

Акционерное общество «Национальная компания «Казахстан инжиниринг»

ТОВАРИЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«RESEARCH&DEVELOPMENT ЦЕНТР «КАЗАХСТАН ИНЖИНИРИНГ»
(ТОО «R&D ЦЕНТР «КИ»)

Экз. № _____

БЕРДИБЕКОВ А.Т., ЮРОВ В.М., ГРУЗИН В.В.,
ШУГАЕВ М.А., БАЛКИШЕВ К.Т., ДОЛЯ А.В.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

(в рамках программно-целевого финансирования на 2021-2023 гг.)
ИРН BR1090150221

Астана 2023

УДК 620
ББК 30.3
Н25

Авторский коллектив:

*доктор философии (PhD), ассоц. профессор Бердибеков А.Т., д.т.н., профессор
Грузин В.В., к.ф-м.н., профессор Юров В.М., доктор философии (PhD),
полковник Шугаев М.А., магистр, майор Доля А.В., Балкишев К.Т.*

Рекомендовано:

Ученым советом ТОО «Research&Development центр «Казахстан инжиниринг»,
протокол №39 от «19» июля 2023 года.

Рецензенты:

Беликов К.Л. – доктор философии (PhD), ассоциированный профессор, полковник,
заместитель начальника факультета тылового и технического обеспечения Национального
университета обороны имени Первого Президента Республики Казахстан-Елбасы

Касимов Б.С. – доктор философии (PhD), полковник, начальник кафедры основ
военной радиотехники и электроники ВИИРЭиС.

Нанокристаллические покрытия / А.Т.Бердибеков, В.М.Юров, В.В.Грузин,
М.А.Шугаев, К.Т.Балкишев, А.В.Доля. – Астана.: Издательство ТОО «R&D центр
«Казахстан инжиниринг», 2023. – 126 с.

ISBN 978-601-7781-06-4

В книге основное внимание уделено получению сверхтвердых нанокристаллических покрытий с использованием многокомпонентных потоков, получаемых при распылении многофазных катодов и катодов из чистого титана в атмосфере азота. При этом нами использовались образцы из стали 45, которая используется для изготовления достаточно большого числа деталей военной техники.

Книга предназначена для научных работников и инженеров, курсантов, магистрантов, докторантов и профессорско-преподавательского состава технических специальностей военных, специальных учебных заведений, а также для специалистов, занимающихся вопросами материаловедения.

Книга опубликована в рамках выполнения научной программы программно-целевого финансирования на 2021-2023 годы ИРН № BR1090150221 «Разработка технологии защитных покрытий поверхностей вооружения и военной техники для защиты от агрессивных факторов окружающей среды и условий эксплуатации» (исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан).

ISBN 978-601-7781-06-4



УДК 620
ББК 30.3
Н25

© ТОО «R&D центр «Казахстан инжиниринг», 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ.....	7
1.1 Классификация покрытий.....	7
1.2. Ионно-плазменные покрытия.....	9
1.3 Магнетронные методы нанесения покрытий.....	13
1.4 Азотирование покрытий системой «ПИНК».....	15
1.5 Электронно-лучевая наплавка.....	17
1.6. Лазерное и электронное облучение.....	20
1.7 Модификация свойств конструкционных материалов импульсными потоками ионов и ионная имплантация.....	22
1.8 Комбинированные методы нанесения покрытий.....	25
1.9 Методы газотермического напыления покрытий.....	28
1.10 Газопламенное напыление.....	31
1.11 Сверхзвуковое газопламенное напыление.....	32
1.12 Детонационное напыление.....	33
1.13 Плазменное напыление.....	34
1.14 Дуговая металлизация.....	35
1.15 Холодное газодинамическое напыление.....	36
Рекомендуемая литература.....	37
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ.....	38
2.1 Оптические методы исследования.....	38
2.2 Электронно-микроскопическое исследование.....	40
2.3 Рентгенофлуоресцентная электронная спектроскопия.....	41
2.4 Рентгенодифракционные методы исследования.....	44
2.5 Толщина наноструктурных покрытий.....	46
2.6 Атомно-силовая микроскопия.....	48
2.7 Трибологические свойства, износостойкость и микротвердость покрытий.....	51
2.8 Способ определения температуры плавления наночастиц и толщины поверхностного слоя покрытий.....	55
2.9 Испытания на коррозионную стойкость покрытий.....	58
2.10 Испытания на жаростойкость покрытий.....	59
Рекомендуемая литература.....	61
3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИКИ ПОКРЫТИЙ.....	62
3.1 Механические свойства покрытий.....	62
3.1.1 Сухое трение.....	62
3.1.2 Работа разрушения шероховатостей при сухом трении.....	63
3.1.3 Сухое трение, энергия Ферми и работа выхода электронов.....	66
3.1.4 Влияние внешнего давления на коэффициент сухого трения.....	68
3.1.5 Микроструктура упрочняющих покрытий.....	68
3.1.6 Механизм концентрационного переохлаждения.....	71

3.1.7 Конвективная неустойчивость и ячейки Бенара	72
3.1.8 Ячеистая дислокационная структура	73
3.1.9 Автоволновые процессы.....	76
3.2 Толщина поверхностного слоя твердых тел.....	79
3.2.1 Толщина слоя.....	79
3.2.2 Толщина поверхностного слоя некоторых переходных металлов..	80
3.2.3 Толщина поверхностного слоя магнитных сплавов	81
3.2.4 Толщина поверхностного слоя сплавов рутения	83
3.2.5 Диффузия газа пластиной нанометровой толщины	84
Рекомендуемая литература	89
4 ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ И ИХ СВОЙСТВА	90
4.1. Структурно-фазовый состав многоэлементных покрытий.....	90
4.2 Особенности формирования многоэлементных покрытий.....	92
4.3 Жаростойкость многоэлементных покрытий.....	96
4.4 Износостойкость многоэлементных покрытий.....	99
4.5 Структурно-фазовый состав и свойства многоэлементных покрытий	100
4.6 Особенности формирования многоэлементных покрытий.....	108
4.7 Поверхностное натяжение покрытий.....	110
4.8 Синтез наноструктурных покрытий при одновременном распылении различных катодов и мишеней.....	115
Рекомендуемая литература	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125

ВВЕДЕНИЕ

В Казахстане военную технику производят на 31 предприятии. По данным министерства индустрии и инфраструктурного развития, оборонно-промышленный комплекс Казахстана сегодня представлен такими сферами, как: производство и ремонт радиоэлектроники и боеприпасов, ракетно-артиллерийское и бронетанковое вооружения, кораблестроение и морское вооружение, капитальный ремонт и модернизация бронетанковой техники. Поскольку военная техника состоит, в основном, из металлоизделий, то встает задача о правильном их использовании и ремонте в различных климатических и полевых условиях.

Для ремонта военной техники используют нанесения нанопокровтий. При этом используются следующие основные технологические подходы:

- осаждение покровтий в условиях ионного ассистирования;
- осаждение многослойных покровтий со слоями нанометрической толщины;
- осаждение многофазных покровтий;
- комбинация перечисленных способов.

Непосредственное влияние на структуру и физические свойства покровтий, полученных методом ионно-плазменного осаждения, оказывают следующие параметры, которые определяются нами экспериментально: давление реакционного газа в рабочей камере; потенциал основы; ток разряда дуги; свойства материала катода; температура подложки.

Наиболее перспективными для получения наноструктурированных покровтий являются вакуумные ионно-плазменные методы: магнетронного распыления, ионного и вакуумно-дугового осаждения. Это связано с тем, что кроме термического фактора появляются и другие – высокие степени ионизации, плотность потока и энергия частиц. Качество покровтия можно регулировать путем изменения температуры подложки, давления рабочего газа, потенциала подложки и других технологических параметров. Одна из ключевых проблем, которые следует решить при создании наноконпозиционных ионно-плазменных покровтий – генерация многокомпонентных потоков, осаждаемых на подложку. В настоящей работе приведены результаты исследования покровтий, полученных при одновременном распылении конпозиционного катода и титанового катода в атмосфере аргона и азота.

В настоящей работе основное внимание уделено получению сверхтвердых нанокристаллических покровтий с использованием многокомпонентных потоков, получаемых при распылении многофазных катодов и катодов из чистого титана в атмосфере азота. При этом нами использовались образцы из стали 45, которая используется для изготовления достаточно большого числа деталей военной техники.

Достаточное внимание уделено новым подходам в теоретическом осмыслении процессов износа при трении. При этом нами предложены

модели фрикционного взаимодействия, выходящие за рамки традиционных моделей пластической деформации.

В работе также 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.

Механические и трибологические свойства формируемых при осаждении покрытий во многом определяются их поверхностной энергией или поверхностным натяжением. До наших работ методов экспериментального определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий не существовало.

В настоящей работе мы приводим результаты определения поверхностного натяжения ионно-плазменных покрытий при различных технологических режимах их осаждения и после облучения покрытий тяжелыми ионами аргона. Здесь же мы приводим результаты трибологических свойств этих покрытий.

90% деталей военной техники выходит из строя из-за поверхностного износа. Нанесение сверхпрочных наноразмерных покрытий с использованием комбинированных методов осаждения на поверхность детали – один из наиболее эффективных методов увеличения срока эксплуатации, деталей вооружения и военной техники.

Полученные нами результаты – твердость более 70 HRC, адгезия более 80 МПа – позволяют говорить о создании принципиально новых свойств поверхности, без существенного нагрева и остаточных напряжений.

Предлагаемые технологии ионно-пучковой обработки придают изделиям из простых марок сталей, которые производятся в Казахстане, эксплуатационные характеристики, не уступающие изделиям из спецсталей. Это приводит к снижению себестоимости продукции примерно в 5-12 раз.

1 НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

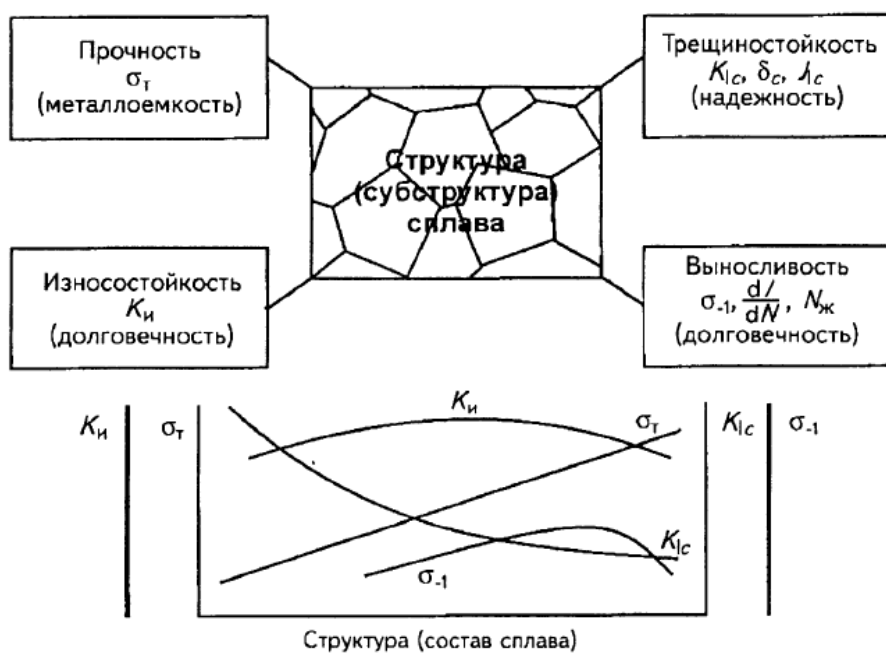
1.1 Классификация покрытий

Защитные покрытия позволяют не только получать новые свойства изделий за счет образующихся композиций, сочетающих высокую долговечность (износостойкость, специальные свойства) с достаточной надежностью (трещиностойкостью), но и повышать эксплуатационную стойкость деталей машин и инструментов, восстанавливать изношенные поверхности и, следовательно, снижать потребности в запасных частях. С помощью покрытий достигаются особые свойства рабочих поверхностей благодаря оптимизации жаростойкости, теплопроводности и коэффициента трения. Ниже приведены термины и определения газотермических покрытий в соответствии с ГОСТ 28076-89 (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Покрытия по ГОСТ 28076-89

Покрытие (термин)	Определение, функциональное назначение
Защитное	Газотермическое покрытие, защищающее поверхность от внешних воздействий
Износостойкое	Защитное газотермическое покрытие, повышающее сопротивление поверхности различным видам изнашивания
Антифрикционное	Износостойкое газотермическое покрытие, понижающее коэффициент трения в рабочей паре трения
Фрикционное	Износостойкое газотермическое покрытие, повышающее коэффициент трения
Антиадгезионное	Износостойкое газотермическое покрытие, снижающее склонность контактирующих поверхностей к адгезионному взаимодействию или схватыванию
Коррозионностойкое	Защитное газотермическое покрытие, повышающее сопротивление поверхности коррозионному разрушению
Жаростойкое	Коррозионностойкое газотермическое покрытие, повышающее сопротивление поверхности разрушению при высоких температурах
Терморегулирующее	Газотермическое покрытие, обеспечивающее регулирование поглощения и излучения поверхностью тепловых потоков
Теплозащитное	Терморегулирующее газотермическое покрытие, снижающее воздействие тепловых потоков на поверхность
Термостойкое	Газотермическое покрытие, обладающее необходимой работоспособностью в условиях резких многократных изменений температуры
Уплотнительное	Газотермическое покрытие, обеспечивающее необходимую стабильность зазоров в изделии или конструкции в процессе их эксплуатации
Корковое	Газотермическое покрытие, сформированное на основе для приобретения ее формы и удаленное с основы для использования в самостоятельных целях
Эрозионностойкое	Газотермическое покрытие, снижающее воздействие высокоскоростных потоков на поверхность

Структура (как и ее разновидность – субструктура) определяет главные характеристики механического поведения любого промышленного сплава (Рисунок 1.1). В их числе прочность (от этого показателя, в конечном счете, зависит металлоемкость машины или конструкции) выражается многими показателями, из которых важнейшим является предел текучести. Эта характеристика явно структурно чувствительна. Надежность изделия определяется показателями трещиностойкости, или сопротивлением структуры материала развитию хрупких трещин (силовым критерием Ирвина – K_{IC} ; деформационным критерием Панасюка-Уэллса – δ_C и энергетическим критерием Раиса-Черепанова – J_{IC}). Долговечность деталей машин определяется пределом выносливости (σ_{-1}), скоростью распространения трещины (dl/dN) и числом циклов нагружения до разрушения детали – живучестью ($N_{ж}$). При контактных нагружениях важной характеристикой долговечности является износостойкость ($K_{и}$). Зависимости этих показателей механических свойств от структуры материала имеют сложный характер, они уточняются в процессе дальнейших исследований (рисунок 1.1).



σ_T – предел текучести; σ_{-1} – предел выносливости; K_{IC} – критическое значение коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины; δ_C – деформационный критерий трещиностойкости; J_{IC} – энергетический критерий трещиностойкости; dl/dN – скорость распространения усталостной трещины; $N_{ж}$ – живучесть материала (число циклов нагружения образца до разрушения); $K_{и}$ – износостойкость материала

Рисунок 1.1 – Зависимость главных характеристик механических свойств материала от его структуры

1.2. Ионно-плазменные покрытия

Ионно-плазменные методы (ИПМ) являются самыми распространенными способами нанесения покрытий на различные детали для их упрочнения, придания им коррозионной стойкости, жаростойкости, увеличение их трибологических характеристик. Для ИПМ в настоящей работе использовались композиционные катоды, полученные методом индукционного плавления (рисунок 1.2,а), и катоды некоторых особо чистых металлов (рисунок 1.2,б). Количественный анализ элементного состава композиционных катодов, проведенный на электронном микроскопе JEOL JSM-5910, дал следующие результаты: $ZnCu_{1,34}Al_{39,6}$, $CrMn_{4,3}Si_{4,6}Cu_{5,3}Fe_{18,4}Al_{67,9}$, $ZnAl_{65,45}$, $ZnCu_{1,10}Al_{38,69}$, $MnFe_{10,07}Cu_{17,37}Al_{47,19}$, $AlFe_{43,04}$. Катоды из чистых металлов (Ti, Zr, Al, Cu) и из стали 12X18H10T изготавливались из цилиндров диаметром 100-120 мм на токарном станке. Напыление проводилось одновременно из двух, реже трех катодов в режиме 12X18H10T+Ti, 12X18H10T+Ti+Al и другие комбинации. Если электроды включать по переменке, то будут происходить многофазные потоки и многослойные покрытия.



Рисунок 1.2 – Композиционные (а) и чистые металлические катоды (б)

Многослойные покрытия можно подобрать таким образом, чтобы его поверхностная энергия не слишком отличалась от поверхностной энергии детали, на которую наносится покрытие. В противном случае, покрытие станет обладать высокой пористостью или микротрещиноватостью и низким сроком службы. В настоящее время из-за широкой номенклатуры сталей и их разнообразия в физических свойствах многослойные опережают бинарные покрытия.

Схема ИПМ показана на рисунке 1.3 и на ней видны все происходящие в вакуумной камере процессы. На заземленный анод вводится отрицательный потенциал (1-2 кВ). Между ним и мишенью возникает тлеющий разряд, приводящий к поджогу плазмы в инертном газе. Из мишени (который, в нашем случае, называется композиционным катодом (рисунок 1.2) выбиваются ионы атомов, и они напыляются на подложку или деталь.

Полученное покрытие имеет, в основном, структуру столбов (карандашей), ячеек (рисунок 1.4).

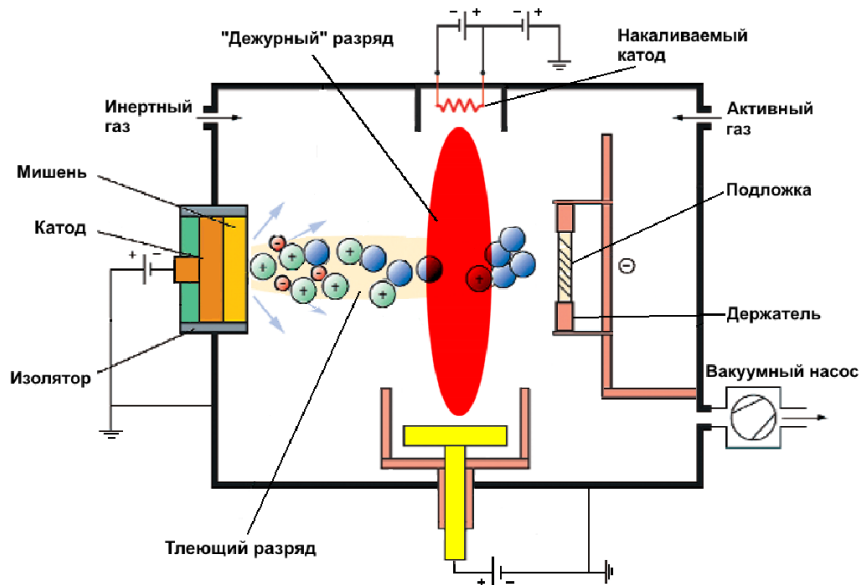
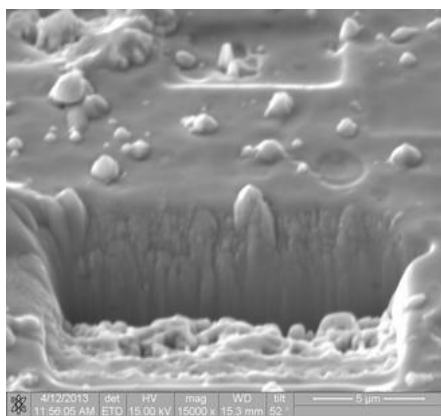
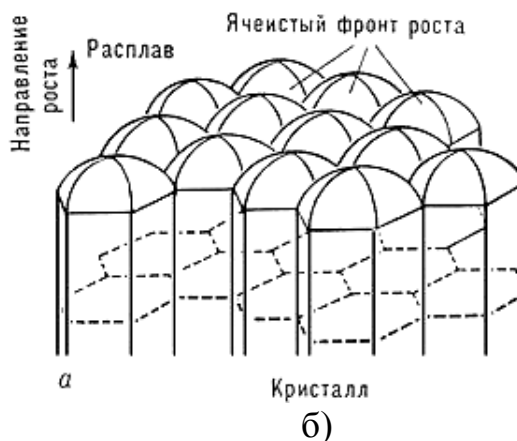


Рисунок 1.3 – Схема ИПМ



а)



б)

Рисунок 1.4 – Поперечное сечение нашего покрытия TiFeCrNi (а), ячеистая (столбчатая) структура кристалла, которая формируется при его выращивании из расплава (б)

Нами был сделан анализ причин возникновения ячеистой структуры. Среди них отмечены: механизм концентрационного переохлаждения; ячейки Бенара и конвективная неустойчивость; механизм формирования ячеистой дислокационной структуры; автоволновые процессы. Все эти механизмы можно объединить одним признаком – они все происходят с учетом самоорганизации материи.

На структуру и свойства покрытий ИПМ влияют следующие параметры: реакционный газ в вакуумной камере и его давление; электрический потенциал детали; ток разряда дуги; материал катода; температура напыляемой детали. На рисунке 1.5 показано изменение покрытия TiN от тока разряда дуги, а на рисунках 1.6, 1.7 показаны наши

покрытия с различным материалом катода и газом.

