жасалуы

Мақалада 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 байқалады. Жабулардың физикалық қасиеттері элементтік құрамына байланысты қатты өзгертіні байқалған. 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 келеді.

S.A.Guchenko

### **Reception, structure and properties of multiphase ionic-plasma 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.

Репозиторий КАРГУ