

$$\begin{aligned}
[10] &= [1] - \frac{g^2}{\sqrt{2V}} \frac{\omega_s}{[3]} - [7] - \frac{[8]}{[3]} \frac{g}{\sqrt{2V}} \sqrt{\omega_s} B\left(-s, \frac{K}{2} + s\right); \\
[11] &= [2] + [8] \frac{g}{\sqrt{2V}} \sqrt{\omega_s} - \frac{g}{\sqrt{2V}} \frac{\sqrt{\omega_s}}{[3]} \left(\omega_s (K/2) B(-s, K/2) + \frac{g}{\sqrt{2V}} \sqrt{\omega_s} \right) - \frac{g}{\sqrt{2V}} \frac{\sqrt{\omega_s}}{[3]} [8] B\left(-s, \frac{K}{2} + s\right); \\
[12] &= -[7] \frac{g}{\sqrt{2V}} \sqrt{\omega_s} + \frac{1}{[3]} \frac{g^2}{2V} \omega_s - \frac{g^2}{2V} \omega_s \frac{[7]}{[3]} B\left(-s, \frac{K}{2} + s\right) + \frac{g}{\sqrt{2V}} \sqrt{\omega_s} D(s); \\
[13] &= 1 + \frac{g}{\sqrt{2V}} \frac{\sqrt{\omega_s}}{[6]} D(-s, K/2) - \frac{g}{\sqrt{2V}} \frac{\sqrt{\omega_s}}{[6]} \frac{D(-s, K/2)}{[3]} B(-s, K/2 + s); \\
[14] &= 1 - \frac{D(-s, K/2)}{[6]} - \frac{D(-s, K/2)}{[6][3]} \frac{g\sqrt{\omega_s}}{\sqrt{2V}} B\left(-s, \frac{K}{2} + s\right).
\end{aligned}$$

References

1. Tolmachyov V.V. The theory of fermi-gas. — M.: Moscow State University, 1973. — 342 p.

УДК 538.95.405

Ионно-плазменные покрытия на основе сплавов алюминия**Ionic-plasma coverings on the basis of aluminium alloys**Юров В.М.¹, Вертягина Е.Н.², Бактыбеков К.С.², Ибраев Н.Х.¹, Гученко С.А.¹¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: exciton@list.ru);²Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева

Мақалада алюминийді балқыту негізіндегі композиттік қабыршақтарды зерттеу нәтижелері келтірілді. JEOL JSM-5910 электрондық микроскопта композиттік қабыршақтың элементтік құрамына сандық талдау жүргізілді. PHI-RHO-Z арнайы бағдарламасы бойынша элементтер концентрациясының энергетикалық спектрлері математикалық жолмен өңделді. Фазалық әр түрлілігі және топография режимі өзінде құрастырылған, атомдық-күштік микроскоптың көмегімен композиттік қабыршақтың микроқұрылымы зерттелді. Локалды деформациялар қабыршақ механизмі жөнінде ақпарат алынды.

In work results of research of composite coverings on the basis of aluminium alloys are resulted. The quantitative analysis of element structure of composite coverings was spent on electronic microscope JEOL JSM-5910. By mathematical processing of power spectra under special program PHI-RHO-Z concentration of elements have been defined researches of a microstructure of composite coverings by a method of the atomo-power microscopy, combining modes of topography and phase contrast are carried out. The information about the mechanism of local deformation of a covering is received.

Введение

Ионно-плазменные методы химико-термической обработки позволяют повысить износостойкость деталей в 3–5 раз [1]. Общая толщина покрытия при этом не превышает 6 мкм. Изучение тонких поверхностных слоев требует высоко разрешающих методов исследования. До появления сканирующей зондовой микроскопии таким универсальным методом исследования поверхности была сканирующая электронная микроскопия. Используя этот метод, стало возможным изучить механизм формирования вакуумных покрытий толщиной 1–20 мкм. С появлением туннельной и атомно-

силовой микроскопии классическое материаловедение получило инструмент изучения поверхности в нанометровом диапазоне.

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), сочетающий в себе режимы топографии и фазового контраста, позволяет не только исследовать структуру поверхности в нанометровом масштабе, но и выявить в структуре поверхности зоны с изменением микромеханических свойств. Поскольку в современном материаловедении еще отсутствуют эталоны структур, полученные методом атомно-силовой микроскопии, целесообразно совмещать данный метод с более традиционной сканирующей микроскопией. Это позволяет исключить артефакты изображения и сделать выводы о том, насколько выявленная АСМ локальная микроструктура характерна для общей структуры поверхности образца.

В настоящей работе исследованы композиционные покрытия, полученные ионно-плазменным методом при распылении катодов бинарных сплавов Zn–Al и Fe–Al.