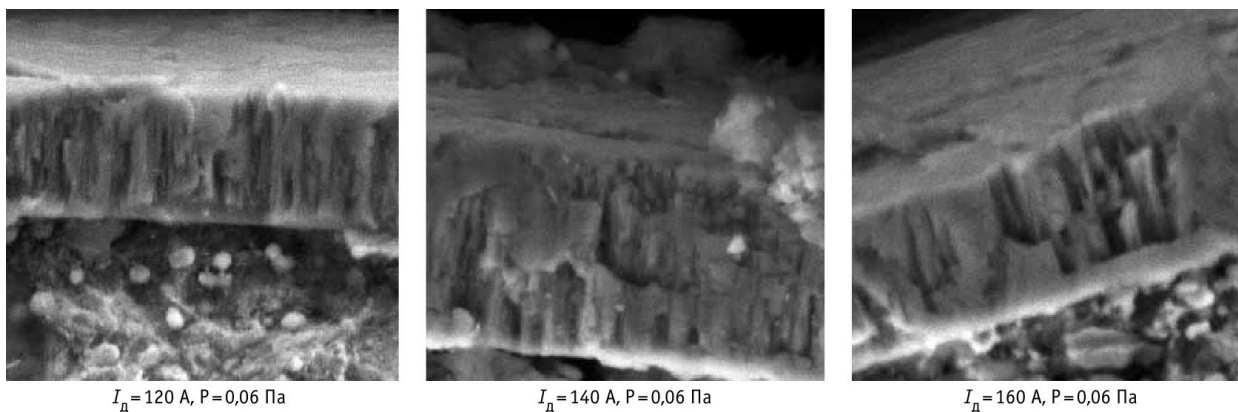


Рисунок 1.5 – Влияние тока разряда дуги на покрытие TiN

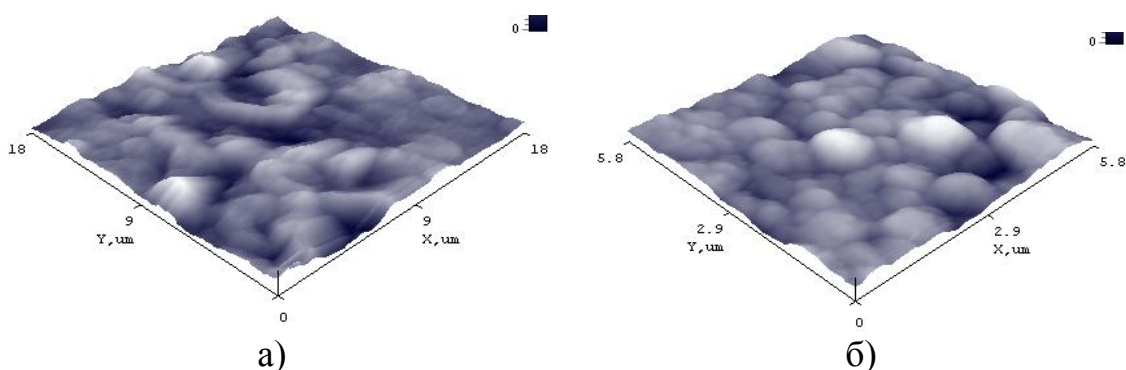


Рисунок 1.6 – АСМ изображение покрытий Fe-Al (а) и Zn-Al (б)

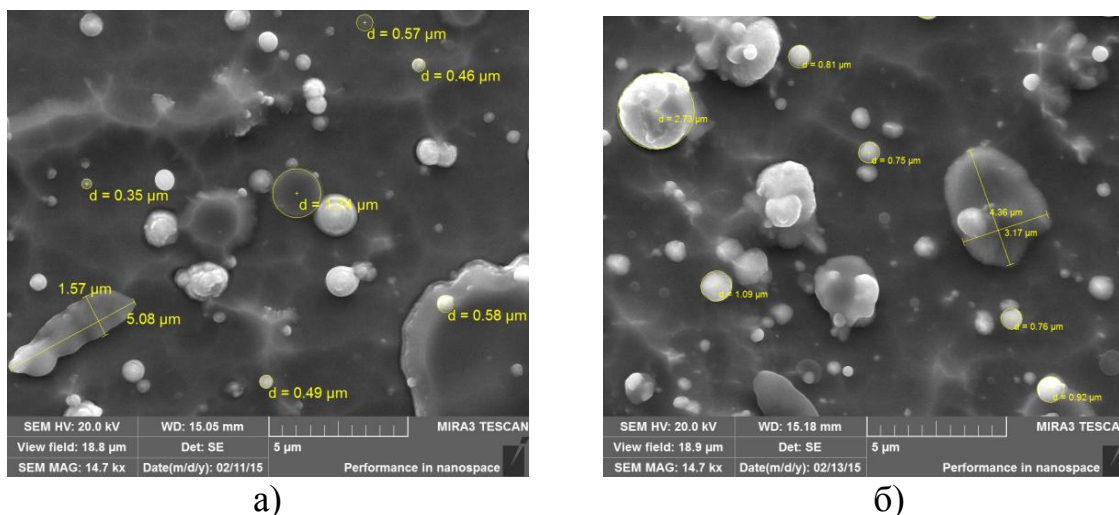


Рисунок 1.7 – Изменение покрытия Fe-Al в среде аргона (а) и азота (б)

Мандельброт Б. показал, что отношение периметра L к площади S , т.е. $\gamma=L/S^{1/2}$ не зависит от размера фигуры и остается постоянным. Если поверхность фрактальна, то делается замена γ на $\gamma_D=L(\ell)^{1/D}/S(\ell)^{1/2}$, где D – фрактальная размерность. Если структура фрактальна с границами самоподобия, то $L(\ell)=C\ell^{1-D}[S(\ell)]^{D/2}$, где C – коэффициент пропорциональности.

На рисунке 1.8,а показана поверхность нанопленки меди, осажденной на поверхность оптически полированного стекла при термодинамическом равновесии ($D=2$). На рисунках 1.8,б и 1.8,в показаны поверхности образцов меди и титана, осажденных магнетроном в неравновесных условиях ($D=2.26$ и $D=2.35$).

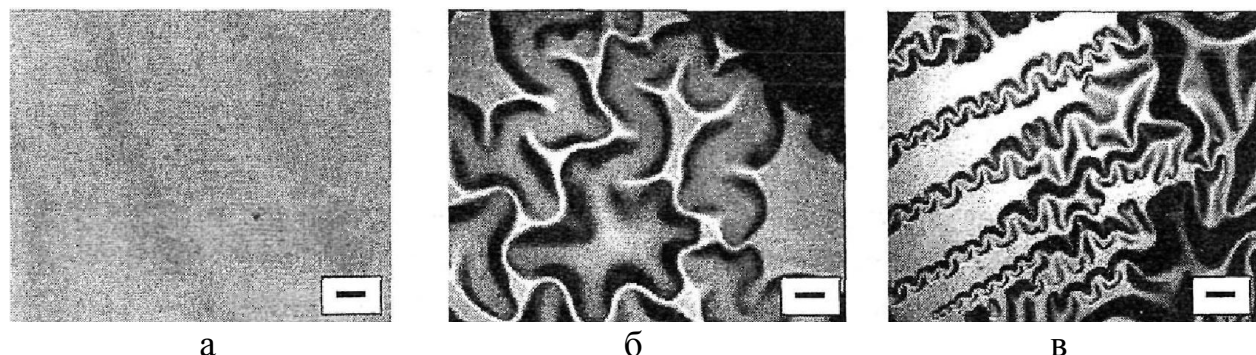


Рисунок 1.8 – Фрактальные поверхности

Размерности фракталов рассчитаны нами по изображениям на атомно-силовом микроскопе на высоте средней плоскости (рисунок 1.9).

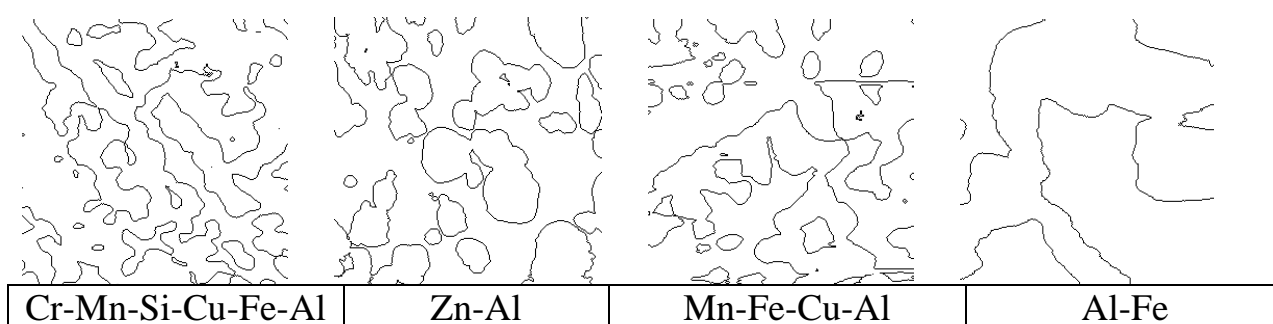


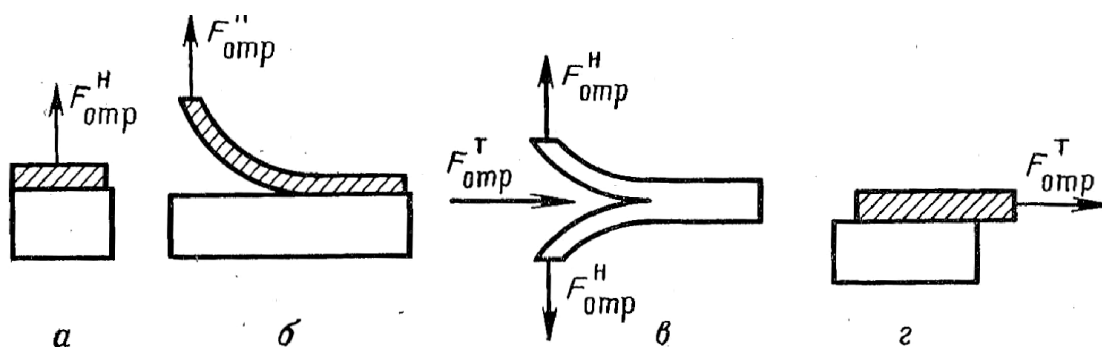
Рисунок 1.9 – Фрактальные структуры многофазных покрытий

Размерность и микротвердость приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. – Микротвердость для покрытий фрактальной структуры

Композиционное покрытие	Микротвердость, ГПа	Фрактальная размерность структуры D
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	55,0	1,89
Zn-Al	42,0	1,81
Mn-Fe-Cu-Al	36,0	1,79

Чтобы оторвать покрытие от детали нужно приложить работу, которая называется работой адгезии. Эта работа равна $A = \sigma S$, где σ – поверхностное натяжение (энергия) покрытия (Дж/м^2), S – площадь покрытия (м^2). На рисунке 1.10 показаны методы определения этой работы.



а – отрыв; б – отслаивание; в – расщепление; г – сдвиг

Рисунок 1.10 – Адгезионная прочность покрытий

На сегодняшний день существует большое количество переносных адгезиометров. Обладатель лицензии – Shell Services International B.V./5924979112. Их недостатком является то, что точность их измерений не превышает 20 микрон, а у покрытий ИПМ она на уровне (10-15) микрон.

Адгезионная прочность покрытий определяется, прежде всего, поверхностным натяжением (ПН). Экспериментально определить ПН у твердого покрытия довольно сложно, поскольку атомы на его поверхности неподвижны. Нами предложены новые методы определения ПН, основанные на размерной зависимости микротвердости покрытий (рисунок 1.11).

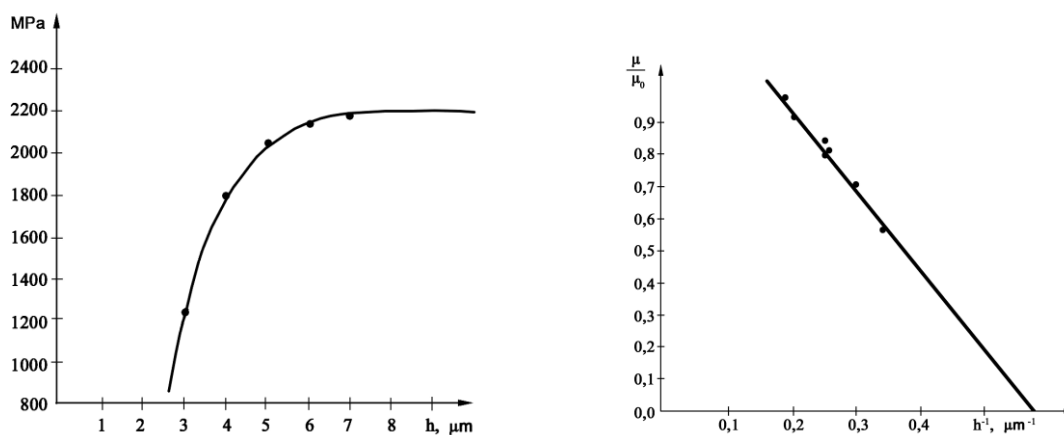


Рисунок 1.11 - Зависимость микротвердости от толщины (а) и обратной толщины (б) CuNiAlFeCr покрытия на стали X12

1.3 Магнетронные методы нанесения покрытий

Принцип магнетронного нанесения покрытий (МНП) изображен на рисунке 1.12. Его суть состоит в том, что образование на катоде плазмы происходит из-за столкновений электронов с молекулами газа, в результате чего создаются ионы, которые с ускорением движутся к катоду и приводят к бомбардировке его поверхности.

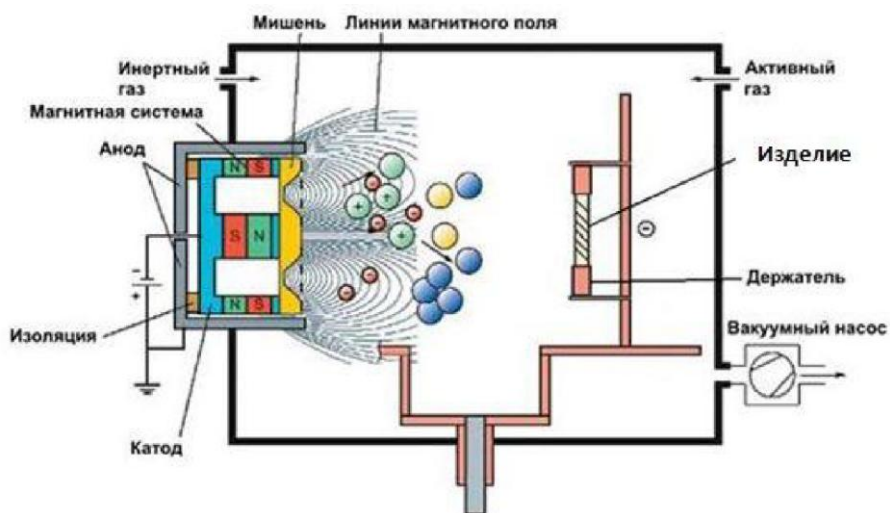
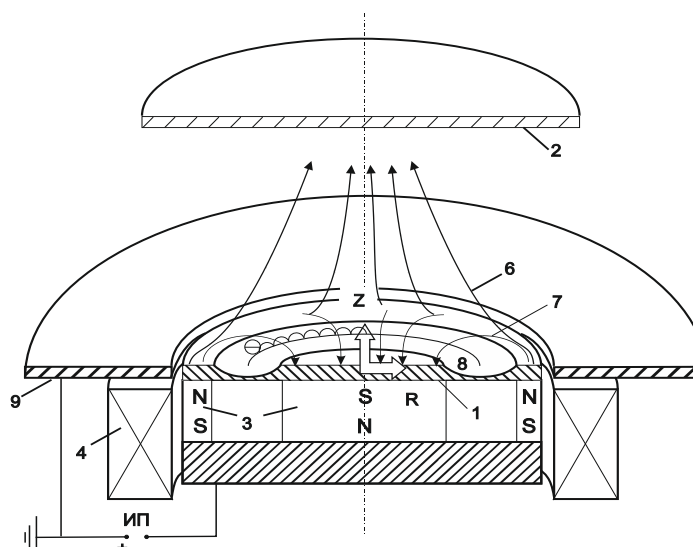


Рисунок 1.12 – Установка магнетронного нанесения покрытий

Атомы мишени, которые покидают ее, наносятся на изделие в виде пленки. В отличие от ИПМ метод МНП предполагает небольшую температуру детали около 60 °С.

Мы использовали систему МНП планарного типа с круглым катодом, представленную на рисунке 1.13. Магнетронный разряд зажигается между катодом 1 и анодом 9.



1 – распыляемый катод, 2 – подложка, 3 – постоянные магниты, 4 – электромагнит, 5 – магнитопровод, 6 – несбалансированные линии магнитного поля, 7 – сбалансированные линии магнитного поля, 8 – зона распыления катода, 9 – анод (крепежный фланец), ИП – источник питания магнетрона

Рисунок 1.13 – Упрощенная схема магнетронной распылительной системы

Магнитное поле измерялось посредством измерителя магнитной индукции РШ 1-10 над поверхностью катода (рисунок 1.14).

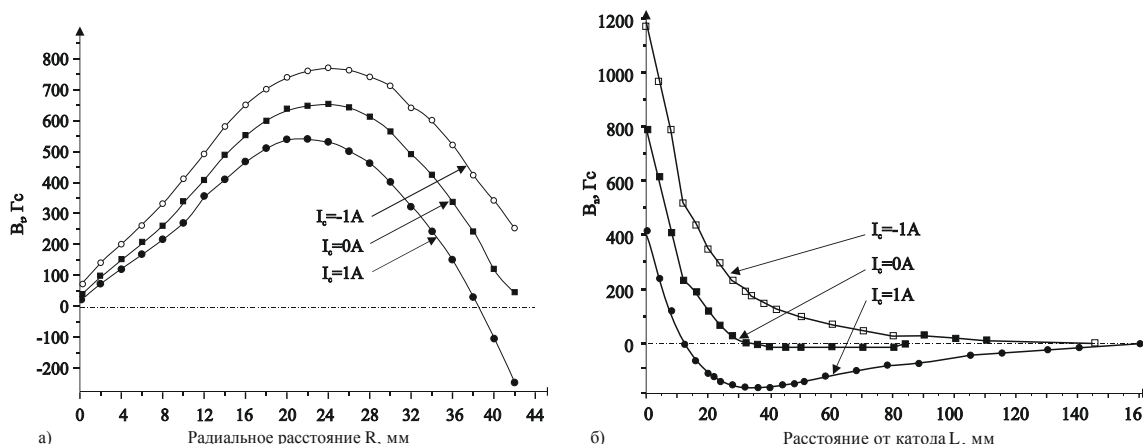


Рисунок 1.14 – Распределения тангенциальной (а) и нормальной (б) компоненты магнитного поля в радиальном R (а) направлении (над поверхностью катода и аксиальном L (б) направлении (в центре магнетрона) при разных токах электромагнитной катушки

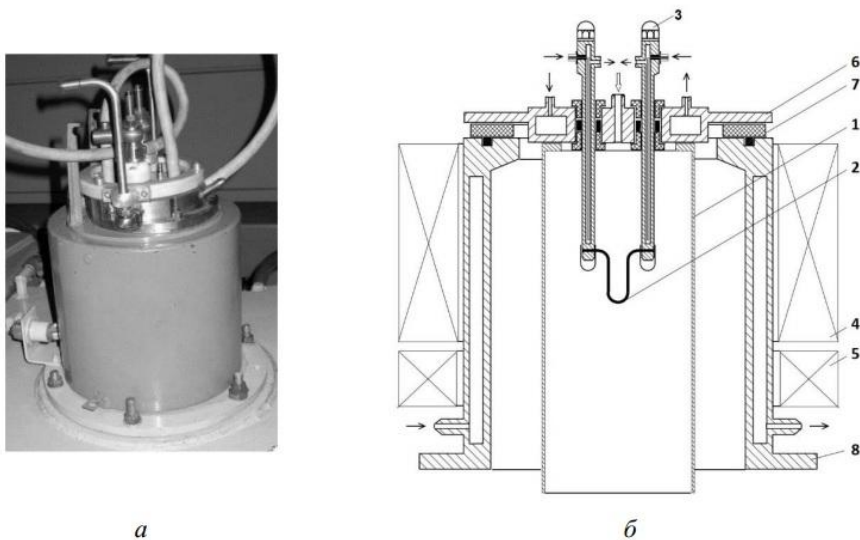
Видно, что при изменении направления тока в катушке происходит существенное изменение конфигурации магнитного поля над поверхностью катода, сопровождающееся как уменьшением максимального значения тангенциальной составляющей магнитного поля от 750 Гс до 550 Гс, так и уменьшением радиуса зоны распыления.

Это объясняется тем, что в сильно несбалансированном режиме (тип 2) магнитная ловушка над поверхностью катода сжимается его к центру, в результате чего происходит симметричное смещение зоны максимальной эрозии. Как видно из рисунка 1.14,б, не менее значительные изменения магнитного поля происходят в пространстве катод-подложка при изменении тока в соленоиде.

В несбалансированном режиме 1 типа ($I_c = -1$ А) перпендикулярная составляющая магнитного поля на оси системы экспоненциально спадает до нуля. При выключенной электромагнитной катушке магнетрон работает в слабо несбалансированном режиме (тип 2) с магнитным полем в пространстве катод-подложка не превышающим 20 Гс. При увеличении тока в соленоиде до 1А степень несбалансированности силовых линий магнитного поля увеличивается, а величина поля достигает 180 Гс. Ток магнетронного разряда зависит от многих факторов, например от рабочего напряжения, давления и рабочего газа, индукции магнитного поля, конфигурации магнетронной системы, распыляемого материала, и определяется мощностью источника питания.

1.4 Азотирование покрытий системой «ПИНК»

В качестве источника газовой плазмы применяется плазменный источник «ПИНК» с комбинированным накаливаемым и полым катодом (рисунок 1.15). Генератор плазмы «ПИНК» расположен на верхнем фланце камеры.



- 1 – катодная полость; 2 – накаливаемый вольфрамовый катод; 3 – электроввод;
 4 – стабилизирующая катушка; 5 – фокусирующая катушка;
 6 – водоохлаждаемый фланец; 7 – изолятор; 8 – водоохлаждаемый корпус

Рисунок 1.15 – Внешний вид (а) и схема (б) плазменного источника «ПИНК»

Источник газовой плазмы «ПИНК» представляет собой плазменный источник на основе несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом. На фланце б смонтированы два водоохлаждаемых электроввода 3 для питания прямонакального катода 2. Цилиндрический экраный электрод 1 диаметром 90 мм и длиной 350 мм закреплен на вакуумной стороне фланца б. Катод выполнен из вольфрамовой проволоки длиной 125 мм и толщиной 1,5 мм. Питание накала обеспечивается трансформатором с регулировкой переменного (50 Гц) напряжения по его первичной обмотке. Электрическое питание разряда осуществляется от источника напряжения, включающего в себя трехфазные трансформатор и выпрямитель. Плазменный источник изолирован от корпуса установки и находится под плавающим потенциалом. Газ в источник газовой плазмы подается через газоввод на фланце б от системы напуска газа, включающей два регулятора расхода газа РРГ-10.

Источник газовой плазмы «ПИНК» работает по следующему принципу. После подачи газа, стабилизации давления в камере и создания в рабочем объеме плазмогенератора продольного магнитного поля с магнитной индукцией $B=(0,1-3)$ мТл включается накал катода и подается напряжение на электроды разрядной системы. Электроны, эмитируемые термокатодом, ускоряются в направлении к дополнительному электроду, который в момент зажигания разряда выполняет роль вспомогательного анода, и ионизируют газ в катодной полости, тем самым провоцируя зажигание разряда в промежутке накаливаемый катод-поджигающий электрод. При этом полый катод заполняется плазмой, которая распространяется в вакуумную камеру. Это приводит к переключению горения разряда на основной анод (внутренние стенки вакуумной камеры), т.е. происходит зажигание

основного несамостоятельного дугового разряда. Под действием внешнего магнитного поля траектория электронов, эмитированных с накаливаемого катода, искривляется. Движение электронов происходит по цилиндрической спирали, что увеличивает их путь к аноду, тем самым приводя к увеличению эффективности ионизации газа. Изменяя ток накала, следовательно, и эмиссию электронов с термо катода, можно легко регулировать ток разряда от десятков до сотен ампер при напряжении горения в несколько десятков вольт.