Методика эксперимента

Для нанесения нанопокровтий используются следующие основные технологические подходы: 1) осаждение покрытий в условиях ионного ассистирования; 2) осаждение многослойных покрытий со слоями нанометрической толщины; 3) осаждение многофазных покрытий; 4) комбинация перечисленных способов. Нами использовалось осаждение многофазных покрытий в условиях ионного ассистирования. Перед нанесением покрытий в вакуумной камере производилась очистка подложек сначала тлеющим разрядом, для этого на подложку подавалось напряжение 1–3 кВ в течение 5–10 мин, затем ионная очистка. Для чего камеру откачивают до давления $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., через натекагель подают чистый аргон до давления $3\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. и устанавливают напряжение разряда 700–800 В, напряжение на мишени 1–3 кВ. Ионная очистка проводится в течение 15–20 мин. Напыление осуществлялось при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., при достижении которого в камеру подавался аргон до давления $5\text{--}8 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., устанавливалось напряжение 900–1000 В. Напыление проводилось в течение 15–20 мин.

Количественный анализ элементного состава композиционных покрытий проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910. Основная работа была связана с электронно-микроскопическими исследованиями композиционных покрытий, разработкой методики проведения количественного анализа элементного состава и определения стехиометрического состава полученных образцов материалов.

Исследуемый образец в форме диска диаметром 8 мм и высотой 3 мм вставляется в углубление держателя образца микроскопа. Образец должен иметь хороший электрический контакт с держателем образца. При необходимости применяется проводящий клей. После нанесения клея необходима выдержка в течение 30 минут для просушивания. Держатель с образцом помещается в камеру микроскопа. Проводится откачка воздуха из камеры до достижения вакуума не менее чем 10^{-4} мм рт. ст. На экране компьютерного монитора видно место положения объекта с указанием координат по осям X и Y . Также должен быть виден острый ствол электронной пушки. Затем электронные лучи направляются к объекту. Устанавливается энергия электронов зонда 20 кэВ, ток зонда 1 нА, время измерения нужно выбрать равным 30 с. Рабочее расстояние от электронной пушки до поверхности образца устанавливается равным 10 мм, диаметр зонда 3 нм. Значение энергии электронов зонда выбирается из соображений достаточного эффективного возбуждения K и L линии всех химических элементов, содержащихся в сложном катоде. Характеристические рентгеновские излучения, возбужденные электронным лучом, имеют энергию, строго определенную для каждого элемента. Излучение регистрируется с помощью рентгеновского спектрометра с энергетической дисперсией JXA-8200, встроенного в микроскоп с детектором частиц EX54133MUK. На экране компьютерного монитора получают характеристические рентгеновские энергодисперсионные спектры.

Нами проведены исследования микроструктуры композиционных покрытий состава Fe–Al, Zn–Al, полученных на электронном микроскопе JEOL JSM-5910, работающем в режиме вторичной электронной эмиссии.

Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе нами использовался атомно-силовой микроскоп NT-206 международной кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий Евразийского национального университета им. Л.Н.Гумилева.

Многофункциональный сканирующий зондовый микроскоп NT-206 представляет собой атомно-силовой микроскоп в комплексе с аппаратными и программными средствами, необходимыми для измерения и анализа микро- и субмикрорельефа поверхностей, объектов микро- и нанометрового раз-

мерного диапазона, их микромеханических и других свойств с высоким разрешением. Ниже перечислены режимы работы микроскопа NT-206:

- 1) контактная статическая АСМ;
- 2) латерально-силовая микроскопия (одновременно с контактной статической АСМ);
- 3) бесконтактная динамическая АСМ;
- 4) полуконтактная динамическая АСМ;
- 5) микроскопия фазового контраста (одновременно с полуконтактной динамической АСМ);
- 6) двухпроходный режим (для статической и динамической АСМ);
- 7) двухпроходный режим с переменным подъемом (для статической и динамической АСМ);
- 8) многоцикловое сканирование участка (для статической и динамической АСМ);
- 9) многослойное сканирование участка с переменной нагрузкой (для статической и динамической АСМ);
- 10) электростатическая силовая микроскопия (двухпроходная методика);
- 11) токовый режим;
- 12) магнитно-силовая микроскопия (двухпроходная методика);
- 13) статическая силовая спектроскопия (с расчетом количественных характеристик, поверхностной энергии и модуля упругости образца в точке анализа);
- 14) динамическая силовая спектроскопия;
- 15) динамическая частотная силовая спектроскопия;
- 16) наноиндентирование;
- 17) наноцарапание;
- 18) наноизнашивание по линии;
- 19) нанолитография (с контролем $\langle i \rangle$ прижатия, $\langle ii \rangle$ глубины внедрения, $\langle iii \rangle$ напряжения смещения);
- 20) микротрибометрия;
- 21) микроадгезиометрия;
- 22) микротрибометрия в режиме shear-force;
- 23) температурно-зависимые измерения (для всех вышеперечисленных режимов).

Технические характеристики зондового микроскопа NT-206 представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Технические характеристики атомно-силового микроскопа NT-206

Характеристика	Значение	Характеристика	Значение
Поле сканирования:	от 5×5 мкм до 50×50 мкм	Минимальный шаг сканирования:	0,3 нм
Максимальный диапазон измерения высот:	от 2 до 4 мкм	Схема сканирования:	подвижный образец под неподвижным зондом
Латеральное разрешение (плоскость XY):	1–5 нм (в зависимости от жесткости поверхности образцов)	Тип сканера:	пьезокерамический трубчатый
Вертикальное разрешение (направление Z):	0,1–0,5 нм (в зависимости от жесткости поверхности образцов)	Зонды:	промышленно выпускаемые зонды (чипы размером 3,4×1,6×0,4 мм)
Размер матрицы сканирования:	до 1024×1024 точек	Система детектирования отклонения измерительной консоли:	лазерно-лучевая с четырехсекционным позиционно-чувствительным фотодетектором
Скорость сканирования:	40–250 точек/с в плоскости X–Y	Размеры образца:	до 30×30×5 мм
Коррекция нелинейностей:	программная коррекция движения сканера	Диапазон автоматизированных перемещений измерительной головки:	10×10 мм в плоскости XY для микропозиционирования зонда относительно исследуемого объекта с шагом 2,5 мкм с оптическим визуальным контролем

Результаты эксперимента

На рисунках 1–2 приведены характеристические рентгеновские энергодисперсионные спектры элементных составляющих композиционных покрытий на основе Zn–Al и Al–Fe.

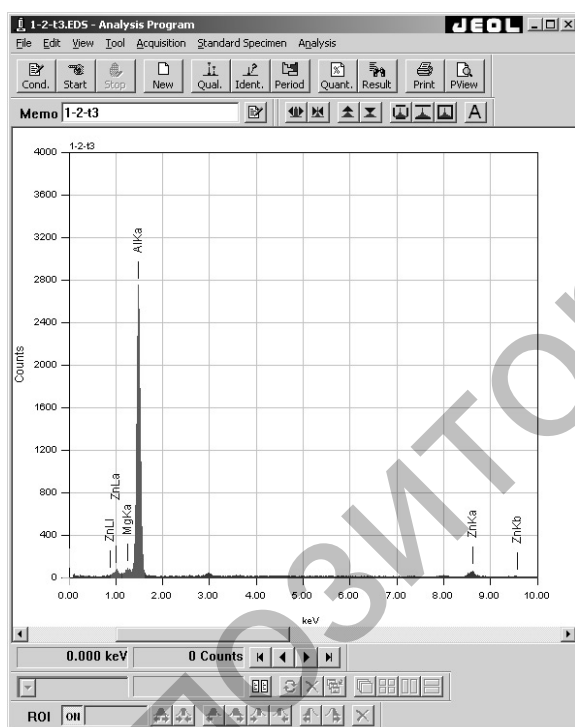
В спектрах РФЭС легко различимы пики, соответствующие всем химическим элементам исследуемых образцов.

Путем математической обработки энергодисперсионных спектров по специальной программе PHI-RHO-Z были определены концентрации элементов. Концентрации элементов определены с использованием аналитических сигналов Al K_{α} , Si K_{α} , Cr K_{α} , Mn K_{α} , Fe K_{α} , Cu K_{α} , имеющие максимальные интенсивности (табл. 2).

Таблица 2

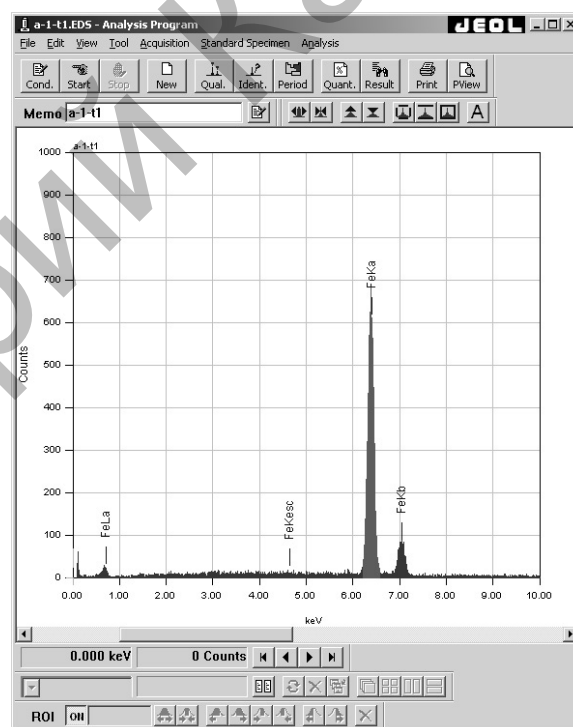
Результаты расчета стехиометрии компонентов

Соединения	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	Химическая формула по данным анализа
Zn–Al	1	65,45					ZnAl _{65,45}
Al–Fe	1	43,04					AlFe _{43,04}



Элемент	кэВ	G, %	Ат, %	ε, %
Al K_{α}	1,486	96,43	98,49	0,32
Zn L_{α}	1,012	3,57	1,51	0,72
Всего %		100	100	1,04

Рис. 1. РФЭС композиционных покрытий состава Zn–Al



Элемент	кэВ	G, %	Ат, %	ε, %
Al K_{α}	1,486	0,53	1,09	1,06
Fe K_{α}	6,398	99,47	98,91	0,78
Всего %		100	100	1,84

Рис. 2. РФЭС композиционных покрытий состава Fe–Al

На рисунках 3 и 4 показаны АСМ изображения поверхности покрытия Zn–Al, полученные в режиме латерально-силовой микроскопии (одновременно с контактной статической АСМ).