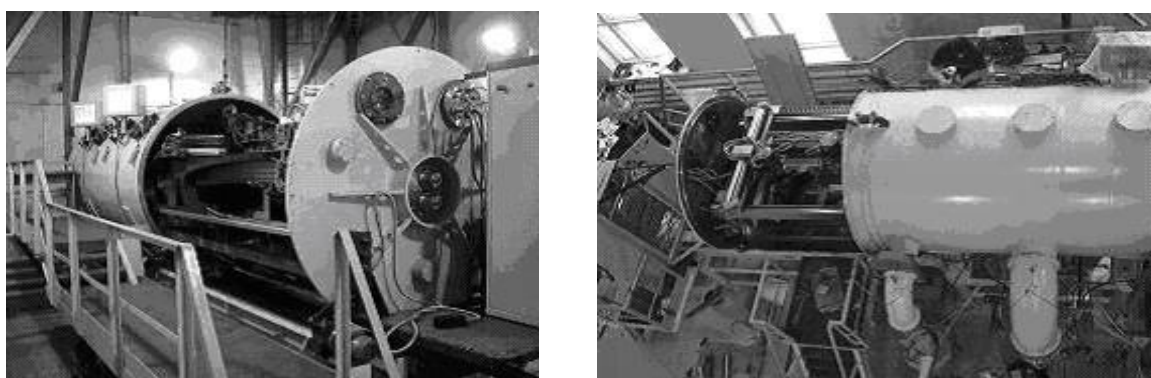
1.5 Электронно-лучевая наплавка

Одним из наиболее перспективных направлений повышения эксплуатационной стойкости стальных изделий (прокатные валки, лопатки эксгаустеров и т.д.) и медных изделий металлургического оборудования (фурмы доменного производства, стенки кристаллизаторов для непрерывной разливки стали) является применение технологии электронно-лучевой наплавки (ЭЛН) в вакууме для нанесения упрочняющих покрытий на их поверхности. Благодаря ряду преимуществ данной технологии – простоте, высокой стабильности и надежности электромагнитной системы сканирования электронного луча, возможности гибкого управления за счет изменения его параметров, безотходности и экологической чистоте процесса – обеспечивается формирование покрытий с необходимыми структурами и свойствами. С помощью ЭЛН-технологии в зависимости от режимов наплавки можно реализовывать процессы, как порошковой металлургии, так и микрометаллургии в электронном луче непосредственно на детали. Под действием электронного луча на упрочняемой поверхности возникает жидкометаллическая ванна, в которую порошковым дозатором подается наплавочный материал. Большая скорость кристаллизации способствует формированию однородной мелкодисперсной структуры наплавленного слоя. Технология многопроходной электронно-лучевой наплавки основана на использовании эффекта концентрации энергии электронного луча в микрообъеме жидкометаллической ванны наплавленного изделия. Сканирование электронного луча по линиям развертки позволяет лучу многократно, с частотой 400 Гц, воздействовать на микрообъем ванны расплава до полного завершения процесса расплавления металлической составляющей порошка, подаваемого в зону оплавления, и усреднения фазового состава микрообъема жидкометаллической ванны.

Для расширения спектра конструктивных применений с энергонапряженными условиями эксплуатации наиболее востребованы дисперсноупрочненные покрытия с металлической матрицей на основе тугоплавких износостойких соединений (карбиды, нитриды, карбонитриды, бориды). В этом случае ванна расплава с тугоплавкой составляющей, выходя из области воздействия электронного луча вследствие перемещения зоны оплавления, кристаллизуется с высокой скоростью из-за значительного отвода тепла из жидкометаллической ванны в объем наплавленного изделия,

а упрочняющая тугоплавкая составляющая, являясь одновременно центром кристаллизации, не успевает провзаимодействовать с расплавом. Таким образом, на поверхности изделия формируются износостойкие композиционные покрытия с высоким уровнем физико-механических характеристик. Необходимая толщина наплавляемого слоя (0,5-5) мм достигается за счет изменения скорости подачи наплавляемого материала или увеличения числа проходов. Специфика ЭЛН-технологии заключается в том, что между основой и покрытием образуется протяженная (0,5-1,5) мм переходная зона, тем самым исключается возможность отслаивания покрытия. Определенный интерес представляет также совмещение процесса наплавки с синтезом наплавляемого материала, сопровождающегося экзотермическим эффектом. Всё это делает ЭЛН-технологии уникальной как в плане многообразия функциональных свойств порошковых покрытий, так и в плане нанесения покрытий на детали из любых сплавов и любой геометрии.

Электронно-лучевой установки «ЛУНА-10» показана на рисунке 1.16, предназначенная для упрочнения поверхности узлов и механизмов металлургического оборудования, в том числе крупногабаритных изделий, таких как медные кристаллизаторы непрерывной разливки стали. Установка позволяет формировать одно- и многослойные покрытия различного назначения (упрочняющие, износостойкие, жаропрочные, жаростойкие и т.д.) на поверхности стальных, чугуновых и медных изделий. На установке можно наносить покрытия на плоские поверхности изделий (длиной до 2100 мм, шириной 900 мм, толщиной 200 мм) и тела вращения (диаметром до 600 мм и длиной 2100 мм). Установка представляет собой вакуумную электронно-лучевую автоматизированную систему с компьютерным управлением, оснащенную двумя электронными пушками, что позволяет одновременно осуществлять процесс нанесения покрытий на двух изделиях и повысить производительность процесса (рисунок 1.17).



а)

б)

а – вид сбоку; б – вид сверху

Рисунок 1.16 – Установка электронно-лучевой наплавки «ЛУНА-10»

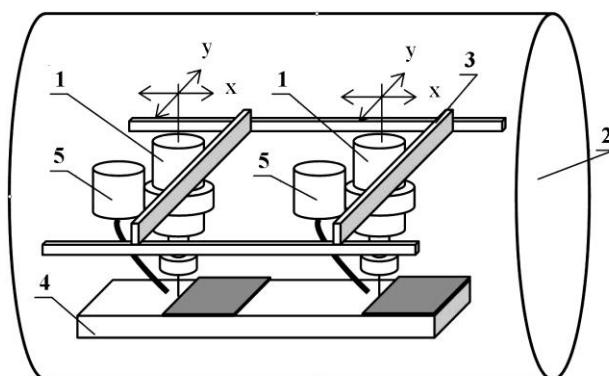


Рисунок 1.17 – Схема установки электронно-лучевой наплавки «ЛУНА-10»

Электронные пушки (поз. 1) находятся внутри вакуумной камеры (поз. 2) и могут перемещаться с помощью двухкоординатного манипулятора (поз. 3) над поверхностью наплавляемой детали (поз. 4) по требуемой траектории, задаваемой оператором. Наплавочный материал поступает в зону наплавки посредством дозатора (поз. 5), закрепленного на пушке. Установка также оборудована двумя съемными манипуляторами для нанесения покрытий на фурмы (позиция не указана на схеме).

Электронное оборудование установки представляет собой две независимые системы питания электронных пушек, системы управления манипуляторами и вакуумной станцией. Такое построение электронных систем позволяет обеспечить высокую надежность и ремонтпригодность установки без длительных остановок производства. Управление установкой осуществляется от двух консолей оператора, представляющих собой панельные компьютеры. Программное обеспечение консолей оператора позволяет управлять в автоматическом режиме вакуумной системой, манипуляторами, электронными пушками и осуществлять автоматическую проверку элементов вакуумной системы, обеспечивая контроль аварийных ситуаций, таких как выключение напряжения сети, аварийную остановку насосов. Управление технологическим циклом нанесения покрытий и контроль режимов осуществляется на консоли оператора.

Для формирования электронного пучка на установке использованы источники с плазменным эмиттером. Источники не содержат нагретых электродов и деталей, что делает их менее чувствительным к химически активным и тугоплавким парам обрабатываемых материалов по сравнению с термокатодными источниками. Источники способны работать без применения специальных мер защиты эмиттера в широком диапазоне давлений, и в условиях интенсивных газовых выбросов из зоны расплава. В то же время источники с плазменным эмиттером имеют высокий ресурс работы, а по общетехническим характеристикам и геометрическим параметрам пучка не уступают термокатодным источникам.

1.6. Лазерное и электронное облучение

Лазерное излучение обладает высокой энергонасыщенностью, монохроматичностью и когерентностью, узкой направленностью. Оно позволяет концентрировать энергию с плотностью мощности от предельно малой до 10^{18} Вт/см². Лазерное излучение при воздействии на поверхность обрабатываемого материала позволяет быстро и дозированно передавать эту энергию (рисунок 1.18).

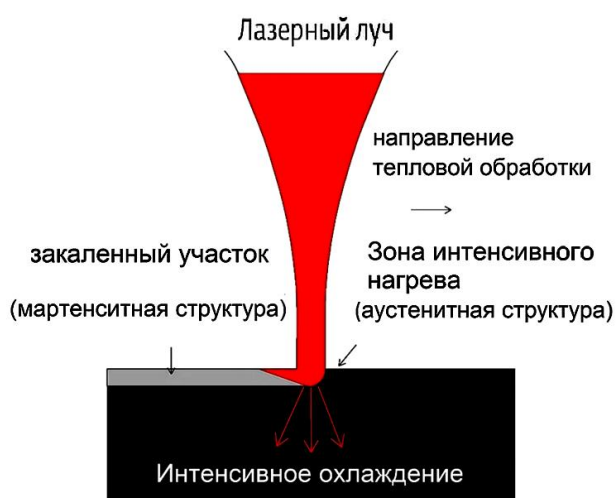


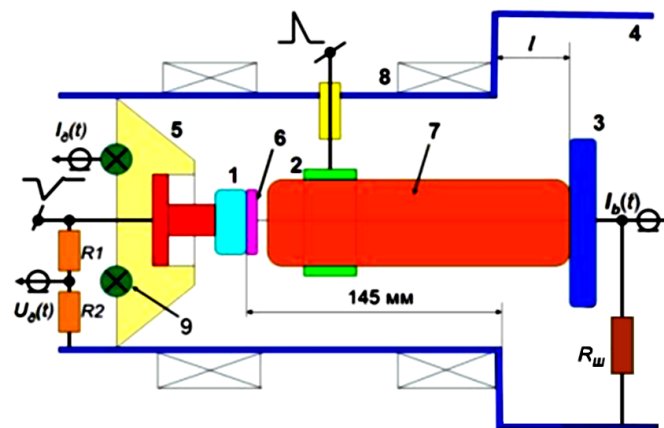
Рисунок 1.18 – Воздействие лазерного луча на поверхность

Возможность такого интенсивного подвода энергии к материалу обуславливает локальность тепловых и связанных с ними других физических процессов. Модификация свойств материалов лазерным излучением по физической сути сводится к локальному термическому воздействию. Поэтому оно определяется теплофизическими параметрами материала, плотностью мощности и временем воздействия излучения, в целом количеством удельной энергии, поглощенной материалом, и скоростью ее рассеивания. Структура слоя, упрочненного лазерным излучением, характеризуется большой твердостью, пониженной химической активностью, меняются механические характеристики, термостойкость, величина и характер распределения остаточных напряжений.

При действии лазерного излучения с интенсивностью ниже порога выплеска расплава, то в оплавленном или разогретом слое образца протекают различные структурные и фазовые превращения. При воздействии одиночного лазерного импульса длительностью τ прогревается слой толщиной порядка $\tau\chi^{1/2}$, где χ – коэффициент температуропроводности. Если толщина образца много больше толщины этого слоя, то за счет теплопроводности происходит быстрое остывание, и характерная скорость охлаждения для конструкционных сталей достигает величины порядка $10^3/\tau$ К/сек. Это означает, что при использовании лазеров с длительностью импульса (10^{-6} - 10^{-8}) сек скорости охлаждения составляют (10^9 - 10^{11}) К/сек. При

таких скоростях возможно возникновение метастабильных фаз, ультрадисперсных кристаллических структур и, на специальных сплавах, аморфных структур. При контакте оплаиваемой поверхности с химически активной средой, модификация поверхности связана с изменением химического состава. В этом случае реализуется случай термохимической обработки поверхности, протекания которого определяется агрегатным состоянием химически активной Среды. При лазерном облучении имеют место микро – и макроструктурные превращения из-за лазерных ударных волн (ЛУВ). Воздействие ЛУВ на твердое тело имеет ряд особенностей, включающих их избирательность действия на примесные атомы и интенсивное дефектообразование в области формирования ударной волны.

Модификация поверхности может быть произведена и при воздействии электронных пучков. Сильноточные электронные пучки (СЭП) имеют ряд преимуществ перед лазерным облучением: большой КПД, высокую степень поглощения в любых материалах, увеличение толщины слоев с измененной структурой (рисунок 1.19).



1 – катод; 2 – анод; 3 – коллектор; 4 – камера; 5 – изолятор; 6 – катодная плазма; 7 – анодная плазма; 8 – соленоид; пояс Роговского. Диаметр пушки – 15,8 см, диаметр камеры – 40 см

Рисунок 1.19 – Структура СЭП

Физическая суть воздействия электронов аналогична лазерному воздействию. Это тоже локальное температурная обработка с высокими градиентами в температурном поле. Происходят структурно-фазовые превращения, в глубине образца изменения связаны с воздействием упругих, упругопластических и ударных волн. Во время торможения электроны пучка взаимодействуют с ядрами и электронами мишени. Столкновения с ядрами имеет упругий характер. Нагревание мишени в результате этих взаимодействий носит квазиadiaбатический характер. Облучение СЭП характеризуется быстрым нагревом и медленным охлаждением мишени. При облучении электронами толщина расплавленного слоя составляет несколько микрон. Стадия охлаждения при воздействии СЭП приблизительно такая же,

как у лазерного источника энергии, однако стадии нагревания имеют ряд различий.

При СЭП энергия вводится на большую глубину и слой в половину свободного пробега электронов расплавляется. Температура расплава меньше, чем при лазерном облучении, поэтому температурные градиенты меньше.

1.7 Модификация свойств конструкционных материалов импульсными потоками ионов и ионная имплантация

Достижения современной ускорительной техники позволили создать технологию обработки поверхности материалов мощными импульсными пучками ионов (МИПИ) (рисунок 1.20).

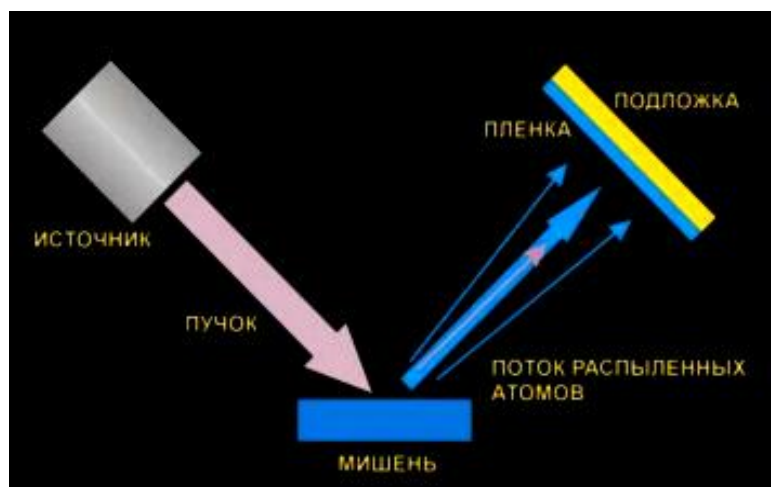


Рисунок 1.20 – Схема МИПИ

Действие МИПИ сочетает механические, тепловые и радиационные механизмы. Последним они отличаются от СЭП и лазерного воздействия.

Воздействие МИПИ на материалы связано с вводом энергии в слой, сравнимый по глубине с пробегом ионов, разогревом до температур $\sim 10^4$ К и последующим быстрым охлаждением. При длительности импульса порядка 10^{-7} сек и глубине прогретого слоя 1 мкм возникают высокие градиенты в температурном поле и скорости охлаждения порядка 10^6 К/сек. Это приводит к рекристаллизации вплоть до появления аморфного слоя. Толщина модифицированного слоя достигает нескольких сотен микрон, т.е. существенно превышает пробег ионов в материале мишени.

Экспериментально установлено, что величина микротвердости существенно зависит от плотности мощности пучка. Известно, что микротвердость определяется в значительной степени концентрацией дефектов вакансионного типа и дислокациями. Основными дефектами в объеме металла, определяющими повышение микротвердости являются дислокационные петли и двойники. При плотности тока 120 А/см^2 наблюдается две стадии отжига в алюминии при воздействии МИПИ. При малых плотностях тока порядка 50 А/см^2 – одна. В первом случае

обнаружено повышение микротвердости в глубине образцов, чего нет при низких плотностях тока. В последнем случае наибольшее увеличение микротвердости имеет место вблизи поверхности.

В настоящее время нет общей физической модели, охватывающей все особенности воздействия МИПИ. Качественное рассмотрение процессов при воздействии концентрированных потоков энергии (КПЭ) позволяют выделить следующие стадии: тепловая, газодинамическая и стадия после токового импульса.

В тепловой стадии на глубину порядка длины пробега ионов вкладывается энергия, превышающая энергию сублимации. Вещество переходит в пароплазменное состояние. С этим связана вторая стадия. Наблюдается газодинамический разлет, в результате мишени передается импульс отдачи. При МИПИ он на порядок выше, чем при СЭП. Импульс отдачи формирует в мишени интенсивную волну сжатия, которая при определенных условиях может сформировать ударную волну. Ударные волны приводят к увеличению концентрации дефектов в веществе мишени и, следовательно, повышению микротвердости. На газодинамической стадии происходит перестройка структуры материала на значительном удалении от зоны взаимодействия. На последней стадии процессы связаны с высокими скоростями охлаждения. В результате этого возможны образования аморфных структур, обладающих высокой коррозионной стойкостью. Кроме того, идут процессы ионного перемешивания. С этим связано образование карбидов и других соединений углерода.

Таким образом, воздействие МИПИ характеризуется в основном тремя явлениями, приводящими к изменениям структуры вещества. Это температурные процессы, протекающие с высокими скоростями, воздействие интенсивных волн сжатия и ионное перемешивание.

Ионная имплантация – процесс, в котором практически любой элемент может быть внедрен в приповерхностную область мишени (рисунок 1.21).

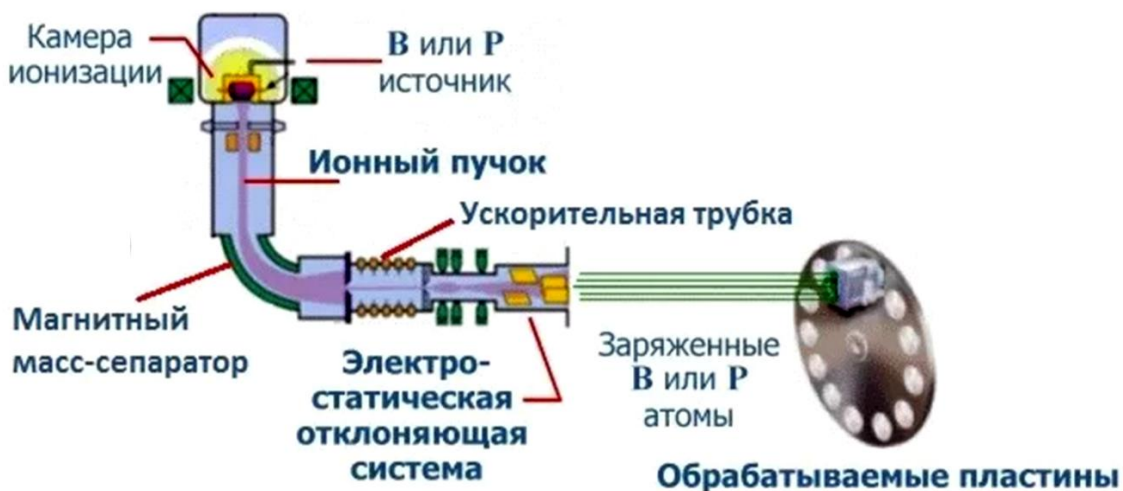


Рисунок 1.21 – Схема ионной имплантации

При энергиях ионов в несколько десятков или сотен килоэлектронвольт достигается глубина проникновения до 1 мкм. В результате ионной имплантации образуется приповерхностный слой сплава с измененным химическим составом, что соответственно меняет и его физико-механические свойства. Здесь нет выраженной границы раздела, характерной для осажденных слоев. Являясь на микроскопическом уровне активным и неравновесным процессом, ионная имплантация позволяет получить материалы с составом и структурой, не достижимыми обычными металлургическими методами. Ионная имплантация позволяет внедрить любой элемент в контролируемых количествах.

Ускоренные ионы при имплантации внедряются в мишень на глубины, не превышающие 1 мкм. При этом они вызывают множественные смещения атомов из положений равновесия, что приводит к образованию высоких концентраций дефектов френкелевского типа. Установлено, что плотность точечных дефектов достигает максимума ближе к облучаемой поверхности. Максимум концентрации внедряемых элементов находится на большей глубине. В легированном слое мишени происходит формирование различных выделений и метастабильных фаз, аморфизация, формирование развитой дислокационной структуры. Плотность дислокаций в имплантированном слое возрастает на несколько порядков.

Толщина модифицированного слоя на несколько порядков превышает толщину имплантированного слоя. Это аналогично случаю воздействия МПИ. Анализ образующейся дислокационной структуры свидетельствует о пластической деформации. Ее величина составляет не менее 10%. Такая деформация может быть обусловлена статическими напряжениями, вызываемыми тонким легированным слоем мишени и ударными волнами, образующимися каскадами смещений при внедрении ионов. Величина статических напряжений превышает предел текучести материала. Такие статические напряжения от тонкого легированного слоя вызовут пластическую деформацию в приповерхностном слое, толщина которого на несколько порядков больше толщины самого легированного слоя. Природа возникновения статических напряжений связывается с точечными дефектами, кластерами дефектов и дислокационных петель, выделениями в легированном слое.

Вклад в упрочнение будет вносить не только тонкий легированный слой, но и более глубокие слои, для которых характерна развитая дислокационная структура. Несмотря на быстрый износ легированного слоя, эффект повышения износостойкости сохраняется из-за этих модифицированных слоев. Формирование дислокационных субструктур характерно всем металлам и сплавам на их основе. В случае металлов с низким пределом текучести этот эффект проявляется на большую глубину. Толщина модифицированного слоя достигает до 100 мкм.

Оценка энерговкладов в упрочнение показывает, что при лазерном облучении и МИПИ они сравнимы. При ионной имплантации они на три порядка меньше. Однако толщина легированного слоя мала. При эксплуатации быстро истирается. Модифицированные глубинные слои при

ионной имплантации по свойствам уступают лазерной обработке и МИПИ. Для повышения износостойкости предпочтительнее метод воздействия МИПИ, так как его КПД на порядок выше, чем у лазерных источников.

Традиционные химико-термические методы модификации не решают задач, стоящих перед современным материаловедением. Они практически исчерпали свои возможности. Ионная имплантация, МИПИ и лазерная обработка поверхности представляются перспективными путями решения имеющихся проблем. Однако установленные закономерности показывают существенную зависимость свойств модифицированных слоев от очень многих параметров, многие из которых не являются управляемыми.

1.8 Комбинированные методы нанесения покрытий

В институте ядерного синтеза Российского научного центра «Курчатовский институт» разработано несколько установок комбинированного нанесения покрытий. Разработаны технологии и оборудования для модификации поверхности с помощью вакуумных ионно-лучевых и плазменных технологий, а именно методами:

- имплантации ионов твердых веществ;
- магнетронного распыления;
- электродугового испарения;
- осаждением покрытий из плазмы в сопровождении пучкавых высокоэнергетических ионов;
- ионной очистки, травления и полировки;
- разработка технологии и оборудования для получения нанопорошков и их соединений.