Латерально-силовая микроскопия позволяет строить карту латеральных сил (сил трения) путем записи угла кручения микроконсоли зонда при сканировании в контакте с поверхностью. Имеется возможность визуализации изменений поверхностного трения, являющихся результатом неомогенности материала поверхности, а также получения контрастных изображений поверхностей. Имеется также возможность регистрирования латерального закручивания одновременно с топографией. При

этом особенности рельефа поверхности, не разрешаемые в других модах, могут быть визуализированы благодаря различию фрикционных характеристик поверхности.

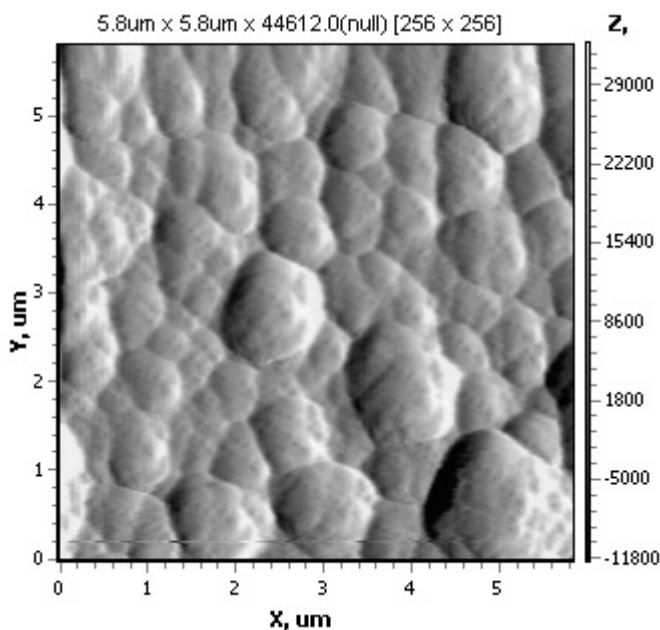


Рис. 3. АСМ изображение поверхности покрытия Zn–Al

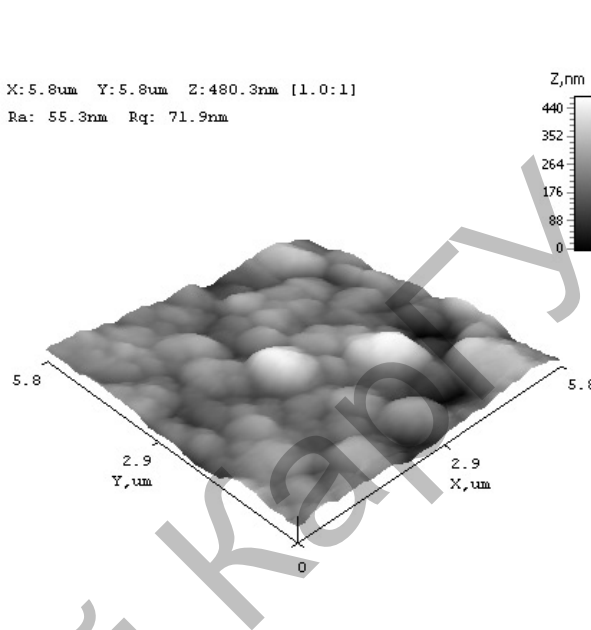


Рис. 4. АСМ изображение поверхности покрытия Zn–Al

Из рисунков 3 и 4 видно, что покрытие Zn–Al формируется в виде «глобулярной» структуры, имеющей определенное упорядочивание. Однако такая структура наблюдается не всегда. Дело в том, что на формирование структуры покрытия влияет не только химический состав катода, но и целый ряд технологических параметров, среди которых можно выделить следующие:

- давление реакционного газа в рабочей камере;
- потенциал основы;
- ток разряда дуги;
- свойства материала катода;
- время процесса.

Из проведенных нами исследований следует, что потенциал основы в пределах 20–400 В не влияет на основные физико-механические характеристики покрытия, оказывая влияние только на толщину. При опорных напряжениях до 20 и выше 400 В микротвердость незначительно снижается, поэтому оптимальное значение опорного напряжения находится в пределах 20–400 В. В наших экспериментах мы придерживались среднего значения опорного напряжения, равного 200 В.

Время процесса напыления в соответствии с островковой моделью нанесения покрытий нелинейно увеличивает толщину покрытия: в начальный момент роста пленка формируется в виде островков, и интенсивность отражения частиц от подложки сравнительно мала; при дальнейшем росте островки начинают сливаться, доля покрытой поверхности увеличивается и увеличивается вероятность прохождения процессов осаждения и распыления покрытия. Следовательно, толщина покрытия интенсивно возрастает в течение первых 1,5–2 минут, а в дальнейшем ее рост замедляется. При увеличении толщины пленки ухудшаются морфологические свойства покрытия, поэтому максимум прочностных характеристик приходится на ее размер в пределах 5...10 мкм.

Таким образом, создаются жесткие условия для нанесения покрытий, и единственным параметром, который допускается варьировать для изменения физико-механических свойств данных покрытий, является давление рабочего газа во время напыления.

Из рисунков 5 и 6 следует, что области с возрастанием микромеханических свойств локализуются, как правило, в местах выступающего рельефа, но не совпадают с ним полностью, а имеют свои четко очерченные границы (рис. 6). На рисунке 7 представлена гистограмма распределения высот глобул, которая удовлетворительно описывается функцией Гаусса.

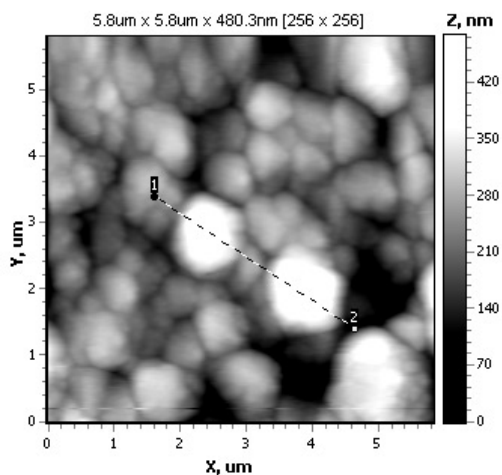


Рис. 5. Линия 1–2 для определения профиля сечения (Zn–Al)

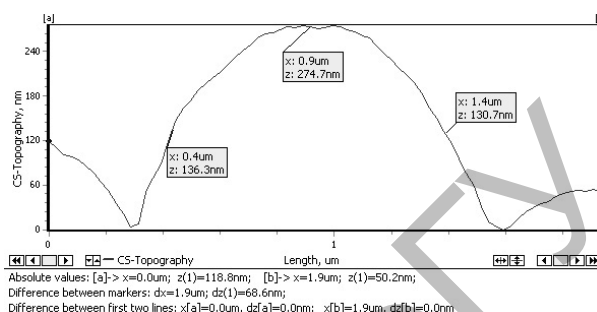


Рис. 6. Профиль сечения, проведенного вдоль линии 1–2 (Zn–Al)

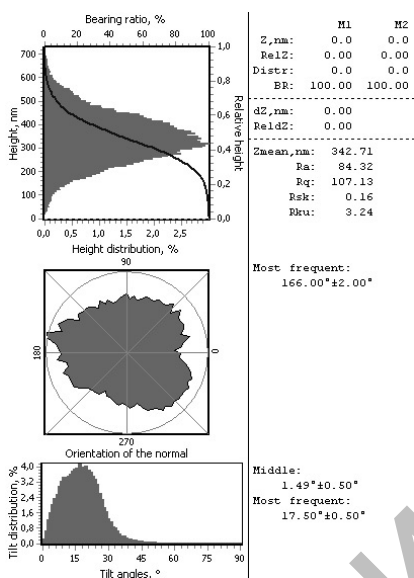


Рис. 7. Гистограмма распределения хиллококов по высоте (Zn–Al)