Создан ряд опытно-промышленных установок «Кремень», реализующей технологии, совмещающие плазменное нанесение покрытий с облучением (ассистированием) пучком высокоэнергетических ионов. Все установки содержат специально разработанный импульсно-дуговой имплантор модели СОКОЛ, который состоит из навесного модуля (весом ~50 кг), устанавливаемого на фланце рабочей камеры, и стойки электропитания и управления с габаритами 0,6x0,6x2 м, весом 400 кг. Имплантер оснащен устройством сопряжения с процессом плазменного нанесения покрытий, что позволяет ему устойчиво работать в условиях низкого вакуума $(1-5) \cdot 10^{-3}$ Торр. и высокой плотности заряженных частиц в плазме дугового испарителя или магнетронного распылителя. Имплантер позволяет получать ионы любых проводящих веществ (металлы, сплавы, карбиды, нитриды и т.д.). Создана серия имплантеров с характеристиками (таблица 1.3):

Таблица 1.3 – Характеристики имплантеров

Марка имплантера	Сокол-50/20	Сокол-50/30	Сокол-50/50	Сокол -30/100
Энергия ионов, кэВ	50	50	50	30
Ток ионов, средний, мА	20	30	50	100

Разработано три модификации данного типа установок, различающихся

видом источника плазмы, но содержащих одинаковый для всех имплантер, а именно:

а) «Кремень-ИД»

Установка построена на базе промышленной установки МИР-2У и содержит планарный магнетронный распылитель (мощностью 20 кВт) и модуль совмещенных технологий, состоящий из имплантера (энергия ионов до 50 кэВ, средний ток пучка 30 мА) и шести импульсно-дуговых испарителей (суммарной мощностью 10 кВт).

В качестве источника плазмы используется набор из 6 импульсно-дуговых испарителей (ИДИ), расположенных с возможностью генерации потока плазмы коаксиально ионному пучку. Данный тип установки позволяет наносить композитные покрытия сложного состава, в т.ч. содержащие сверхтвердые соединения металлов (карбиды, нитриды, бориды и др.), а также многослойные покрытия;

б) «Кремень-Д»

Установка, реализующая метод КИБ (конденсация с ионной бомбардировкой), совмещенный с облучением пучком высокоэнергетических ионов. Установка создана на базе промышленной установки ННВ-6.6-И1, за счет оснащения ее имплантером с энергией ионов до 50 кэВ, и средним током пучка 30 мА.

В качестве источника плазмы используются три стационарных электродуговых испарителя. Данный тип установки позволяет расширить область применения широко распространенного высокопроизводительного метода КИБ (конденсация с ионной бомбардировкой) за счет уменьшения температуры обработки с сохранением высокой адгезии;

в) «Кремень-ДС»

Установка «Кремень-ДС» аналогична установке «Кремень-Д» (рисунки 1.22-1.24), при этом один из испарителей оснащен сепаратором капельной фазы. Установки «Кремень-ИД», «Кремень-Д» и «Кремень-ДС» находят применение, в основном, в машиностроении и инструментальном производстве для упрочнения инструмента и деталей машин;

г) «Кремень-М»

В качестве источника плазмы используется магнетрон. Данный тип установки предназначен, главным образом, для получения высокоадгезивных плотных бескапельных покрытий с однородной структурой и мелким зерном. Это позволяет получать широкий класс пленок со специальными физическими свойствами. Установка находит применение, в основном, в электронной и электротехнической промышленности. Установки типа «Кремень» позволяют также осуществлять и традиционные ионно-плазменные технологии: имплантацию ионов твердых проводящих веществ и плазменное нанесение покрытий.



Рисунок 1.22 – Установка «Кремень-ИД». Зона обслуживания

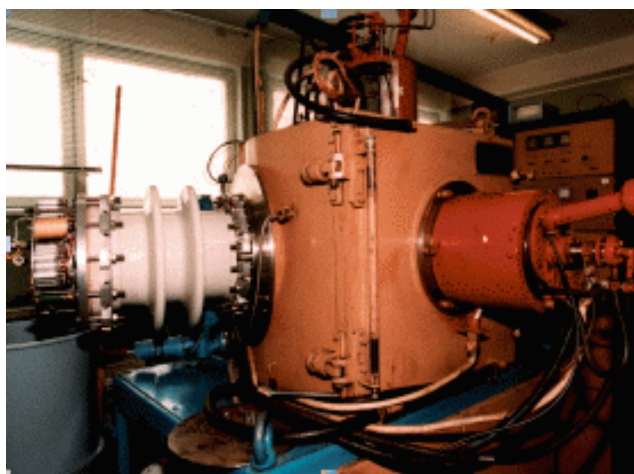
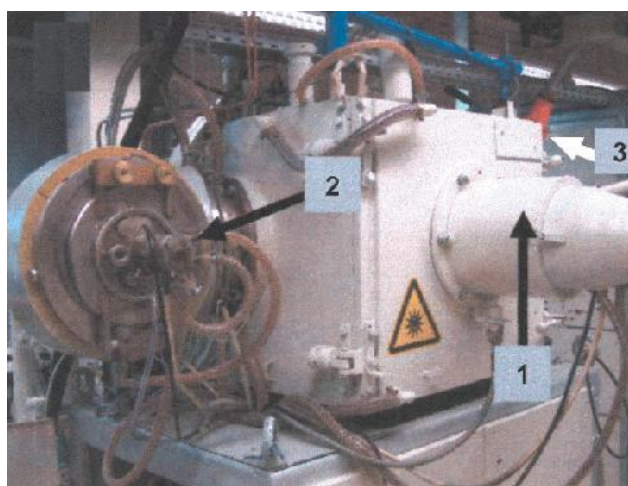


Рисунок 1.23 – Установка «Кремень-Д». Общий вид



1 и 2 – дуговые испарители; 3 – имплантер Сокол-50/50

Рисунок 1.24 – Общий вид установки «Кремень-ДС»

Создание промышленной установки магнетронного распыления

«Магнетрон», содержащей 3 планарных магнетрона (в т.ч. для распыления никеля и для получения оксидных и нитридных покрытий), источник ионной очистки подложек и нагреватель подложек и предназначенной для нанесения покрытий в микроэлектронике.

Освоено изготовление малых серий следующих вакуумных ионно-плазменных установок и комплектующих их электрофизических устройств:

- установок типа «Кремень» различных модификаций;
- установки типа «Магнетрон»;
- имплантера высокоэнергетических ионов твердых веществ;
- модуля совмещенных технологий, содержащего имплантер и 6 импульсно-дуговых испарителей»;
- модуля совмещенных технологий, содержащего имплантер и магнетрон;
- магнетронов различных конфигураций;
- источников ионной очистки;
- системы высоковольтного питания имплантера;
- источников электропитания магнетронов и источников ионной очистки.

Разработан ряд технологий:

- поверхностное упрочнение инструмента, включая медицинские штампы, прессформ, деталей машин методом ионной имплантации;
- нанесение износостойких, в том числе композиционных и многослойных покрытий на инструмент, штампы, прессформы, детали машин; покрытия содержат сверхтвердые соединения (карбиды, нитриды, бориды и др.) тугоплавких металлов и их смеси, в т.ч. $(\text{Ti-Al})\text{N}+\text{CrN}$; $\text{TiN}+\text{ZrN}+\text{CrN}$. Покрытия характеризуются высокой адгезией к подложке даже при умеренной температуре процесса; разработана технология синтеза многофункциональных композиционных малодефектных покрытий со слоями нанометрической толщины. Подобные структуры наиболее адаптированы к сопротивлению микроразрушению в условиях повышенных термомеханических напряжений и имеют лучшие показатели по сопротивляемости изнашиванию в указанных условиях;
- нанесение антифрикционных покрытий с высокой стабильностью триботехнических свойств на изделия точной механики и ракетно-космической техники;
- создание переходных слоев, обеспечивающих качественную сварку и пайку трудносоединяемых материалов (напр., металла с керамикой);
- нанесение износостойких защитно-декоративных покрытий, в том числе содержащих драгоценные металлы (покрытие «Твердое золото»).

1.9 Методы газотермического напыления покрытий

Газотермическое напыление (ГТН) покрытий позволяет повысить ресурс машин в 2-8 раз. Схема процесса с указанием интервала параметров представлена на рисунке 1.25.

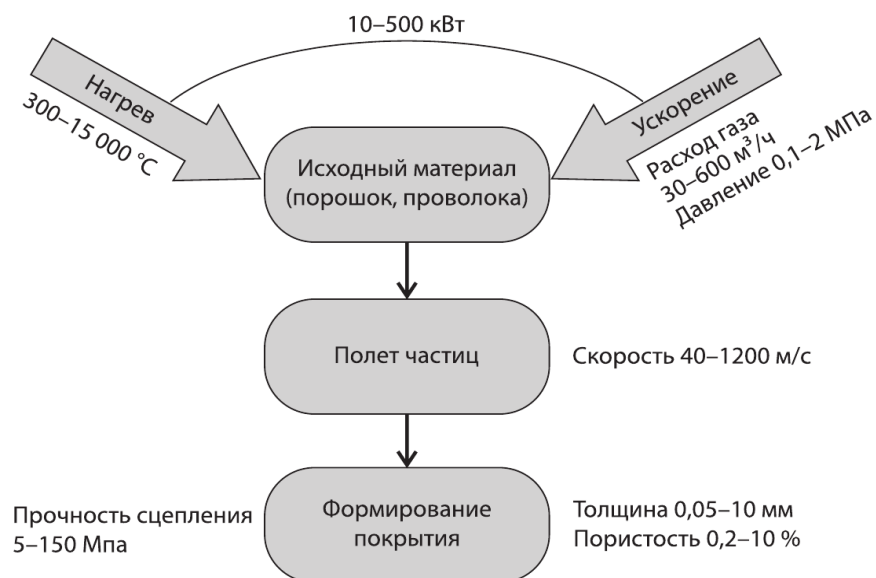


Рисунок 1.25 – Схема процесса ГТН

Общая схема устройства, реализующая процесс ГТН, представлена на рисунке 1.26. Отметим ряд особенностей:

- при движении по дистанции напыления частица находится в расплавленном или пластическом состоянии, активно взаимодействует с газами атмосферы;
- характеристики удара частицы о подложку определяют особенности формирования слоев;
- покрытие формируется путем наложения отдельных слоев.

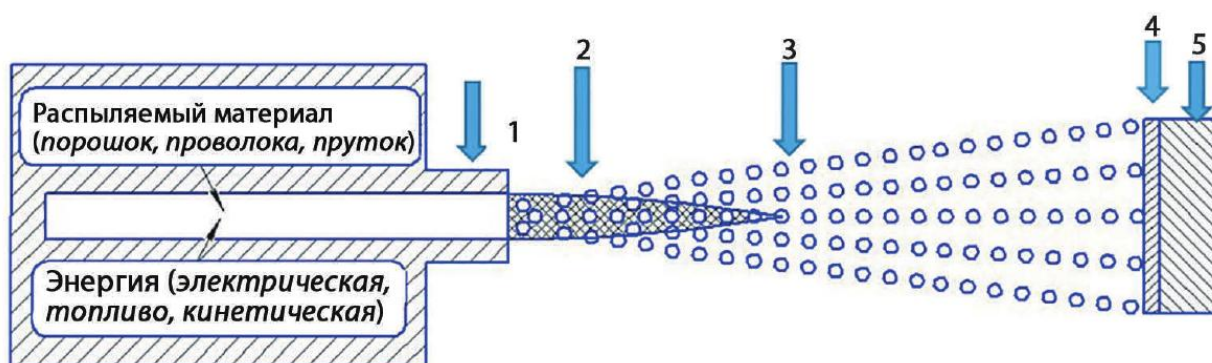


Рисунок 1.26 – Общая схема устройства ГТН

Частица при ударе растекается по поверхности, что сопровождается высокой скоростью охлаждения, в интервале (10^4 - 10^6) градусов в секунду, вследствие теплоотвода в основу. Вследствие этой особенности для процессов ГТН характерны малые тепловые деформации и во многих случаях отсутствие структурных изменений в детали. Кроме того, здесь

незначительны ограничения по составу наносимых материалов. Попадание последующих частиц приводит к росту толщины покрытия и формированию слоистой структуры (рисунок 1.27).

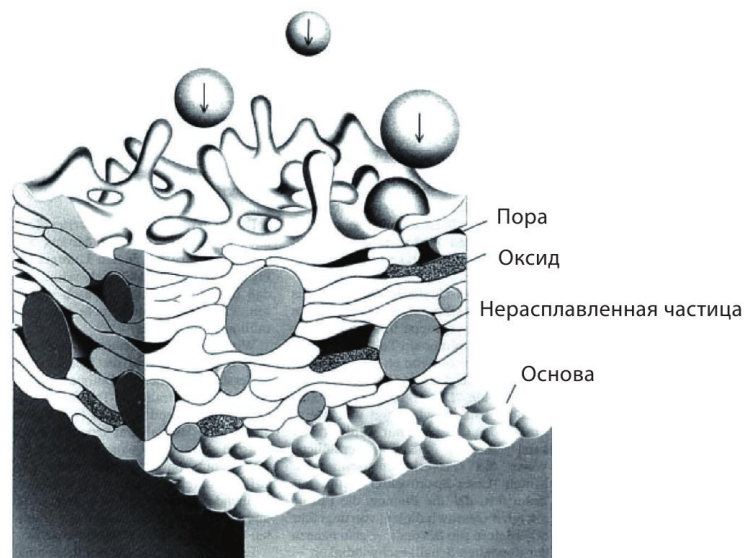


Рисунок 1.27 – Схема формирования напыленного покрытия

На свойства покрытий влияют многие факторы, связанные с характеристиками распыляющего устройства, исходного материала, параметров движения частиц по дистанции напыления и их взаимодействия с основой (рисунок 1.28).

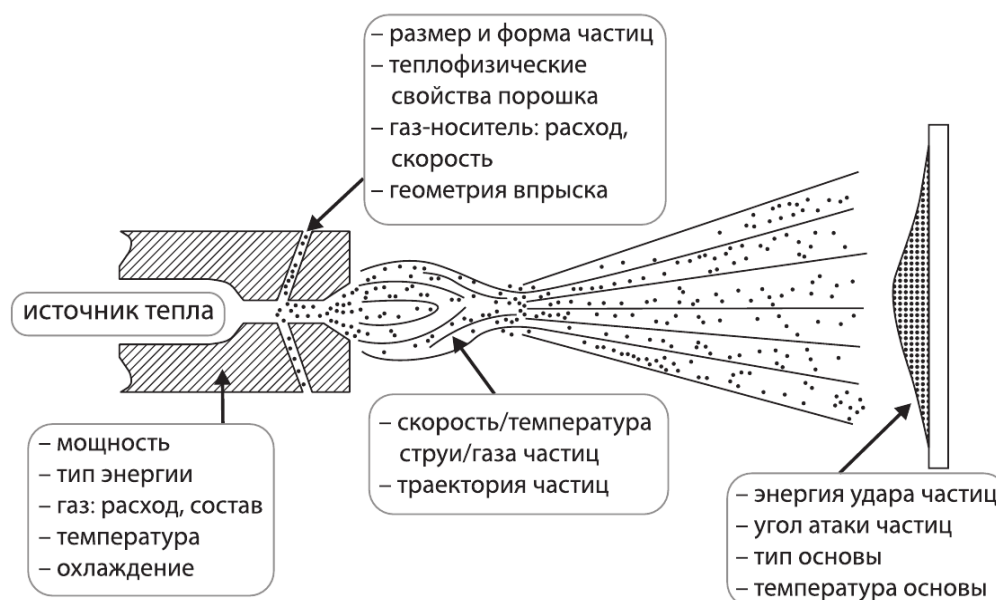


Рисунок 1.28 – Основные факторы, влияющие на свойства покрытий

1.10 Газопламенное напыление

Распыляемый материал в виде порошка, проволоки, шнура расплавляют в кислородно-ацетиленовом пламени и ускоряют с помощью газообразных продуктов сгорания (рисунок 1.29).

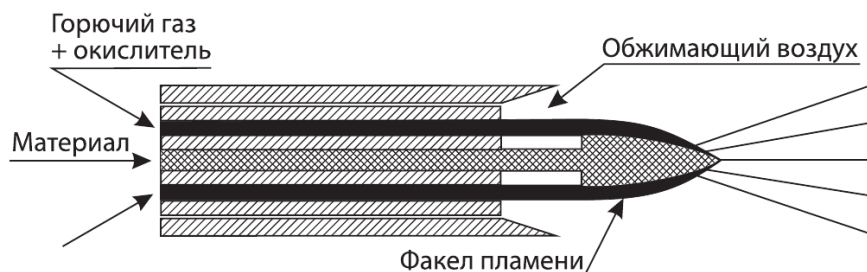


Рисунок 1.29 – Схема процесса газопламенного напыления

Эта схема с использованием порошка реализована в горелке (рисунок 1.30).

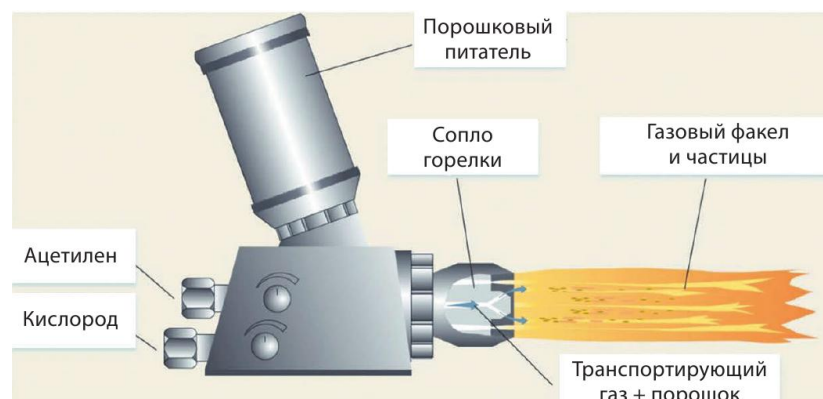


Рисунок 1.30 – Схема горелки для газопламенного порошкового напыления

Наиболее эффективно применение порошковых ГП-горелок для напыления легкоплавких материалов (Al, Zn) и самофлюсующихся материалов вида NiCrBSi с последующим оплавлением (рисунок 1.31).



Рисунок 1.31 – Газопламенное напыление, материал – порошок

1.11 Сверхзвуковое газопламенное напыление

По сравнению с обычным газопламенным напылением, термин «сверхзвуковое газопламенное напыление» используется, когда распыляющий газ достигает сверхзвуковых скоростей. При атмосферном давлении в среде эти условия могут быть признаны при наличии скачков уплотнения в газовой струе истечения. Как правило, в качестве исходного материала используется порошок. Его типичные размеры варьируются в диапазоне от 10 до 70 мкм. Меньшие диаметры выбирают для материалов с высокой температурой плавления или высокой плотностью (керамика или металлокерамика), а большие – преимущественно для металлических порошков, имеющих более низкую температуру плавления.

Пистолеты для сверхзвукового газопламенного напыления состоят из герметичной камеры сгорания, сопла Лавалья, которое переходит в канал истечения, секции инжекции частиц в распылитель и питатель для подачи порошка (рисунок 1.32).

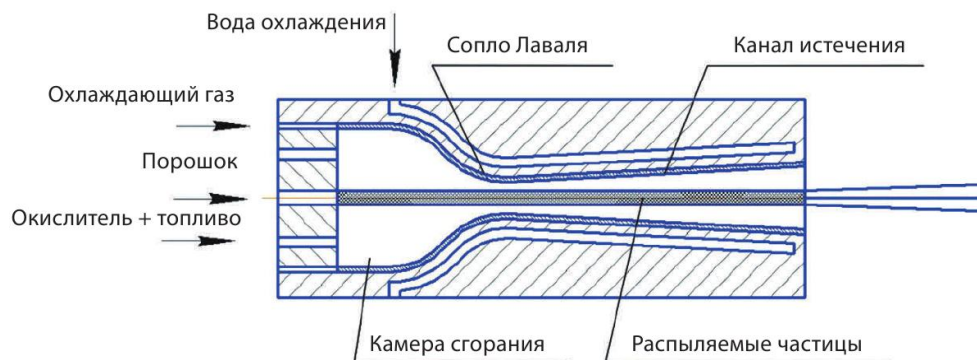


Рисунок 1.32 – Схема процесса сверхзвукового газопламенного напыления

В HVOF-установках 2-го поколения в качестве окислителя используют сжатый воздух (рисунок 1.33).

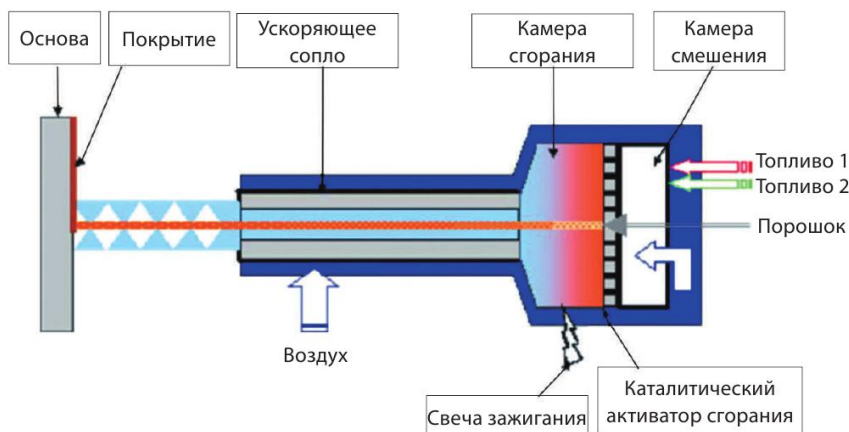


Рисунок 1.33 – Схема HVOF установки 2-го поколения

1.12 Детонационное напыление

При детонационном напылении смесь ацетилена, кислорода и порошка подается в камеру и взрывается при помощи искры. Ударная волна в сопловой трубе ускоряет распыляемые частицы. После каждого взрыва камеру сгорания и трубу продувают азотом (рисунок 1.34).