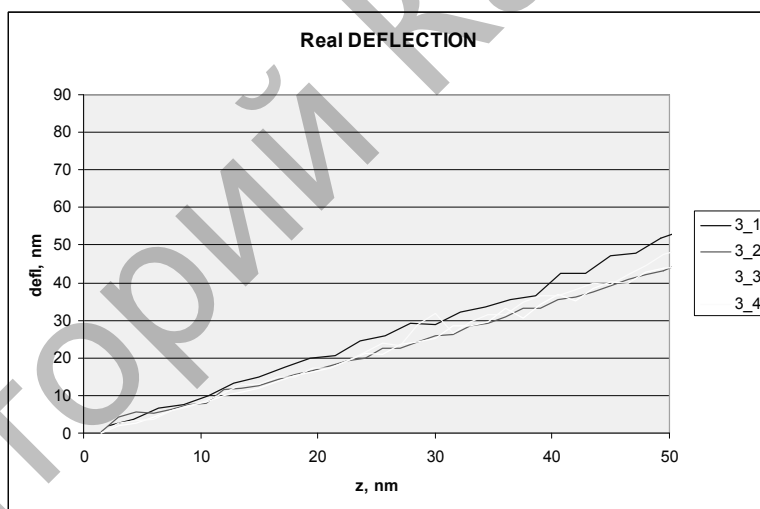


Рис. 8. Распределение сил трения по поверхности Zn–Al

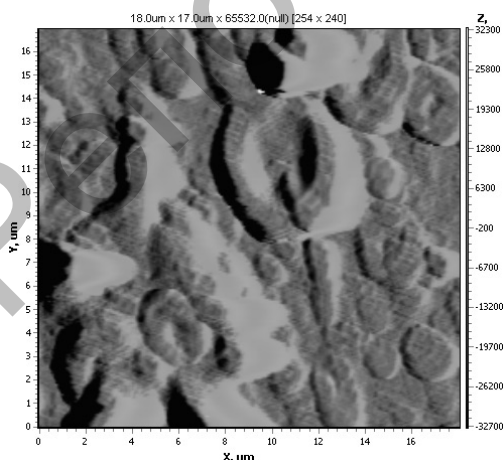


Рис. 9. ACM изображение поверхности покрытия Fe–Al

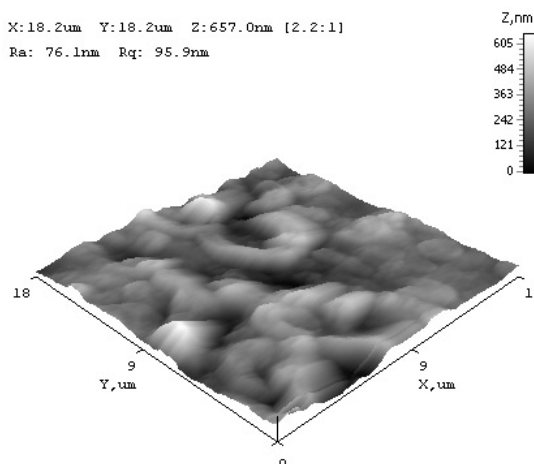


Рис. 10. ACM изображение поверхности покрытия Fe–Al

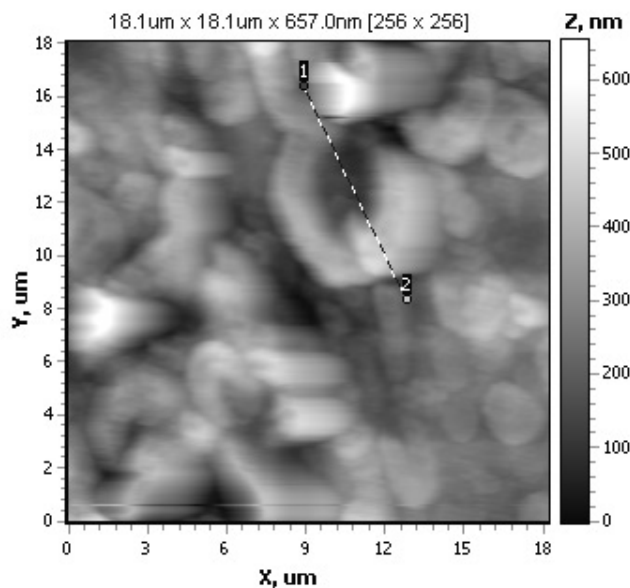


Рис. 11. Линия 1–2 для определения профиля сечения (Fe–Al)

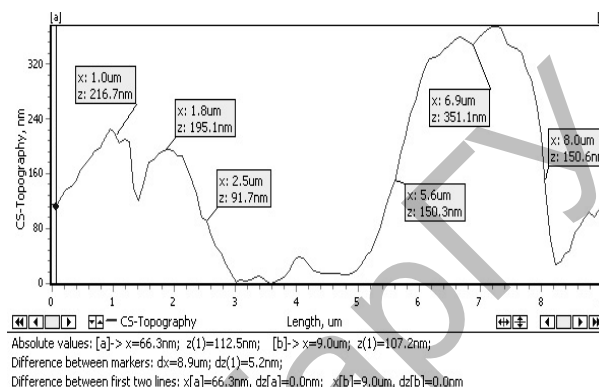


Рис. 12. Профиль сечения, проведенного вдоль линии 1–2 (Fe–Al)

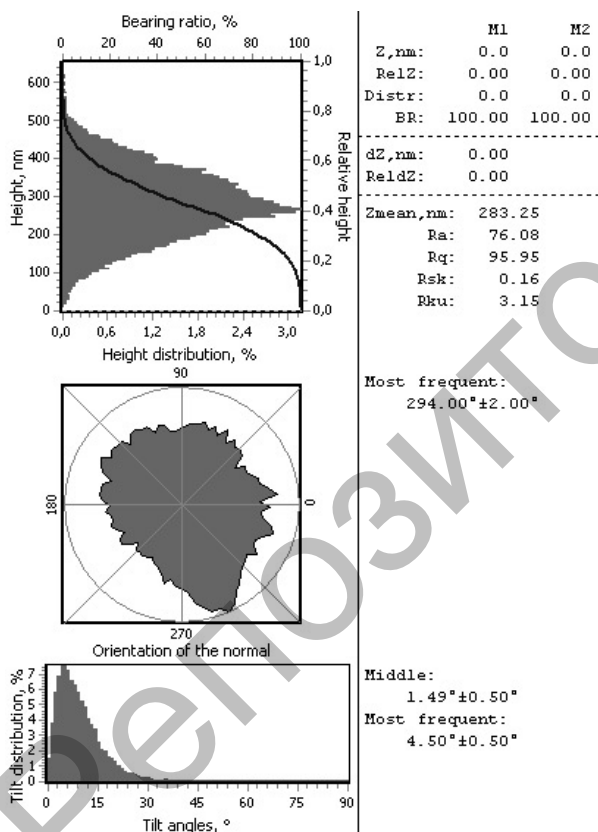


Рис. 13. Гистограмма распределения хиллококов по высоте (Fe–Al)

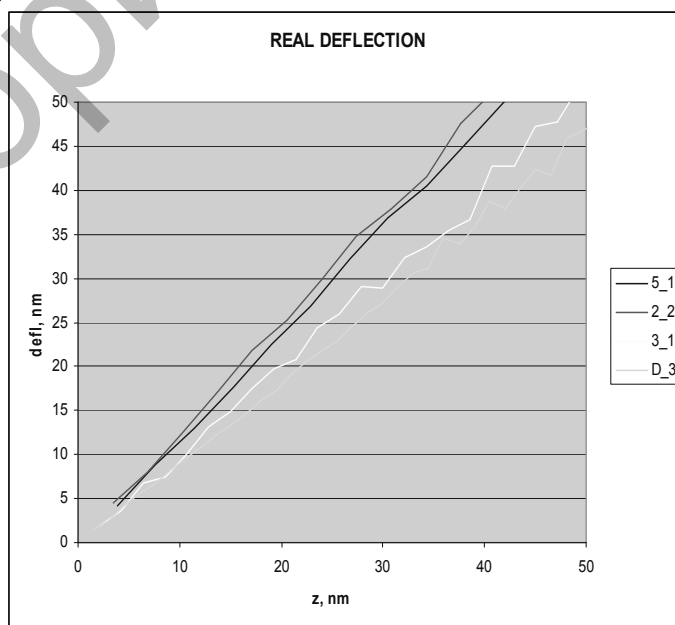


Рис. 14. Распределение сил трения по поверхности Fe–Al

На рисунке 8 показано распределение сил трения по поверхности Zn–Al, полученное в режиме наноиндентирования. Этот режим дает возможность проводить измерения путем вдавливания твердого острия известной геометрии в поверхность образца, используя нагрузку с заданным максимальным значением, и в дальнейшем вычислять механические свойства образца. В результате вычислений модуль Юнга для покрытия Zn–Al оказался равным $E = 0,5$ ГПа.

Структура покрытия Fe–Al (рис. 9, 10) резко отличается от структуры покрытия Zn–Al. В этом случае мы наблюдаем незамкнутые наноструктуры. Это особенно отчетливо видно на рисунке 10.

Из рисунков 11 и 12 следует, что области с возрастанием микромеханических свойств хотя и локализируются, но весьма хаотично. На рисунке 13 представлена гистограмма распределения высот хиллококов, которая также удовлетворительно описывается функцией Гаусса.

На рисунке 14 показано распределение сил трения по поверхности Fe–Al, полученного в режиме наноиндентирования. В результате вычислений модуль Юнга для покрытия Fe–Al оказался равным $E = 0,2$ ГПа, что в 2,5 раза меньше, чем для покрытия Zn–Al.

На структуру покрытия Fe–Al значительное влияние оказывает величина тока дуги. 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. 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. Экспериментально нами определен оптимальный ток — 90 А.

Обсуждение результатов эксперимента

Хотя способы получения наноструктурных материалов и покрытий довольно разнообразны [1], 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. И хотя наличие такого термодинамически метастабильного состояния сильно затрудняет моделирование структурно-фазового состояния конденсатов, однако открывает совершенно новые возможности по получению материалов с уникальными функциональными свойствами. Микроструктуру однофазных пленок качественно хорошо можно описать с помощью моделей, предложенных Мовчаном и Демчишиным, Торнтоном [2, 3]. Однако эти модели сильно изменяются, если в пленку добавить легирующую примесь. Примеси останавливают рост зерна и стимулируют перезародышеобразование. Это явление приводит, как правило, к формированию глобулярной структуры. Для среднего и высокого содержания примесей полностью исчезает столбчатая микроструктура, которая типична главным образом для зоны I однофазных пленок. Этот факт описывает модель, которая была развита Барна и Адамиком [4] (рис. 15).