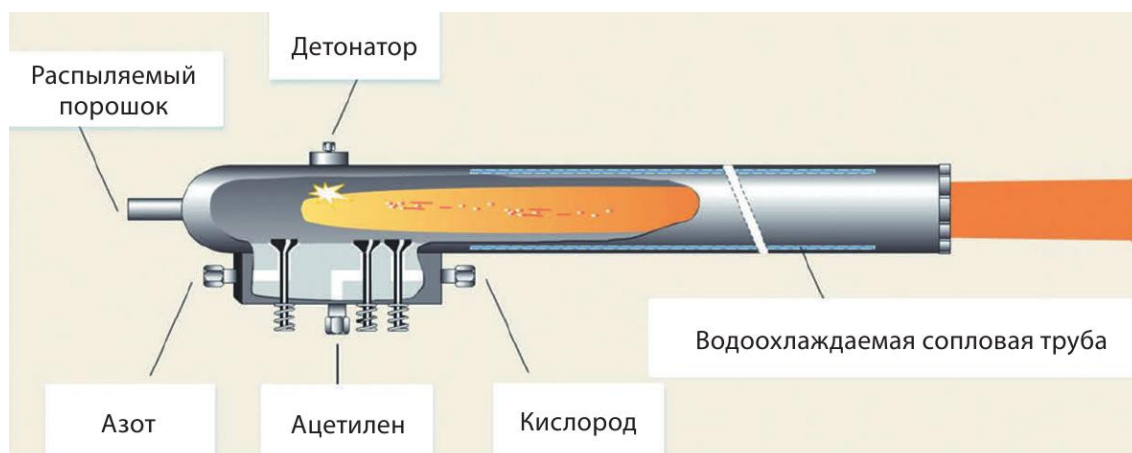


Рисунок 1.34 – Схема процесса детонационного напыления

В условиях детонации температура продуктов сгорания достигает 4000°C (при свободном горении температура сжигания кислородно-ацетиленовой смеси 3140°C). Это позволяет повысить давление в сопловой трубе и разогнать частицы до высоких скоростей. Детонационная пушка состоит из выпускной трубы (ствола водяным охлаждением около 1 м в длину) с камерой сгорания на одном конце (рисунок 1.35). Детонация происходит с частотой порядка 1 выстрел в секунду.

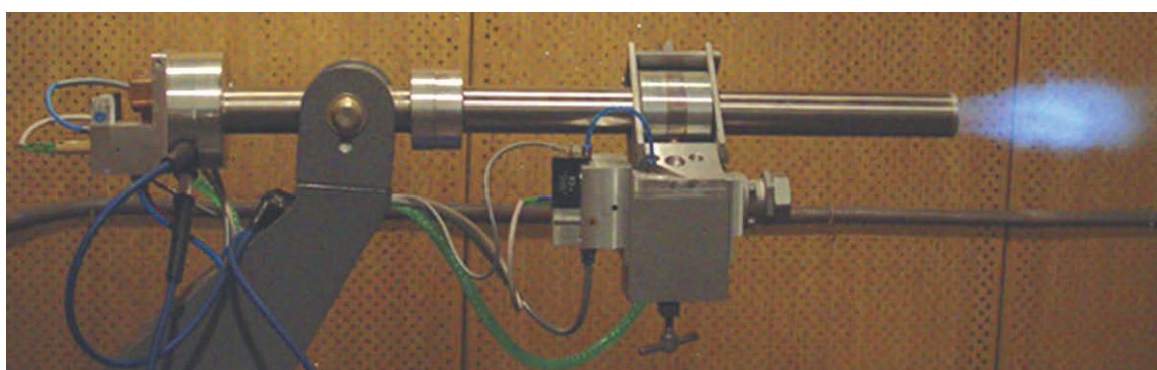


Рисунок 1.35 – Установка детонационного напыления

Детонационные покрытия имеют наивысшую адгезию и меньшую пористость среди ГТН-покрытий. Процесс очень успешен в напылении материалов, чувствительных к разложению при нагреве (керметы).

1.13 Плазменное напыление

В плазмотроне за счет принудительного сжатия дуги ее температура повышается до 15000 К. Поступающий при этом газ (аргон, водород, гелий, азот или их смеси) переходит в ионизированное состояние – плазму, при диссоциации газа на ионы и электроны выделяется энергия, которой достаточно для расплавления любого материала. По схеме «катод-анод» дуга зажигается между катодом и анодом-соплом (рисунок 1.36).

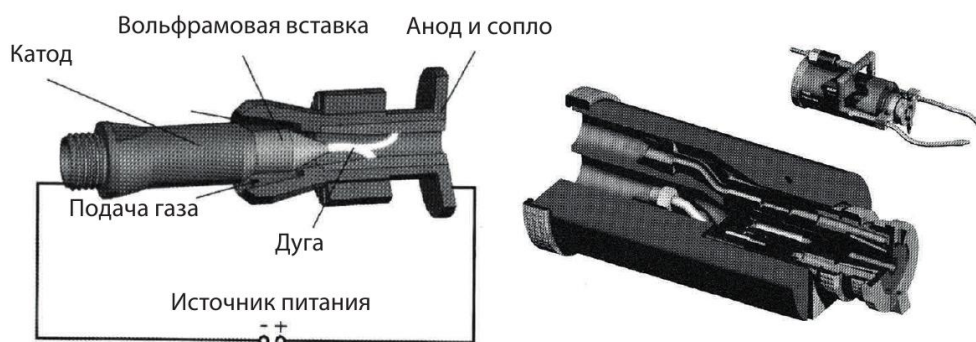


Рисунок 1.36 – Схема плазмотрона «катод - анод»

Поступающий газ диссоциирует, ионизируется в дуге и, соответственно, переходит в состояние плазмы. Основная зона рекомбинации расположена сразу после выхода из сопла, и в нее вдувается порошок. Типовая мощность плазмотрона 40-55 кВт. По этой схеме вся мощность поступает через одну дугу, что требует ее постоянного движения для предотвращения быстрого износа анода. Распределительное кольцо создает завихрение газового потока, которое вызывает хаотичное блуждание анодного пятна дуги. Для снижения указанной нестабильности и повышения производительности была разработана схема «3 катода-анод». По этой схеме три изолированных катода с отдельным питанием установлены по окружности от центрального анода (рисунок 1.37).

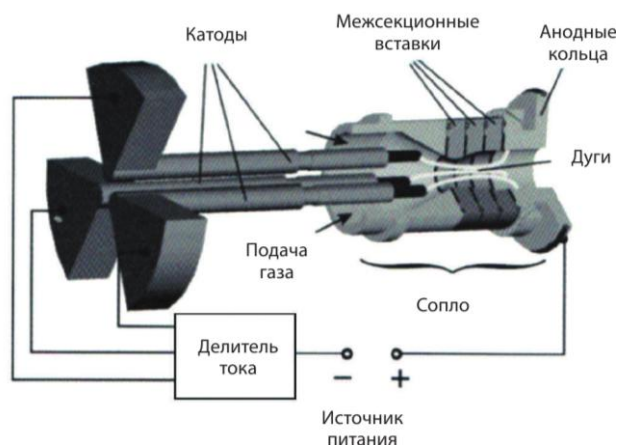


Рисунок 1.37 – Схема плазмотрона «три катода-анод»

1.14 Дуговая металлизация

При дуговой металлизации покрытие формируется из капель жидкого металла, движущихся в струе транспортирующего газа. Нагрев и плавление распыляемого материала происходит за счет тепла дуги, горящей между расходуемыми проволоками – электродами, из которых образуется распыляемый материал. Жидкий металл сдувается с торцов электродов, дробится под воздействием газодинамических и электромагнитных сил и в виде капель движется в направлении результирующей их действия (рисунок 1.38). Схема процесса обуславливает интенсивное выгорание из металла легирующих элементов и насыщение наносимого слоя газами из атмосферы.

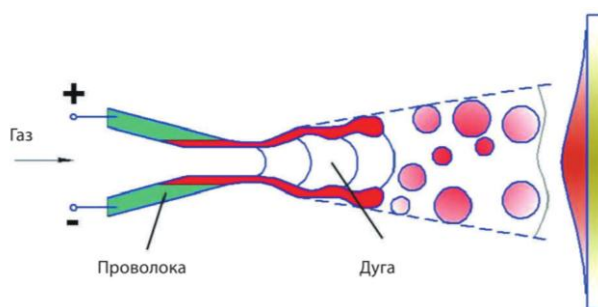
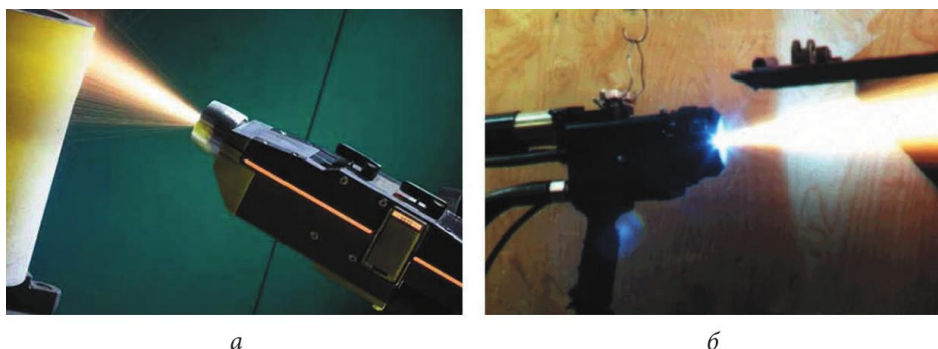


Рисунок 1.38 – Схема процесса дуговой металлизации

Это приводит к изменению химического состава, снижению концентрации легирующих элементов, избыточному содержанию оксидов в покрытии. Кроме того, у серийно выпускаемых отечественных аппаратов для металлизации широкий факел распыла струи, вследствие чего коэффициент использования материала не превышает 0,5-0,6, а плотность покрытия на периферии пятна распыла уменьшается. Все это приводит к снижению качества покрытия, что препятствует широкому использованию простого в эксплуатации и дешевого способа нанесения покрытий. На рисунке 1.39 представлены в работе базовые ДМ-аппараты, обеспечивающие наиболее высокие показатели получаемых покрытий.



а – распыление сжатым воздухом, пистолет ТАФА 8835, используется комбинированное сопло; б – распыление продуктами сгорания пропановоздушной смеси, пистолет АДМ-10

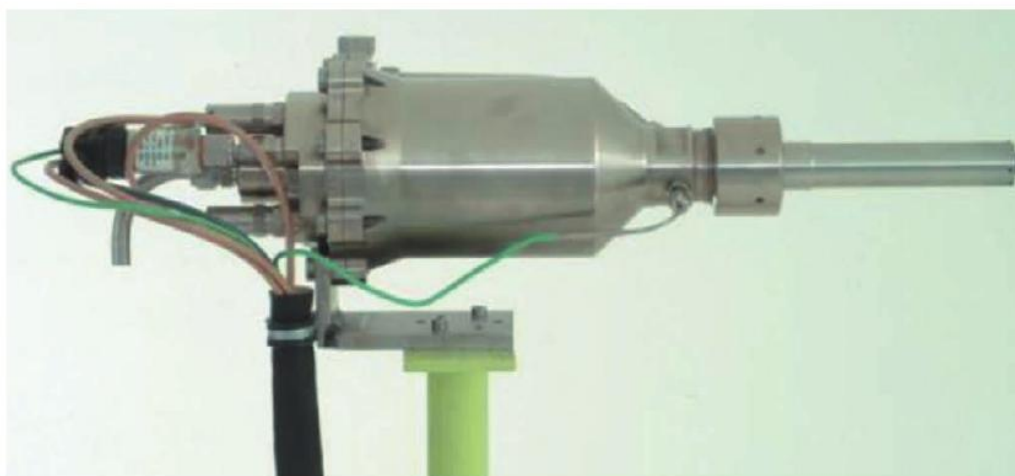
Рисунок 1.39 – Дуговая металлизация

1.15 Холодное газодинамическое напыление

В методе холодного газодинамического напыления (ХГН) в качестве источника энергии используют кинетическую энергию распыляемых частиц. Метод ХГН основан на эффекте закрепления твердых частиц, движущихся со сверхзвуковой скоростью, на поверхности при соударении с ней. Эрозия переходит в формирование покрытий после критической скорости частиц $V_{кр}=(300-500)$ м/с. Предварительный подогрев и повышение давления газа обеспечивают рост производительности. В зависимости от уровня этих параметров различают ХГН системы 1 поколения (подогрев газа – 200-300 К, давление газа – 1,6 Мпа, расход газа – 18 м³/ч, скорость частиц – (300-500) м/с) и 2 поколения, где значения температуры, давления газа, скорости частиц в 2-2,5 раза выше, а расход газа выше на порядок (рисунок 1.40).



а



б

Рисунок 1.40 – ХГН-установки: а – 1 поколения, б – 2 поколения

Рекомендуемая литература

- 1 Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. – Харьков: Изд-во ХНУ им. Карамзина, 2011. – 344 с.
- 2 Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.
- 3 Берлин Е., Двинин С., Сейдман Л. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. - М.: Техносфера, 2007. - 472 с.
- 4 Блинков И.В., Челноков В.С. Покрытия и поверхностное модифицирование материалов. Критерии выбора покрытий, их свойства: Учеб. пособие МИСиС. – М.: Учеба, 2003. – 76 с.
- 5 Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. Технологические процессы лазерной обработки. - М.: Изд-во МГТУ, 2006. - 664 с.
- 6 Евдокимов В.Д., Клименко Л.П., Евдокимова А.Н. Технология упрочнения машиностроительных материалов. – Одесса-Николаев: Изд-во НГГУ им. Петра Могилы, 2005. – 352 с.
- 7 Коробов Ю.С., Панов В.И., Разиков Н.М. Анализ свойств газотермических покрытий: в 2 ч. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016.
- 8 Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.А. Формирование многофункциональных плазменных покрытий на основе керамических материалов. – Минск: БНТУ, 2019. – 231 с.
- 9 Табаков В.П., Григорьев С.Н., Верещака А.С. Принципы формирования и технологии нанесения износостойких покрытий режущего инструмента. - Ульяновск: УлГТУ, 2012. – 196 с.
- 10 Табаков В.П., Верещака А.С., Григорьев С.Н. Функциональные параметры процесса резания режущим инструментом с износостойкими покрытиями. - Ульяновск: УлГТУ, 2012. – 172 с.
- 11 Табаков В.П., Сагитов Д.И. Технологические методы нанесения износостойких покрытий режущего инструмента. – Ульяновск: УлГТУ, 2014. – 90 с.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

2.1 Оптические методы исследования

Исследования покрытий начинается со световой микроскопии при увеличении объекта в 1500-2000 раз, что позволяет изучать структуры с размером менее 0,2 мкм. Микроструктура покрытий обычно исследуется с помощью металлографического микроскопа. На рисунке 2.1,а показан микроскоп МИМ-7, а на рисунке 2.1,б микроизображения различных образцов углеродистой стали.

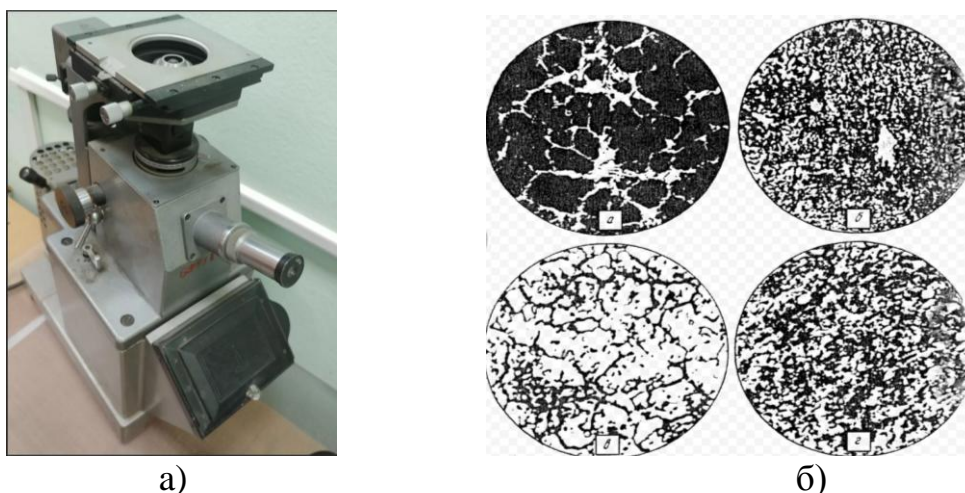


Рисунок 2.1 – Микроскоп МИМ-7 (а), микрофото стали (б)

Микроскоп МИМ-7 является самым распространенным микроскопом в лабораторных исследованиях. Он использует свет, который отражается от металлической зеркальной поверхности покрытия или шлифа стали.

Микроскоп МИМ-7 и его качество зависит от параметров:

- разрешающая способность МИМ-7;
- увеличение МИМ-7;
- изображение и качество покрытия или шлифа.

Микроскоп МИМ-7 содержит следующие части:

- оптическую систему, которая содержит объектив и окуляр. Она предназначена, чтобы получить требуемое увеличение;
- механическую систему, которая необходима для движения частей и узлов микроскопа;
- осветительную систему, которая необходима для освещения покрытия или шлифа;
- аппаратура для получения микроизображений.

Разрешающая способность МИМ-7 определяется наименьшим расстоянием между двумя точками, которые различимы отдельно. Разрешающую способность МИМ-7 можно увеличить путем увеличения апертуры объектива или уменьшая длину волны светового излучения.

Чтобы повысить контраст микроизображения необходимо устранить

вредное рассеяние светового излучения. Этот эффект достигим путем правильной установки осветителя микроскопа МИМ-7. В том случае, когда исследуются покрытие или металлографический шлиф, имеющие рельефную структуру, то лучше всего использовать косое освещение.

Увеличение микроизображения покрытия или металлографического шлифа создается объективом $F_{об}$ и окуляром $F_{ок}$ (рисунок 2.2).

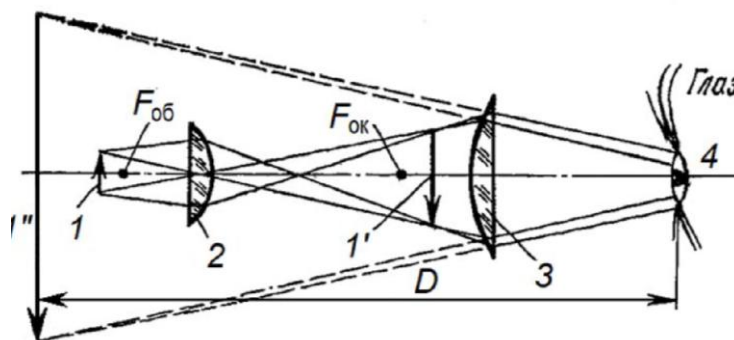


Рисунок 2.2 – Принцип действия микроскопа МИМ-7

Искажение микроизображения покрытия или металлографического шлифа может быть вызвано aberrацией системы оптики, которая подразделяется на сферическую и хроматическую aberrацию.

Микроскоп МИМ-7 содержит механическую систему в виде поворотного столика (рисунок 2.1,а), который может двигать исследуемый объект в горизонтальной и вертикальной плоскостях.

Система освещения микроскопа МИМ-7 содержит в себе источник света, в виде лампы накаливания с низким вольтажом, линзы, светофильтры и диафрагмы. Первая диафрагма носит название апертурой и ограничивает пучок светового излучения, который проходит в микроскоп. Вторая диафрагма носит название полевой и убирает рассеянный свет. Помимо этого, она позволяет выделить нужную часть покрытия или металлографического шлифа.

Чтобы отрегулировать интенсивность освещения микроскопа МИМ-7 используют светофильтры. Для снижения интенсивность освещения применяют нейтральные светофильтры. Для увеличения контрастности используют цветные светофильтры. Когда хотят наблюдать покрытие или металлографический шлиф визуально, то применяют желто-зеленый светофильтр, наиболее восприимчивый к нашему глазу.

В исследовании микроструктуры покрытий образцов нами, помимо микроскопа МИМ-7, использовался металлографический микроскоп «Эпиквант» (рисунок 2.3,а). Данный прибор работает по принципу линейного анализатора и предназначен для структурно-аналитических исследований твердых, гетерогенных веществ, у которых физические и технологические свойства зависят от геометрической микроструктуры и структурные составляющие которых имеют различный коэффициент отражения (рисунок 2.3,б).

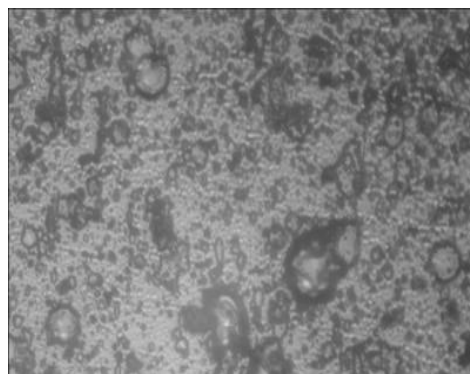


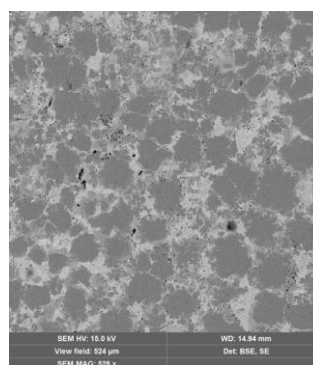
Рисунок 2.3 – Микроскоп «Эпиквант» (а), снимки покрытия (x1000) (б)

2.2 Электронно-микроскопическое исследование

Растровые электронные микроскопы JEOL JSM-5910 (Рисунок 2.4а) и Tescan Vega LSU предназначены для: исследования структуры поверхности материалов в диапазоне увеличений 12х-50000х, получения объёмного изображения, определения размеров частиц; определения причин разрушения материалов; прогнозирования прочностных и эксплуатационных характеристик различных материалов. Для каждого образца было сделано по 4 снимка с 4 точек поверхности при увеличениях: 245 крат, 1060 крат, 4500 крат и 14600 крат (рисунок 2.4,б).



а)



б)

Рисунок 2.4 – Микроскоп JEOL JSM-5910 (а) и снимки покрытий (б)

Изображения поверхностей и их структуры были получены на СЭМ Tescan Vega LSU с помощью SE и BSE детекторов. SE детектор регистрирует вторичные электроны, и позволяет получать изображения с топографическим контрастом. BSE детектор предназначен для регистрации отраженных электронов и получения изображения с информацией о вариациях состава на основе контраста по среднему атомному номеру. Энергодисперсионный анализ с помощью электронно-зондового микроанализатора JXA-8200 заключается в определении энергетического порога при ионизации атомов на поверхности твердого тела высокоэнергетичными электронами, определяемого по появлению характеристического рентгеновского

излучения. Поскольку падающие электроны могут ионизовать соответствующие уровни после потери значительного количества энергии, вследствие чего глубина выхода испускаемых рентгеновских лучей велика, этот метод, по существу, является объемным методом и позволяет проводить анализ образцов на глубине около 1-10 мкм от поверхности. Излучение регистрируется с помощью электронно-зондового микроанализатора JXA-8200, встроенного в микроскоп с детектором частиц EX54133MUK.

Значение энергии электронов зонда выбирается для всех химических элементов, содержащихся в сложном катоде.

Таблица 2.1 – Технические характеристики электронно-зондового микроанализатора JXA-8200

Характеристика	Значение
Разрешение во вторичных электронах	6 нм при 30кV на рабочем расстоянии 11мм
Электронная пушка	С вольфрамовым катодом или гексаборидом лантана
Увеличение (для изображения в режиме сканирования)	от x40 до x300 000 (на рабочем расстоянии 11мм)
Ускоряющее напряжение	от 0,2 до 30 кВ (с шагом 100 В)
Ток пучка	от 1×10^{-12} до 5×10^{-5} А
Стабильность тока пучка	$\pm 0,05\%$ в час, $\pm 0,3\%$ за 12 часов
Диапазон анализируемых элементов	от 5В до 92U (от 4Ве до 92U - опция)
Диапазон длин волн	от 0,087 до 9,3 нм
Максимальный размер образца	100 мм × 10 мм × 50 мм (высота)
Анализируемая область	90 мм × 90 мм
Число волновых спектрометров	Возможна установка от 1 до 5 спектрометров, и дополнительно один ЭДС

2.3 Рентгенофлуоресцентная электронная спектроскопия

Рентгенофлуоресцентная электронная спектроскопия (РФЭС) проводилась на электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN. Определялись элементный состав (рисунок 2.5, а) и неравномерность элементного состава (рисунок 2.5, б).