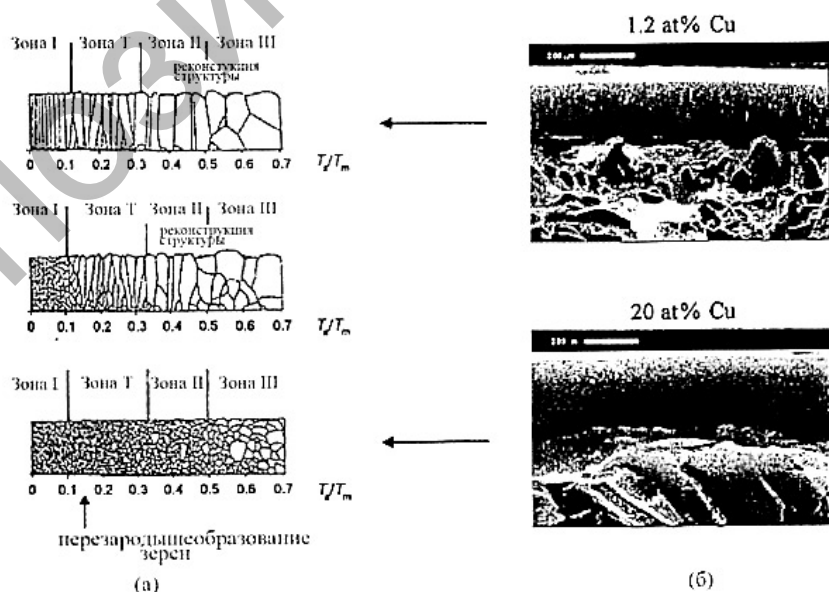


Рис. 15. Сравнение модели Барна и Адамика с экспериментом: *a* — модель для двухфазных пленок; *б* — поперечное сечение Zr–Cu–N с низким (1,2 ат. %) и высоким (20 ат. %) содержанием меди [5]

Однако модель Барна–Адамика не в состоянии объяснить появление незамкнутых наноструктур, обнаруженных нами в системе Fe–Al. Подобные наноструктуры были обнаружены и описаны в работе [6].

Согласно классической теории, образование зародышей новой фазы в старой метастабильной фазе рассматривается как флуктуационный процесс [7]. При допущении макроскопических свойств для малых агрегатов изменение свободной энергии образования зародышей, состоящих из i молекул, равно:

$$\Delta F = (\mu_1 - \mu_2)i + S\sigma,$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы соответственно старой и новой фазы; S — поверхность зародыша; σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Из условия экстремума $\partial\Delta F/\partial i$ следует:

$$\Delta\mu = 2\sigma\vartheta_2/r_k,$$

где ϑ_2 — объем одного атома (молекулы) фазы 2, а r_k — критический радиус сферического зародыша.

В случае кристаллизации переохлажденного расплава $\Delta\mu$ и, соответственно, r_k можно выразить через переохлаждение

$$r_k = 2M\sigma T_0/\rho q\Delta T.$$

Тогда работа образования критического зародыша сферической формы также выразится как функция ΔT :

$$W = \Delta F_{кр} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \frac{\sigma^3 T_0^2}{q^2 (\Delta T)^2},$$

где M — молекулярный вес; ρ — плотность зародыша; q — теплота плавления; T_0 — равновесная температура двух фаз бесконечно большого радиуса.

Из последнего выражения следует, что работа образования глобулы пропорциональна кубу поверхностного натяжения. Иными словами, незамкнутые наноструктуры характерны для тех веществ, у которых поверхностное натяжение имеет значительную величину. В таблице 3 приведены значения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе, полученные нами в работе [8].

Т а б л и ц а 3

Поверхностное натяжение некоторых металлов в твердой фазе

Металл	σ_t , эрг/см ²	Металл	σ_t , эрг/см ²
Свинец	100	Серебро	375
Олово	177	Золото	336
Железо	612	Медь	531
Алюминий	279	Никель	795
Кобальт	702	Платина	624

Поскольку в системе Fe–Al алюминий выступает в роли легирующей добавки, то в процессе формирования структуры покрытия основную роль будет играть железо. В системе Zn–Al легирующей примесью является цинк. Из таблицы 3 следует, что величины поверхностного натяжения железа и алюминия отличаются более чем в 2 раза. Это и обусловило резкое различие в структуре формируемых покрытий.

Заключение

Нанокompозитные покрытия представляют собой новую генерацию материалов. Поскольку для наноструктур основную роль в физических процессах играет поверхность, то и во всех случаях необходимо учитывать именно характеристики поверхности и, в первую очередь, поверхностное натяжение.

References

1. *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.
2. *Movchan B.A., Demchihin A.V.* Research of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, the titan, tungsten, the oxidised aluminium and the oxidised zirconium // FMM. — 1969. — Vol. 28. — № 4. — P. 23–30.
3. *Thornton J.A.* Structure and topography of sputtering coatings // Ann. Rev. Material Sci. — 1977. — Vol. 7. — P. 239–260.
4. *Barna P.B., Adamik M.* Formation and Characterization of the structure of surface coating // In Protective Coatings and Thin Films? / Edited Pfleau Y., Barna P.B. — 1977. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands. — P. 279–297.
5. *Vlasek J.* Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties // J. Surf. Coat. Technol. — 2001. — Vol. 142–144. — P. 557–566.
6. *Psakhie S.G., Zolnikov K.P., Konovalenko I.S.* Synthes and properties nanocrystals and substructural materials. — Tomsk: Tomsk state University, 2007. — 264 p.
7. *Kidjarov B.I.* Kinetika of formation of crystals from a liquid phase. — Novosibirsk: Nauka, 1979. — 134 p.
8. *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H.* Superficial a tension of metals in liquid and firm phases // J. the Scientific life. — M.: Nauka, 2009. — № 5. — P. 18–21.