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 необходимо выдержать 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.

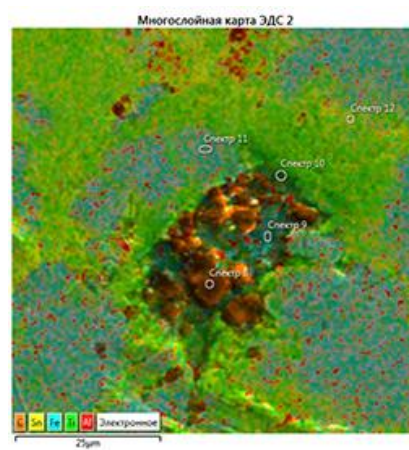
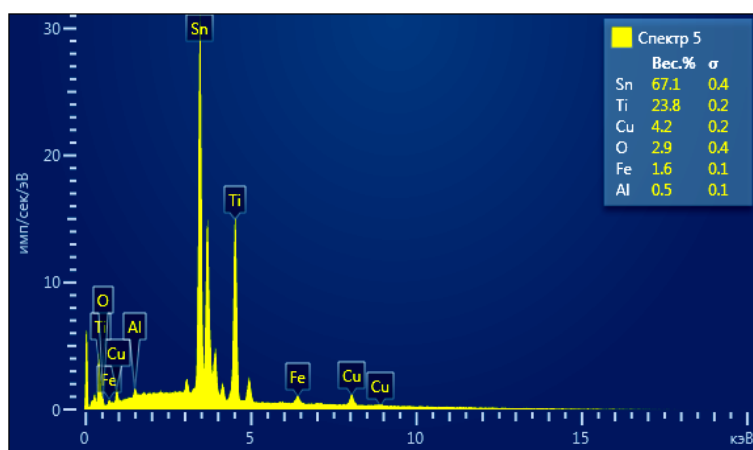


Рисунок 2.5 – Элементный состав (а) и неравномерность элементного состава (б)

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, продолжительность 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.

Из энергодисперсионных спектров найдены энергии квантов контрольных линий, вычисленные по закону Мозли и полностью совпадающие с табличными. Известно, что закон Мозли устанавливает связь между атомным номером элемента и энергией характеристического рентгеновского излучения. Для вычисления энергии квантов контрольных линий наблюдаемые из полученных рентгеновских энергодисперсионных спектров использовали закон Мозли с учетом энергии спин-орбитальной связи, релятивистской поправки и Лэмбовского сдвига. Появление характеристического рентгеновского энергодисперсионного спектра исследуемых образцов можно объяснить на основании квантовомеханических представлений о строении атома следующим образом.

Энергия связи внутренних электронов в атоме настолько велика, что если такой электрон переходит во внешнюю незаполненную оболочку или

вообще удаляется из атома, то возбужденный атом или ион оказывается неустойчивым по отношению к ионизации, сопровождающейся перестройкой электронной оболочки и образованием устойчивого иона. Атом вернется в невозбужденное состояние путем самопроизвольного заполнения вакансии электроном с внешнего уровня. Избыток энергии выделяется в виде кванта рентгеновского излучения с энергией, равной разности энергии электрона на внешнем и вакантном уровнях и определяется по формуле:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(n_1, \ell_1, j_1) - \varepsilon(n_0, \ell_0, j_0), \quad (2.1)$$

где индекс 1 относится к конечному, а 0 – к исходному состоянию электрона; n – главное квантовое число; l – орбитальное квантовое число; j – квантовое число полного углового момента, зависящее от спина $s = \pm 1/2$ и орбитального углового момента $j = l + s$.

В соответствии с правилами отбора возможны только такие переходы, при которых квантовые числа изменяются определенным образом. Например, для наиболее интенсивных линий спектра (дипольные переходы) $|\Delta l| = 1$; $|\Delta j| = 0$ или 1 ; $\Delta n \neq 0$. Избыток энергии $\Delta\varepsilon$ определяет частоту испущенного атомом фотона, соответствующую одной из линий характеристического излучения. Заряженная частица, например, первичный электрон, падающий на образец, должен обладать достаточной энергией для того, чтобы выбить электроны, находящиеся в состоянии с квантовыми числами n, l, j , удовлетворяющей условию:

$$eV \geq \varepsilon(n, \ell, j), \quad (2.2)$$

где V – ускоряющий потенциал электрона, e ; $\varepsilon(n, l, j)$ – энергия связи электрона уровня с ядром:

$$\varepsilon(n, \ell, j) = Rhc \frac{M_z}{M_z + m_0} \left[\frac{(z - \sigma_1)^2}{n^2} - \frac{\alpha^2 (z - \sigma_2)^4}{n^4} \times \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right], \quad (2.3)$$

где R – постоянная Ридберга; h – постоянная Планка; M_z, m_0 – массы ядра и электрона; σ_1, σ_2 – постоянные полного и внутреннего экранирования электронов соответственно; $\alpha^2 = -5,33 \cdot 10^{-5}$ – безразмерная постоянная; z – атомный номер элемента; c – скорость света.

Таким образом, на основе приведенной выше формулы (2.3), с учетом выше указанных поправок можно получить выражение закона Мозли, которое использовались для вычисления энергии квантов характеристического спектра:

$$\Delta\varepsilon = Rhc \left[\frac{(z - \sigma_1)^2}{n_0^2} - \frac{(z - \sigma_2)^2}{n_1^2} \right]. \quad (2.4)$$

Применяемые данные для вычисления известны из теории атомных спектров. Вычисленные значения $\Delta\varepsilon$ каждого элемента соответствуют пикам энергодисперсионных спектров. Для линий M_α начальное атомное состояние определяются квантовыми числами $n_0=3, l=2, j=5/2$; конечное состояние $n_1=4, l=3, j=7/2$. Для линий K_α $n_0=1, l=0, j=1/2$; $n_1=2, l=1, j=3/2$. Для линий L_α $n_0=2, l=1, j=3/2$; $n_1=3, l=1, j=5/2$. Атомное состояние с орбитальным квантовым числом $l=0$ является s-состоянием; $l=1$, p-состоянием; $l=2$, d-состоянием; $l=3$, f-состоянием. Путем математической обработки энергодисперсионных спектров по специальной программе PHI-RHO-Z были определены концентрации элементов. Концентрации элементов определены использованием аналитических сигналов Al K_α , Si K_α , Cr K_α , Mn K_α , Fe K_α , Cu K_α имеющие максимальные интенсивности. При определении значения массовых (G, %) концентраций элементов по PHI-RHO-Z были применены метод Venca и Albee.

2.4 Рентгенодифракционные методы исследования

Методы дифракции основаны на отражении волн от атомных плоскостей в решетке кристалла при равенстве углов падения и отражения. К наиболее распространенному методу дифракции относится рентгеновское излучение (рисунок 2.6).

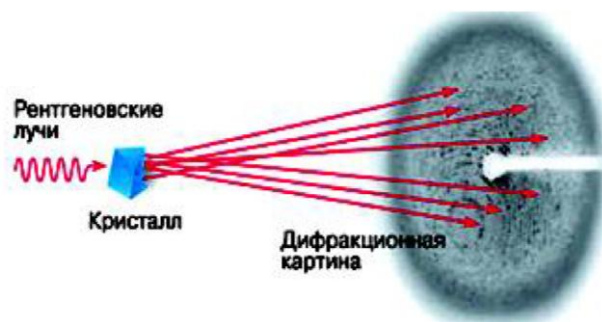


Рисунок 2.6 – Возникновение дифракционной картины от рассеяния рентгеновского излучения

В результате рассеяния рентгеновских лучей возникает такая дифракционная картина, изображенная на рисунке 2.7.

Если рассмотреть отражение рентгеновских лучей от кристаллографических плоскостей h, k, l , то нетрудно получить формулу Брэгга-Вульфа:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl},$$

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta_{hkl}. \quad (2.5)$$

где d_{hkl} – определяется симметрией и размерами элементарной ячейки покрытия или кристалла; θ_{hkl} – угол между падающим и отраженным рентгеновскими лучами, дающими дифракционный спектр (рисунок 2.8).

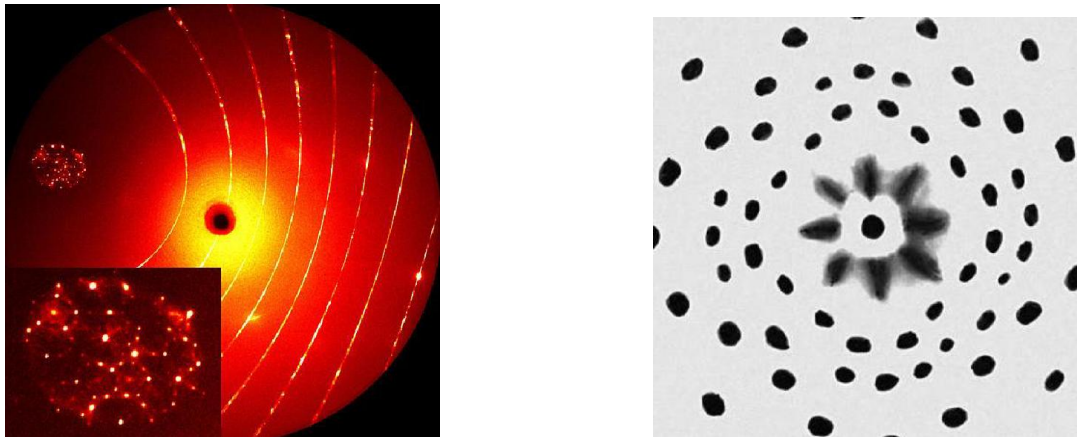


Рисунок 2.7 – Дифрактограммы рентгеновского излучения

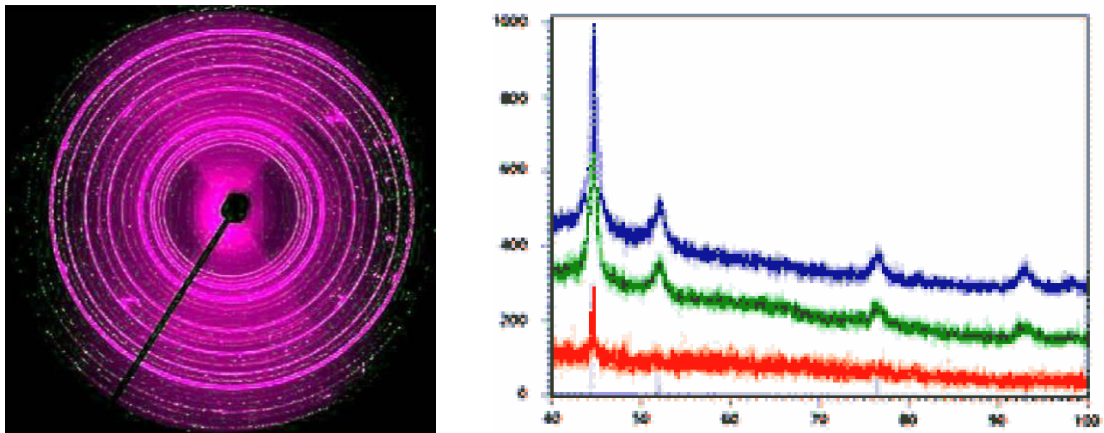
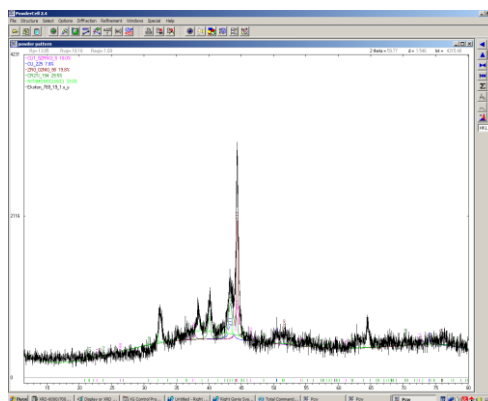


Рисунок 2.8 – Спектр дифракции

На рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Рисунок 2.9а) исследовался фазовый состав и параметры структуры нанесенного ионноплазменного покрытия (рисунок 2.9, б).



а)



б)

Рисунок 2.9 – Дифрактометр XRD-6000 (а) и участок дифрактограммы (б)

Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

2.5 Толщина наноструктурных покрытий

В основе прибора автоматизированного измерения размера и износа покрытия, в основном металлической основы, применяется метод отпечатка стального твердосплавного шарика в виде сферы в покрытие, причем измерение размера и износа покрытия осуществляется в пределах от 0,1 до 50 микрон. Этот метод измерения размера и износа покрытия применяется для покрытий, нанесенных ионно-плазменным распылением сложных катодов, либо химическим осаждением химических элементов, либо осаждением металла электролитическим путем, либо лазерным испарением металлического вещества, либо осаждением металлического порошка с помощью ультразвука или электронно-лучевой наплавки, либо другим приемлемым способом. Испытывать прибор можно меняя поле скоростей при скольжении, а также поле нагрузок. При этом автоматически измеряется износ и его скорость износа, а также интенсивность количественного износа и результатом является определение такой важной характеристики как износостойкость покрытий. Трение покрытий может быть заведомо различным, но контролируемым. Прибор предназначен для работы в составе любой сертифицированной ПК типа IBM PC со следующими характеристиками:

- процессор типа PentiumIV и выше;
- объем оперативной памяти не менее 1 Гбайт;
- тип монитора VGA, SVGA;
- операционная система Windows7/8/10.

Прибор автоматизированного определения толщины и износостойкости покрытия конструктивно выполнен в виде отдельного устройства в корпусе с

собственным питанием и соединяющийся с ПК посредством кабеля USB. Внешний вид представлен на рисунке 2.10 и рисунке 2.11. На лицевой панели прибора рисунка 2.10 расположена панель управления прибором:

- «Тахометр» – показывает выбранные обороты двигателя;
- «Сеть» – Кнопка включения прибора;
- «Таймер» – сняв крышку с помощью кнопок на панели таймера можно выставить необходимое время для вращения шарика;
- «Обороты» – вращая ручку потенциометра можно выставить необходимые обороты, но только после запуска двигателя;
- «РЕВ/СТОП/ХОД» – переключением данного тумблера осуществляется включение вращения двигателя в необходимом направлении на выбранное время или остановка;
- «АВТ/РС» – режим работы прибора, АВТ – автономный (без подключения к ПК) и РС – управление прибором через ПК.



Рисунок 2.10 – Внешний вид прибора автоматизированного определения толщины и износостойкости покрытия

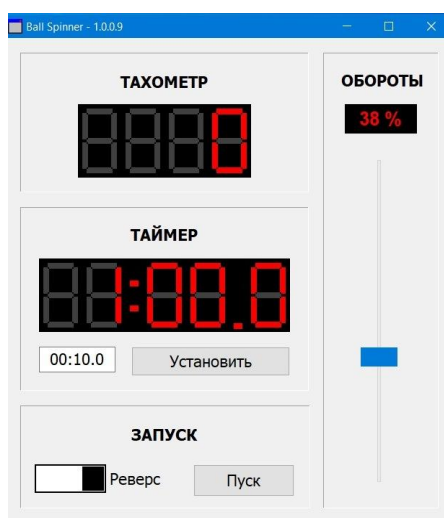
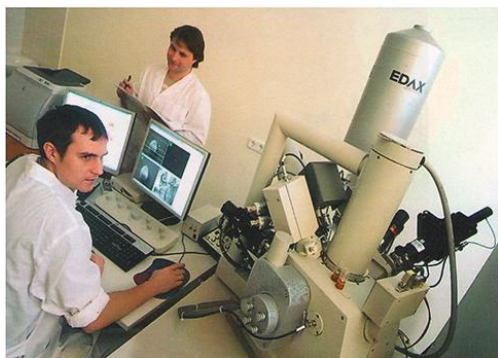


Рисунок 2.11 – Панель программы управления прибором

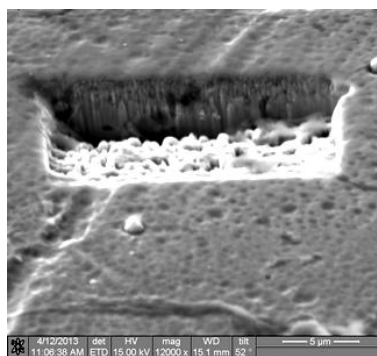
В данном приборе для проведения испытаний используется стальной шар (сталь марки ШХ15) весом 262 гр, диаметром 40 мм, который вращается с постоянной скоростью, выставленной на ШИМ регуляторе оборотов двигателя. Несколько ниже центра тяжести вращающегося шара располагается закрепленный на штативе исследуемый образец, которого касается вращающийся шар. Испытывать прибор можно меняя поле скоростей при скольжении, а также поле нагрузок. При этом автоматически измеряется износ и его скорость износа, а также интенсивность количественного износа и результатом является определение такой важной характеристики как износостойкость покрытий. При запуске программы на мониторе появляется картинка окна управляющей программы в виде элементов пользовательского интерфейса. Внешний вид программы приведен на рисунке 2.11.

Управление программой очень простое, устанавливаются необходимые обороты двигателя (можно выбрать от 100 об/мин до 2800 об/мин), выставляется таймер на необходимое время, выбирается вращение вперед или реверс и нажимается кнопка «Пуск». По истечении установленного времени прибор сам прекратит вращать шарик.

Определение толщины покрытия мы также проводили, используя систему Quanta 200 3D, которая совмещает в себе сканирующий электронный микроскоп с термоэмиссионным катодом (рисунок 2.12,а), сфокусированный ионный пучок, позволяющий прецизионно наносить и удалять материалы, определяя толщину покрытия (рисунок 2.12, б).



а)

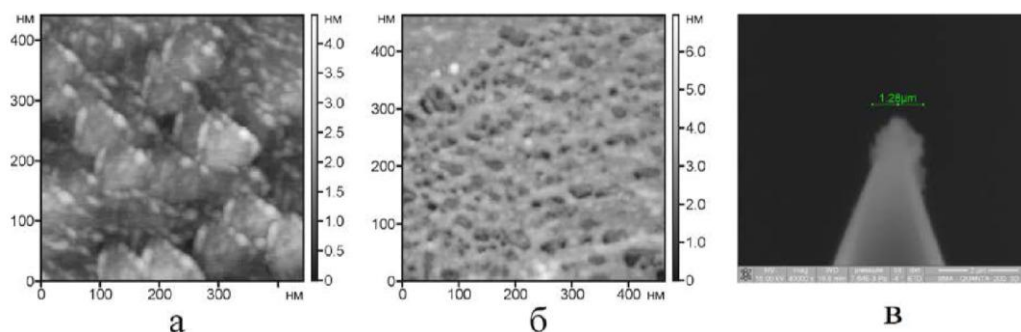


б)

Рисунок 2.12 – Система Quanta 200 3D (а) и толщина покрытия (б)

2.6 Атомно-силовая микроскопия

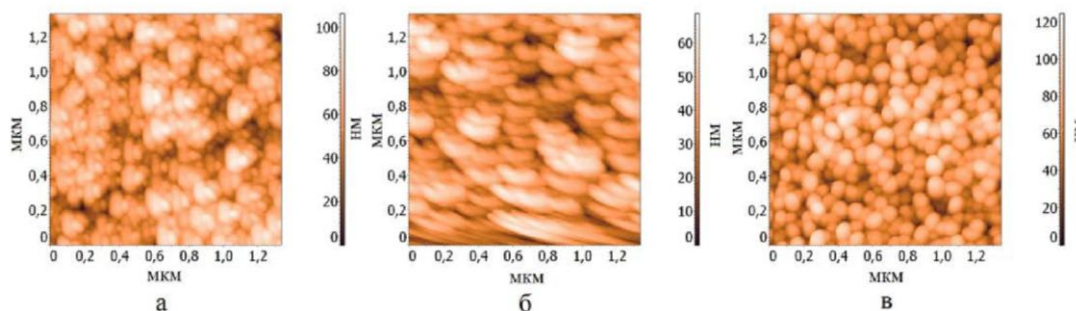
В последние годы к атомно-силовой микроскопии (АСМ) обращаются очень часто в связи с полным исследованием морфологии и поверхностных свойств покрытий, металлических и прочих пленок, а также при синтезе новых материалов, включая биоматериалы и живые существа. Артефакты зонда связаны с его геометрией и показаны на рисунке 2.13.



а – загрязненным в процессе сканирования острием, б – нормальным острием, в – изображение загрязненного острия в РЭМ

Рисунок 2.13 – Топографические изображения поверхности ЛБ-пленки полиимида, полученные в прерывисто-контактном режиме

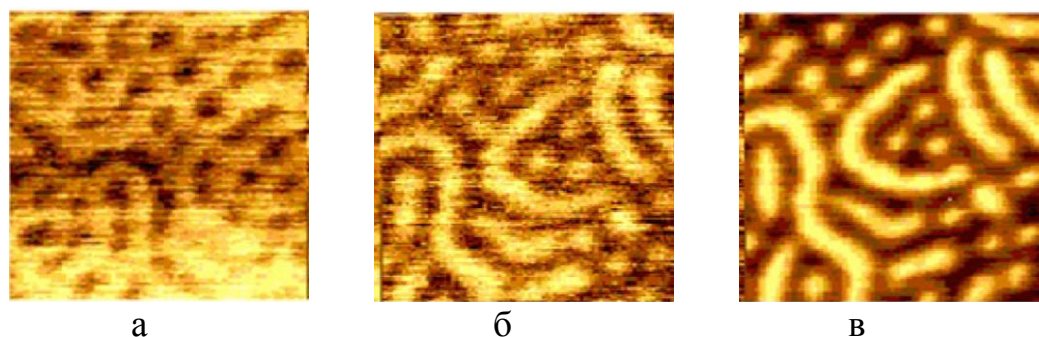
Искажения различной природы могут накладываться. На рисунке 2.14 приведен пример появления искажений, вызванных несовершенством зонда.



а – искаженное из-за повреждения острия, б – искаженное из-за повреждения острия и крипа сканера, в – качественное изображение. Прерывисто-контактный режим

Рисунок 2.14 – Топографические изображения поверхности пленки ZnO

Наличие человеческого фактора естественно приводит к ошибкам при установке параметров режимов работы АСМ (рисунок 2.15).



а, б – измерения в области нестабильности, в – области притяжения прерывисто-контактного режима

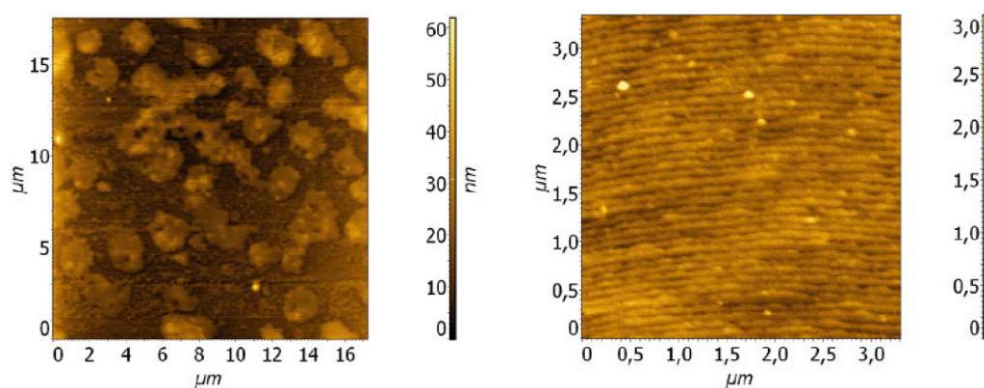
Рисунок 2.15 – Изменение контраста топографического изображения пленок полистирена при выборе различных параметрах set point

Источником ошибок иногда становится само состояние поверхности образцов, которая может быть загрязненной (рисунок 2.16).

На рисунке 2.17 представлено топографическое изображение ЛБ-пленки жирных кислот и их солей, окрашенное характерными всплесками, видимыми как белые штрихи.

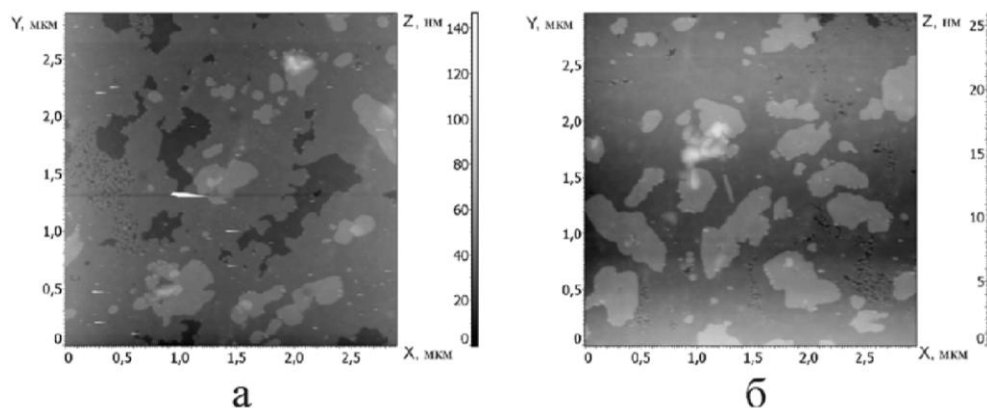
Обеспечение и поддержание чистоты воздушной атмосферы является залогом проведения чистых экспериментов (рисунок 2.18).

Проведенные нами исследование морфологии (рисунок 2.19, б) поверхности пленок, полученных методом ионно-плазменного и магнетронного напыления в вакууме, проводились на АСМ JSPM-5400 производства компании JEOL (рисунок 2.19, а). При этом мы учитывали артефакты, перечисленные нами выше.



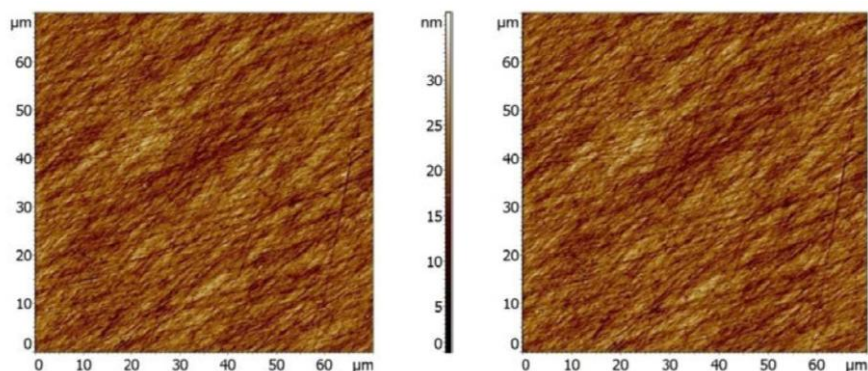
а – до и б – после очистки. Прерывисто-контактный режим

Рисунок 2.16 – Топографическое изображение поверхности роста кристалла бериллия



а – первоначальное изображение с артефактами в виде шумовых всплесков сигнала, б – изображение без артефактов

Рисунок 2.17 – Топографическое изображение поверхности ЛБ-пленок жирных кислот и их производных (стеарат гадолиния)

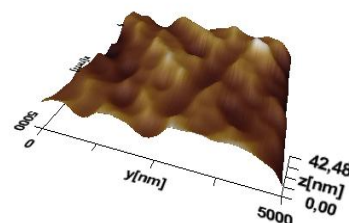


а – до и б – после выдержки в чистом боксе в течение 5 дней

Рисунок 2.18 – Топографические изображения поверхности одного и того же участка полированной подложки ситалла



а)

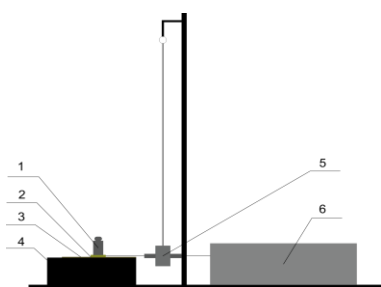


б)

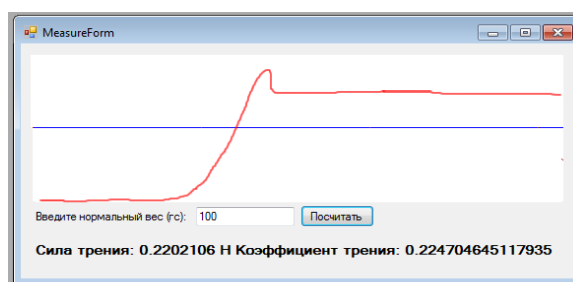
Рисунок 2.19 – АСМ JSPM–5400 (а) и 3D – поверхность покрытия (б)

2.7 Трибологические свойства, износостойкость и микротвердость покрытий

Общая схема установки для определения коэффициентов трения представлена на рисунке 2.20,а, а внешний вид графического представления результатов исследования с помощью системы показан на рисунке 2.20, б.



а)



б)

1 – известный прижимной вес, 2 – образец, 3 – поверхность скольжения, 4 – измерительный стол, 5 – датчик силы, 6 – блок электроники и привод

Рисунок 2.20 – Общая схема установки (а) и вид графического представления результатов исследования (б)

Информационно-измерительная система для трибологических исследований состоит из двух основных компонентов: экспериментальной установки и программного обеспечения верхнего информационного уровня. Устройство для определения коэффициентов трения состоит из следующих основных модулей: блока питания, датчика усилия и аналого-цифрового преобразователя, двигателя и схемы управления им, датчика тока двигателя, датчика угловой скорости, основного контроллера и интерфейса связи с программным обеспечением верхнего информационного уровня.

Основной принцип работы установки для определения коэффициентов трения покоя и скольжения заключается в измерении силы трения покоя и скольжения небольшого исследуемого образца материала, при перемещении его по поверхности подложки из другого материала с известным коэффициентом трения. Полученные мгновенные значения силы трения передаются программному обеспечению верхнего информационного уровня для их обработки. Измерение производится в два этапа. На первом этапе производится постепенное натяжение нити и соответственно увеличение силы трения. Данный этап продолжается до начала движения образца. После начала движения образца стабилизируется скорость движения и производится измерение силы трения скольжения. Результаты второго этапа измерений усредняются, и рассчитывается коэффициент трения. По команде оператора программного обеспечения начинается измерение силы трения.

На первом этапе производится измерение силы трения покоя, для этого через двигатель пропускается линейно возрастающий ток. При этом непрерывно производится измерение силы трения. Когда датчик угловой скорости обнаруживает начало движения исследуемого образца, начинается второй этап, на котором производится измерение силы трения скольжения. Для этого ток через двигатель увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута заданная скорость вращения. После этого запускается алгоритм фазовой автоподстройки частоты, в процессе которого, происходит синхронизация фазы сигнала фотодатчика и внутреннего образцового генератора, в результате чего частоты этих сигналов становятся точно равными. Это обеспечивает строго равномерное движения исследуемого образца и исключает погрешности измерения, связанные с ускорением или наличием вязкого трения. Результаты измерения выводятся в специализированной графической форме программного обеспечения системы. Выводится усредненное значение силы трения скольжения, среднеквадратическое отклонение, коэффициент трения, сила трения покоя. Внешний вид формы представлен на рисунке 2.20б. Программное обеспечение позволяет также выполнять такие команды как перемещение образца, медленное равномерное движение образца, измерение текущей силы на датчике силы, автоматизированное проведение измерения с выводом результатов в графическом виде, а также производить интерпретацию и усреднение измеренных значений, и вывод результатов измерений.

Нами применялся метод испытаний на микроабразивный износ путем

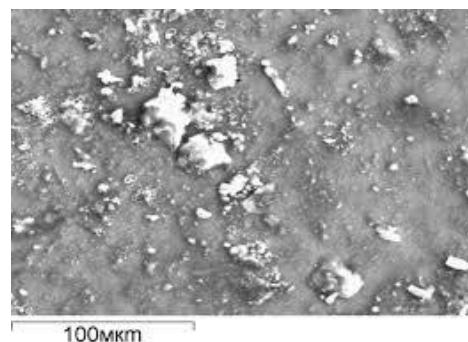
воздействия вращающегося стального шарика на плоский образец с добавлением эмульсии, содержащей абразивные частицы (рисунок 2.21, б). В месте контакта образуется сферический кратер – калотта, поэтому прибор для такого вида испытаний получил название калотестер (таблица 2.2) (рисунок 2.21, а).

Таблица 2.2 – Технические характеристики калотестера

Параметры	Значения параметров
Частота вращения вала, мин ⁻¹	10-3000
Время испытания	от 2 с до 15мин
Диаметр шарика, мм	10; 20; 25,4; 30; 40
Толщина исследуемых покрытий, мкм	0,1-50



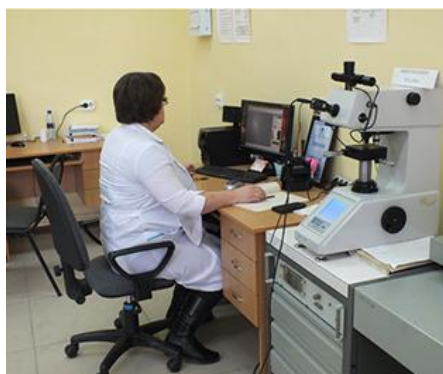
а)



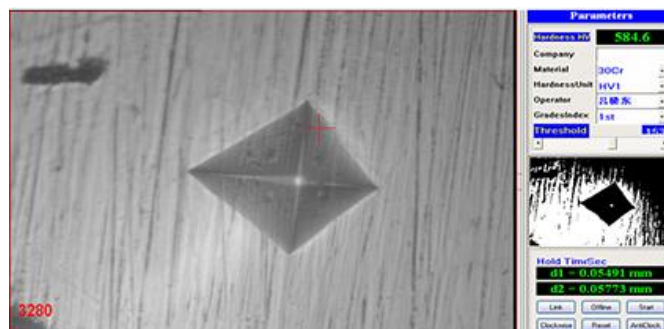
б)

Рисунок 2.21 – Прибор калотестер (а) и испытание на износ (б)

Контроль покрытий на твердость проводили на микротвердомере НВС-1000А (рисунок 2.22, а). Результаты показаны на рисунке 2.22, б.



а)



б)

Рисунок 2.22 – Микротвердомер НВС-1000А (а) и результат (б)

Данный прибор разработан с использованием последних достижений в механике, оптике, электронике и компьютерных технологиях для проведения испытаний на твердость металлических и неметаллических материалов, особо мелких деталей или тонких закаленных слоев. В результате прибор способен обеспечивать стабильными и достоверными высокоточными результатами. Он так же может использоваться для исследования структуры

металлических материалов и для определения распределения цементита по поверхности и экспериментов с определением твердости по методу Кнупа.

Испытание проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-76. При определении микротвердости в испытываемый образец под действием нагрузки P вдавливаются алмазные наконечники, имеющие форму пирамиды. При испытании величина нагрузки может находиться в пределах $(0,05-5) H$ ($0,005-0,5$ кгс). После снятия нагрузки на поверхности остается отпечаток в виде пирамиды с квадратным основанием. Для определения числа твердости H (кгс/мм²) нагрузку P делят на условную площадь боковой поверхности отпечатка: $H = [2P \sin(\gamma/2)]/d^2 = 1,8544(P/d^2)$, где P – нагрузка на пирамиду, γ – угол между боковыми гранями пирамиды, равный 136, d – диагональ отпечатка.

Метод наноиндентирования заключается в следующем: твердая игла известной формы вдавливается в поверхность образца с постоянной скоростью. При достижении заданной нагрузки, или глубины вдавливания, игла отводится в обратном направлении. В процессе нагружения проводится запись значений нагрузки и соответствующего ей смещения иглы. Результирующая зависимость называется кривой нагружения-внедрения. Используя выбранную теоретическую модель, по данной экспериментальной кривой можно определить твердость и модуль упругости материала. Для анализа кривых могут использовать разные подходы. Наиболее распространенным является метод, предложенный Оливером и Фарром.

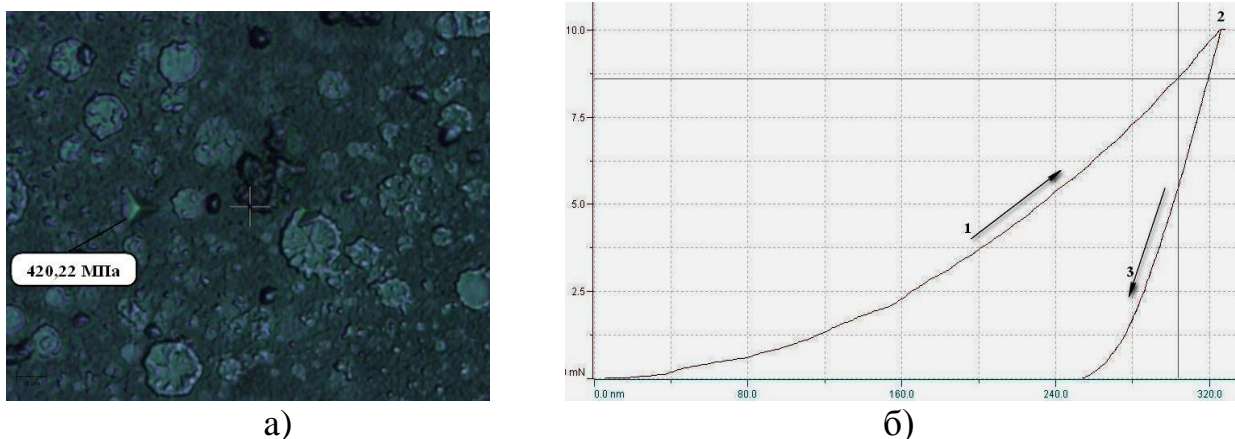
Оливеру и Фарру удалось определить нанотвердость образца по диаграмме внедрения индентора. Полученная по глубине отпечатка величина твердости существенно отличается от твердости, измеренной на микротвердомере ПМТ-3. Во-первых, при испытаниях на микротвердость размер отпечатка измеряется после разгрузки индентора. В результате получают так называемую «восстановленную» твердость, искаженную упругим восстановлением отпечатка при разгрузке.

При испытаниях на нанотвердость получают твердость, измеренную при максимальной нагрузке («невосстановленную» твердость). Во-вторых, микротвердость находят как отношение нагрузки к площади отпечатка (твердость по Бринелю). По методу Оливера и Фарра нанотвердость находится как отношение нормальной составляющей нагрузки к площади отпечатка (твердость по Мейеру). Исторически сложилось так, что микротвердость обычно подсчитывают по Бринелю, но более правильно считать твердость по Мейеру. В этом случае твердость имеет четкий и ясный физический смысл – это среднее давление в области контакта индентора с образцом.

В технике наноиндентирования используют инденторы различной формы – в виде цилиндра с плоским торцом, сферы, конуса, пирамиды. Каждая из них имеет свои достоинства и недостатки. Наиболее часто применяется трехгранный пирамидальный индентор Берковича.

Он позволяет избежать проблемы сведения четырех граней в одну точку, свойственной инденторам Виккерса, и получить радиус закругления вершины менее 100 нм. Для определения нанотвердости полученных покрытий нами использовалась зондовая лаборатория Ntegra с индентором

Берковича (рисунок 2.23).



1 – участок нагружения; 2 – выдержка при максимальной нагрузке;
3 – разгрузка индентора

Рисунок 2.23 – Измерение нанотвердости покрытия ZnCuAl (а),
диаграмма нагружения индентора Берковича (б)

2.8 Способ определения температуры плавления наночастиц и толщины поверхностного слоя покрытий

Способа измерения толщины поверхностного слоя металлов и сплавов не существует. Техническим результатом предполагаемого изобретения является экспериментальное определение толщины поверхностного слоя металлов и сплавов. Это достигается тем, что по измеренному тангенсу угла наклона зависимости электропроводности тонкой пленки металла или сплава от ее обратной толщины вычисляется величина поверхностного слоя металлов и сплавов. Зависимость электропроводности пленки металла или сплава от ее толщины описывается формулой:

$$\sigma = \text{const} \cdot (1 - d/h), \quad (2.6)$$

где σ – электропроводность пленки металла или сплава; h – толщина этой пленки; d – толщина поверхностного слоя металла или сплава.

Построенная зависимость в координатах $\sigma \sim 1/h$ ($1/h$ – обратная толщина пленки металла или сплава) представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой определяет d – толщину поверхностного слоя металла или сплава. Предлагаемый способ не имеет аналогов и позволяет определять важнейшую характеристику металлов и сплавов – толщину поверхностного слоя, которая определяет эксплуатационные свойства металлов и сплавов и изделий из них, позволяет целенаправленно создавать новые конструкционные материалы. Электропроводность пленки металла или сплава определялась с помощью стандартной трехэлектродной схемы. Результаты определения толщины поверхностного слоя перечисленных выше металлов и сплавов приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Толщина поверхностного слоя металлов и сплавов

Металл или сплав	d, нм	Металл или сплав	d, нм
медь	2,3	золото	3,3
цинк	1,5	серебро	3,1
алюминий	2,2	10 % медь-90% олово	2,03
олово	2,0	20% цинк-80% алюминий	2,06
свинец	2,6	15% олово- 85% свинца	2,51

Способ измерения толщины поверхностного слоя диэлектриков. Техническим результатом предполагаемого изобретения является экспериментальное определение толщины поверхностного слоя диэлектриков. Это достигается тем, что по измеренному тангенсу угла наклона зависимости интенсивности рентгенолюминесценции диэлектрика от обратного радиуса его частиц или тонкой пленки вычисляется величина его поверхностного слоя. Зависимость интенсивности рентгенолюминесценции диэлектрика от размера частиц или толщины пленки описывается формулой:

$$I = \text{const} \cdot (1 - d/h), \quad (2.7)$$

где I – интенсивность рентгенолюминесценции; r – радиус частицы (толщина пленки) диэлектрика; d – толщина поверхностного слоя.

В координатах $I \sim 1/r$ получается прямая, тангенс угла наклона которой определяет толщину поверхностного слоя d . Способ применяли для определения поверхностного натяжения диэлектрических кристаллов KCl, с примесью ионов таллия в качестве люминесцирующего зонда. Интенсивность рентгенолюминесценции определялась стандартным фотоэлектрическим методом. Размер зерна диэлектрика определялся с помощью металлографического микроскопа типа МИМ-8. Результаты показаны на рисунке 2.24. В координатах $I \sim 1/r$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с уравнением, давая значение $d=20$ мкм.

Использование заявленного способа позволит управлять технологическими процессами получения диэлектрических материалов микро- и нано-электроники с заданными свойствами и изделий из них.

Техническим результатом предполагаемого изобретения является экспериментальное определение толщины поверхностного слоя магнитных материалов. Это достигается тем, что по измеренному тангенсу угла наклона зависимости магнитной восприимчивости магнитного материала от обратного радиуса его частиц вычисляется величина его поверхностного слоя.

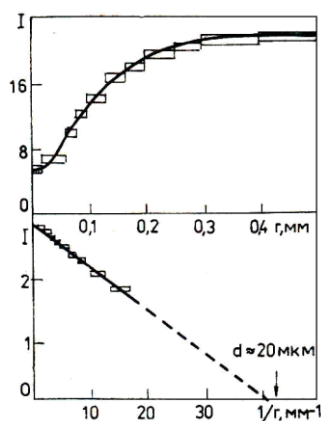


Рисунок 2.24 – Зависимость интенсивности рентгенолюминесценции KCl – Tl от размера зерна люминофора

Зависимость магнитной восприимчивости магнитного материала от размера частиц описываем формулой:

$$\alpha = \text{const} \cdot (1 - d/h), \quad (2.8)$$

где α – магнитная восприимчивость; r – радиус частицы магнитного материала; d – толщина поверхностного слоя магнитного материала.

Построенная зависимость в координатах $\alpha \sim 1/r$ ($1/r$ – обратный радиус частиц, магнитного материала) представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой определяет d . Предлагаемый способ не имеет аналогов и позволяет определять важнейшую характеристику магнитных материалов (особенно порошков) – толщину поверхностного слоя, который определяет эксплуатационные свойства последних. Способ применяли для определения толщины поверхностного слоя магнетитов (Fe_3O_4) Соколовского и Сарбайского месторождений. Удельная намагниченность измерялась с помощью вибрационного магнитометра. Размер зерна магнетита определялся с помощью микроскопа. Результаты показаны на рисунке 2.25.

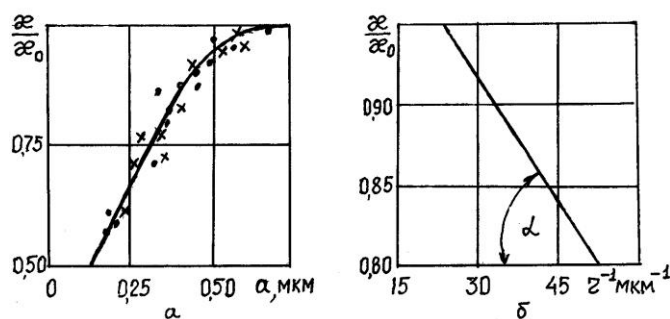


Рисунок 2.25 – Зависимость относительной магнитной проницаемости от радиуса (а) и обратного радиуса (б) частиц магнетита

В координатах $\alpha \sim 1/r$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с уравнением, давая значение $d=0,36$ мкм. Использование

заявленного способа позволит управлять технологическими процессами получения магнитных материалов с заданными свойствами и изделий из них.

2.9 Испытания на коррозионную стойкость покрытий

Солевой туман был впервые использован для проведения коррозионных испытаний приблизительно в 1914 г. В 1939 г. метод проведения испытаний с использованием нейтрального солевого раствора был закреплен стандартом ASTM B117. Данный метод предполагает длительное воздействие солевого тумана 5% концентрации при температуре 35°C. За последние 80 лет данный метод претерпел многочисленные изменения. Несмотря на это, на протяжении многих лет повсеместно признавалось, что результаты испытаний методом «солевого тумана» не вполне соответствуют поведению коррозии в естественных природных условиях. Тем не менее, метод B117 был принят в качестве стандартного метода испытаний на стойкость к коррозии и до сих пор широко используется для испытаний окрашенных и гальванизированных покрытий, компонентов военного назначения и деталей электрооборудования.

ГОСТ 9.908-85 устанавливает основные показатели коррозии и коррозионной стойкости (химического сопротивления) металлов и сплавов при сплошной, питтинговой, межкристаллитной, расслаивающей коррозии, коррозии пятнами, коррозионном растрескивании, коррозионной усталости и методы их определения. Показатели коррозии и коррозионной стойкости используют при коррозионных исследованиях, испытаниях, проверках оборудования и дефектации изделий в процессе производства, эксплуатации, хранения.

Коррозионную стойкость следует, как правило, характеризовать количественными показателями, выбор которых определяется видом коррозии и эксплуатационными требованиями. Основой большинства таких показателей является время достижения заданной (допустимой) степени коррозионного поражения металла в определенных условиях. Показатели коррозионной стойкости, в первую очередь время до достижения допустимой глубины коррозионного поражения, во многих случаях определяют срок службы, долговечность и сохраняемость конструкций, оборудования и изделий.

В наших экспериментах коррозионная стойкость покрытия определялась по ГОСТ 9.908-85 по потере массы покрытия (сплошная коррозия).

Согласно этому ГОСТу потерю массы на единицу площади поверхности Δm , кг/м², вычисляют по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S}, \quad (2.9)$$

где m_0 – масса образца до испытаний, кг; m_1 – масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, кг; S – площадь поверхности образца, m^2 .

2.10 Испытания на жаростойкость покрытий

Термическая обработка металлов и сплавов является составной частью многих технологических процессов изготовления деталей в различных отраслях промышленности и, в первую очередь, в машиностроении. Достаточно подробно исследованы структурные изменения, протекающие при отжиге – предварительной термической обработке, в том числе при гомогенизации, отжиге, уменьшающем напряжения, рекристаллизационном и дорекристаллизационном, а также отжиге, увеличивающем зерно в многочисленных вариантах отжига с фазовой перекристаллизацией. Для сталей особую роль играют структурные изменения, которые протекают при закалке без полиморфного превращения, закалке на мартенсит. Важную роль играют процессы распада пересыщенных твердых растворов, а также технологические особенности старения и отпуска. Исследованы структурные изменения, которые протекают при химико-термической, деформационно-термической обработке. В настоящее время интенсивно исследуются процессы микродеформационно-термической, термоциклической, ультразвуковой обработки, роль химически активной среды, параметров деформационного воздействия на структурные превращения, протекающие при комбинированных методах термической обработки, и их связь с изменением механических свойств сплавов.

В последнее время много подобных исследований проведено для тонких пленок и покрытий, поскольку, кроме структурных превращений и диффузных процессов здесь особую роль играют размерные эффекты, приводящие к резкому отличию фазовых диаграмм и других свойств тонких пленок и покрытий от свойств массивных образцов.

Исследование термической обработки деталей с покрытиями необходимо также для определения оптимальной структуры и состава покрытий на деталях, которые в промышленных условиях работают при высоких температурах, например, детали тепловых электростанций и ряд других.

Метод определения жаростойкости основан на ГОСТ 6130-71 «Металлы. Методы определения жаростойкости» и распространяется на определение жаростойкости газотермических покрытий. Жаростойкость определяют путем выдержки образцов с покрытием (и контрольных без покрытия) в воздушной печи в течение заданного времени при постоянной температуре с последующим взвешиванием, осмотром, металлографическим исследованием. Ускоренные циклические испытания проводят с выключением печи через 10-50 часов. Для испытания применяются маркированные образцы, вырезанные из металла одной плавки. Использовалось

два типа образцов (в основном из стали 45):

- плоские размером 30x20x1,5 мм, кромки скруглены ($r=(0,5-0,7)$ мм);
- цилиндрические диаметром 10 и длиной 25 мм, кромки скруглены ($r=2$ мм).

После нанесения покрытий образцы измеряются и взвешиваются. Образцы с покрытиями до начала испытаний хранят в закрытой чистой таре (эксикаторе). Перед испытанием образцы с покрытиями и контрольный образец без покрытия помещают в прокаленные до постоянного веса тигли и взвешивают на аналитических весах. Испытания на жаростойкость проводят в электрических печах сопротивления типа Г-30 в атмосфере воздуха.

Печь должна иметь автоматическую регулировку температуры с точностью до ± 10 °С и обеспечивать отклонение температуры в печи в зоне расположения образцов не более ± 10 °С от заданной температуры.

При определении жаростойкости применяются керамические тигли, обеспечивающие сохранение осыпающихся оксидов. Тигель с образцами размещают в печи на подставках (керамических или металлических).

Взвешивание образцов производят на аналитических весах типа ВЛР-200 (АДВ-200М, ВАР-200) с точностью до ± 1 мг.

Приборы и оборудование, имеющие метрологические характеристики, должны иметь свидетельство о поверке или метрологической аттестации.

Тигли загружают в печь, имеющую заданную температуру (1000-1200)°С. Допускается загрузка образцов в холодную печь. Началом испытания считают момент достижения в рабочей зоне печи заданной температуры. Окончанием испытания считают момент выключения печи или выгрузки образцов. Температуру и продолжительность испытаний устанавливают в зависимости от срока службы изделия. Для определения закономерности окисления тигли с образцами и образцы без тиглей взвешивают с интервалом времени: 50 ч при 1150°С и 20 ч при 1200°С.

Рассчитывают толщину и массу покрытия каждого образца, данные заносят в журнал. Оценку жаростойкости проводят по привесу, по внешнему виду, по результатам металлографического исследования.

Для оценки по привесу разность результатов взвешивания образцов в тиглях и без тиглей до (P_0) и после испытания (P_i) при каждом интервале времени относят к исходному весу образца или к площади его поверхности S .

Привес определяется в % и мг/см²:

$$P = \frac{P_i \times P_0}{P_0} \times 100\%$$
$$\frac{P}{S} = \frac{P_i \times P_0}{P_0} S, \quad (2.10)$$

где $P_i = 50, 100, 150$ ч и т.д. (при 1500°С); P_0 – исходный вес образца.

Рекомендуемая литература

- 1 Адашкин А.М., Зуев В.М. Материаловедение (металлообработка). – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 240 с.
- 2 Баркова Н.А., Дорошев Ю.С. Неразрушающий контроль технического состояния горных машин и оборудования. - Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2009. – 157 с.
- 3 Гладких Л.И., Малыхин С.В., Пугачев А.Т. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 304 с.
- 4 Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с
- 5 Дедкова Е.Г., Чуприк А.А., Бобринецкий И.И., Неволин В.К. Приборы и методы зондовой микроскопии. – М.: МФТИ, 2011. - 160 с.
- 6 Коваленко В.В. Защита металлической крепи от коррозии с использованием торкретбетона. – Донецк: Национальный горный университет, 2012. – 108 с.
- 7 Криштал М.М., Мясников И.С. и др. Мир физики и техники: Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

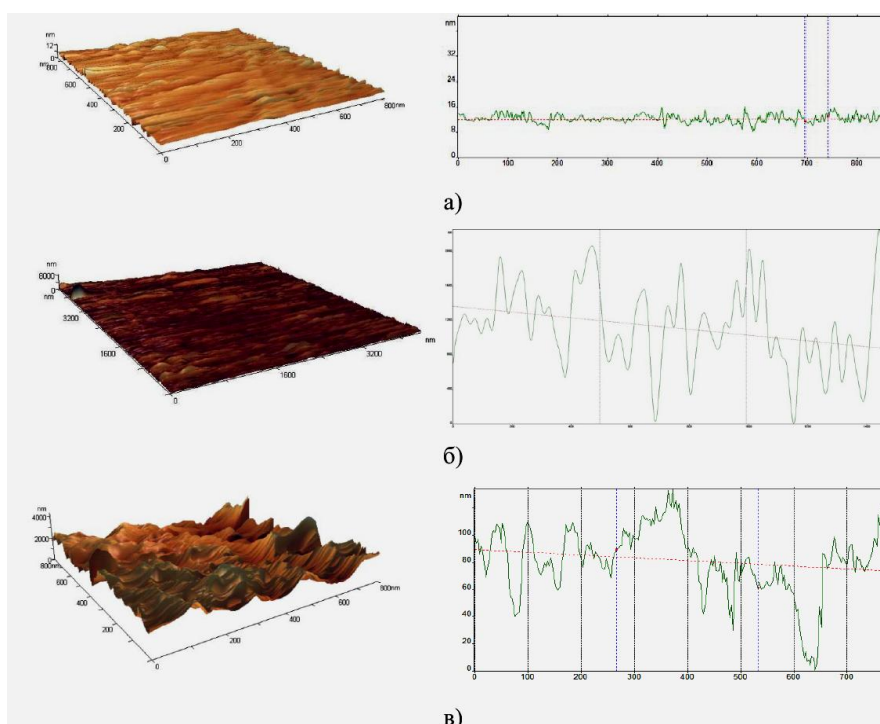
3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИКИ ПОКРЫТИЙ

3.1 Механические свойства покрытий

3.1.1 Сухое трение

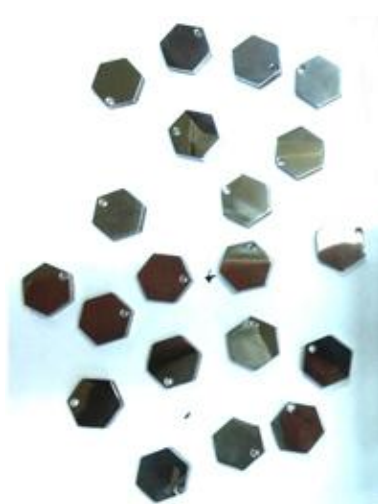
Основной причиной, приводящей к износу деталей механизмов и машин, является трение. Само это явление настолько многообразно, что требует привлечения большого числа смежных дисциплин. Тем не менее, многие аспекты этого явления являются предметом интенсивных исследований и в настоящее время. Обстоятельный обзор по трению написан в книге академика РАН В.К.Фролова «Современная трибология», где приведен ретроспективный анализ истории развития в XX – начале XXI века основных направлений трибологии – науки о трении, износе и смазке машин.

Прежде чем приступать к измерению трения покрытий на контрольных образцах, нужно учитывать шероховатость их поверхности (рисунок 3.1). Для нанесения покрытий в качестве подложек использовали полированные диски из стали 45 диаметром 20 мм (рисунок 3.2,а), одновременно размещаемые на подложкодержателе с целью осаждения покрытия на разные подложки в идентичных условиях.



а) тонком (Ra 0,2); б) чистовом (Ra 0,6); в) черновом (Ra 1,5)

Рисунок 3.1 – 3D изображение и профили поверхности стали 45 при шлифовании



а)



б)

Рисунок 3.2 – Полированные диски из стали 45 (а)
и ванна ультразвуковой очистки (б)

Полированные диски готовились следующим образом:

- шлифовка и полировка образца на шлифовально-полировальном станке MetaServ 250;
- шлифовка SiC абразивной бумагой CarbiMet P180 холодной водой;
- полировка кругом (ткань с жестким плетением, без ворса) и алмазной пастой с частицами: диаметра 9 мкм, диаметра 3 мкм;
- полировка кругом (мягкая пористая химически стойкая ткань, без ворса) с использованием полированной суспензии на основе Al_2O_3 (частицы диаметром 0,05 мкм).

В результате была получена зеркальная поверхность образца, параметры шероховатости исследованы на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-206 и, в качестве примера, приведены в таблице 3.1. Средняя шероховатость составила ~ 13 нм (сравните с рисунком 3.1). Перед осаждением подложки очищали в ультразвуковой ванне в растворе ацетона с этиловым спиртом (рисунок 3.2 б).

Таблица 3.1 – Параметры шероховатости и статистические характеристики подложек

Подложка	Шероховатость R_a , нм	Дисперсия R_q	Ассиметрия R_{sk}	Экссесс R_{ku}
Ст. 45-1	13,34	18,23	0,17	7,35
Ст. 45-2	13,00	16,6	0,14	6,46
Ст. 45-3	13,89	21,42	0,15	8,97

3.1.2 Работа разрушения шероховатостей при сухом трении

В рамках термодинамического подхода для коэффициента сухого трения нами получена следующая формула:

$$k_{\text{тр}} = C \cdot T \cdot \frac{A}{\mu} \cdot \bar{N}, \quad (3.1)$$

где A – работа (энергия) разрушения; T – температура; μ – химический потенциал металла; \bar{N} – число элементарных носителей разрушения (шероховатость); C – постоянная.

Из полученной нами формулы (3.1) следует, что коэффициент сухого трения линейно зависит от работы разрушения контактов (шероховатостей). Работа A (Дж), затрачиваемая на разрушения контактов пропорциональна вновь образованной поверхности частиц разрушенного продукта:

$$A = \gamma \Delta S = K_R D^2, \quad (3.2)$$

где γ – временное сопротивление сжатию ($\text{Н} \cdot \text{м} / \text{м}^2$); ΔS – площадь вновь образованной поверхности (м^2); K_R – коэффициент пропорциональности ($\text{Н} \cdot \text{м} / \text{м}^2$); D – характерный размер контакта (м).

Уравнение (3.2) соответствует гипотезе Риттингера (1867 г.). Если при разрушении контакта кубической формы энергия затрачивается в основном на деформацию объема, то работа прямо пропорциональна изменению его первоначального объема и определяется по формуле Кирпичева-Кика:

$$A = K \Delta V = K_K D^3, \quad (3.3)$$

где K и K_K – коэффициенты ($\text{Н} \cdot \text{м} / \text{м}^3$), ΔV – объем деформации (м^3).

П.А. Ребиндер (1941 г.) объединил обе гипотезы:

$$A = K_R D^2 + K_K D^3. \quad (3.4)$$

По гипотезе Бонда (1950 г.) работа разрушения пропорциональна среднему геометрическому между объемом и площадью контакта:

$$A = K_B \sqrt{D^2 D^3} = K_B D^{2.5}. \quad (3.5)$$

Все формулы (3.2)-(3.5) различаются коэффициентами пропорциональности и показателями степени диаметра контакта. Этот показатель связан с размерностью поверхности контакта, которая в современном понимании имеет фрактальную природу.

На рисунках 3.3-3.8 показаны АСМ-изображения и фрактальные структуры исследованных нами металлических композиционных пленок на стали X12, полученных в режиме латерально-силовой микроскопии (одновременно с контактной статической АСМ). Видно, что покрытия имеют глобулярную структуру, хотя и различную.

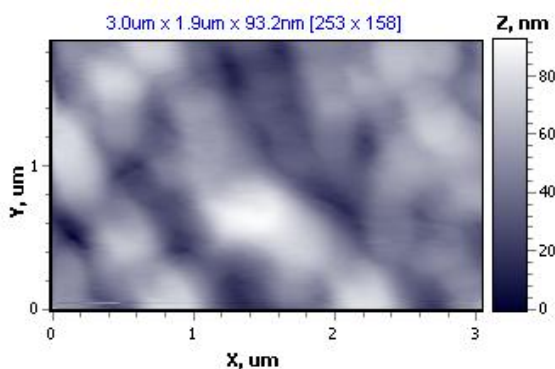


Рисунок 3.3 – АСМ-изображение покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

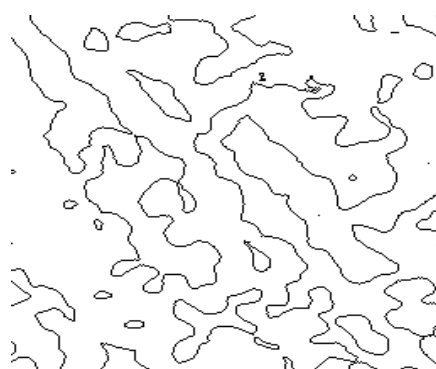


Рисунок 3.4 – Фрактальная структура Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

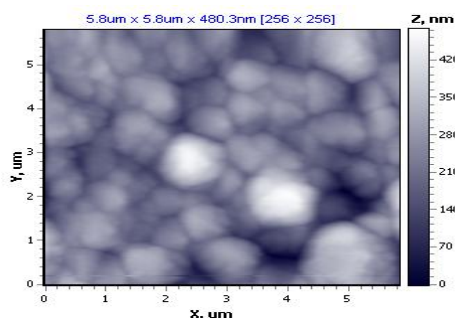


Рисунок 3.5 – АСМ-изображение покрытия Zn-Al



Рисунок 3.6 – Фрактальная структура покрытия Zn-Al

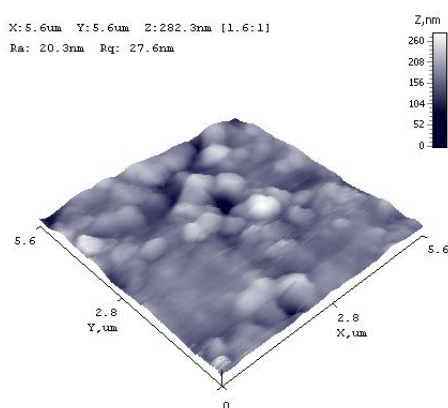


Рисунок 3.7 – АСМ-изображение покрытия Mn-Fe-Cu-Al



Рисунок 3.8 – Фрактальная структура покрытия Mn-Fe-Cu-Al

В таблице 3.2 показаны характеристики фрактальной структуры исследованных покрытий. В окончательном виде полученная формула для коэффициента трения примет вид:

$$k_{тр} = C \cdot T \cdot \frac{D^{D_s}}{\mu} \cdot \bar{N}. \quad (3.6)$$

Таблица 3.2 – Параметры шероховатости и статистические характеристики покрытий

Электрод	Шероховатость R_a , нм	Дисперсия R_q	Асимметрия R_{sk}	Экцесс R_{ku}	α , °	$\bar{\varphi}$, °	φ_{mf} , °	Фрактальная размерность структуры D_s
2	13,34	18,23	0,17	7,35	322	1,49	4,50	1,89
3	78,00	99,70	0,44	3,46	322	1,48	17,5	1,81
5	29,89	41,42	0,15	8,97	270	1,49	3,50	1,79

Примечание - Электрод 2 - Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al; 3 - Zn-Al; 5 - Mn-Fe-Cu-Al

3.1.3 Сухое трение, энергия Ферми и работа выхода электронов

Для металлов из (3.1) химический потенциал совпадает с энергией Ферми. В таблице 3.3 значения μ приведены для некоторых металлов.

Таблица 3.3 – Энергия Ферми некоторых металлов

Металл	Энергия Ферми, эВ	Металл	Энергия Ферми, эВ
Медь	7,00	Цинк	9,39
Серебро	5,48	Алюминий	11,63
Золото	5,51	Свинец	9,37
Магний	7,13	Олово	10,03
Стронций	3,95	Кальций	4,68

Из уравнения (3.1) следует, что коэффициент сухого трения тем меньше, чем больше химический потенциал (энергия Ферми). В таблице 3.4 приведены коэффициенты сухого трения для пар наиболее распространенных материалов. В целом корреляция между таблицами 3.3 и 3.4 наблюдается.

Таблица 3.4 – Коэффициенты сухого трения для однородных пар наиболее распространенных материалов

Комбинация металлов		Трение, k	Комбинация металлов		Трение, k
Al	Al	1.03-1.35	Mg	Mg	0.60
Cu	Cu	1.00	Ni	Ni	0.70-1.10
Fe	Fe	1.00	Pt	Pt	1.20
Cd	Cd	0.50	Ag	Ag	1.40
Cr	Cr	0.41	Zn	Zn	0.60

Если теперь мы приведем в соприкосновение два разнородных металла, то возникнет контактная разность потенциалов. Обозначая через W_{01} и W_{02} – работы выхода электронов из металла, имеем для контактной разности потенциалов:

$$V_k = \frac{1}{e}(W_{02} - W_{01}). \quad (3.7)$$

Тогда уравнение (3.1) примет вид:

$$k_{\text{тр}} = C \cdot T \cdot \frac{A}{V_k} \cdot \bar{N}. \quad (3.8)$$

Измерение контактной разности потенциалов проводилось прибором «Поверхность-11» (рисунок 3.9), а результаты показаны в таблицах 3.5 и 3.6.



Рисунок 3.9 – Измерение прибором «Поверхность-11» (а),
расположение датчика на образце (б)

Таблица 3.5 – Трение с покрытием Cu+AL+12X15Г9НД в азоте

Кол-во измерений	Коэффициент трения покрытия			
	40 мин	1 час	2 часа	2 часа 20 мин
1	0,265	0,296	0,309	0,385
2	0,293	0,340	0,297	0,332
3	0,264	0,316	0,291	0,397
4	0,254	0,284	0,276	0,382
5	0,242	0,296	0,263	0,319
Среднее	0,274	0,298	0,282	0,353

Таблица 3.6 – Трение с покрытием Cu+AL+12X15Г9НД в аргоне

Кол-во измерений	Коэффициент трения покрытия			
	40 мин	1 час	2 часа	2 часа 20 мин
1	0,256	0,265	0,296	0,276
2	0,215	0,293	0,340	0,256
3	0,244	0,264	0,316	0,238
4	0,225	0,254	0,284	0,224
5	0,252	0,242	0,296	0,245
Среднее	0,228	0,274	0,298	0,258

В среднем коэффициенты трения покрытия в аргоне и в азоте практически не отличаются и составляют около 0,270.

3.1.4 Влияние внешнего давления на коэффициент сухого трения

Можно переписать (3.8) в виде:

$$k_{\text{тр}} = C \cdot T \cdot \frac{A}{\Delta G^0} \cdot \bar{N}, \quad (3.9)$$

где ΔG^0 – энергия Гиббса образования сплава.

Формула (3.9) показывает, что для уменьшения коэффициента трения нужны сплавы с большей энергией Гиббса. В полученной нами формуле (3.9) энергия Гиббса $G^0 = U - TS + PV$, U – внутренняя энергия, S – энтропия; T – температура; P – давление; V – объем. Тогда из формулы (3.9) мы имеем:

$$k_{\text{тр}} = \frac{a}{b + cP}, \quad (3.10)$$

где a , b , c – постоянные. Из формулы (3.10) следует, что коэффициент трения увеличивается с уменьшением давления (рисунок 3.10). Зависимость очень хорошо описывается нашей формулой (3.10).

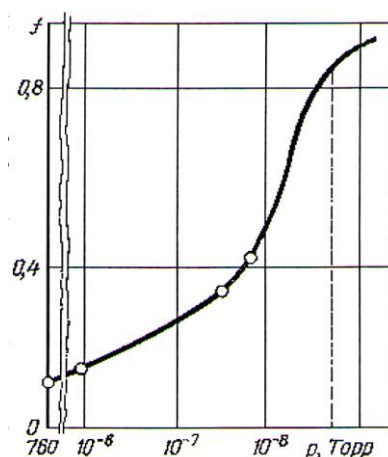


Рисунок 3.10 – Зависимость коэффициента трения алмаза по алмазу в вакууме от давления

3.1.5 Микроструктура упрочняющих покрытий

В данном параграфе приведены результаты исследования покрытий, полученных при использовании многокомпонентных потоков. Последние получались одновременным распылением многофазных катодов и циркониевого катода в атмосфере азота. На рисунках 3.11-3.22 приведены результаты эксперимента.

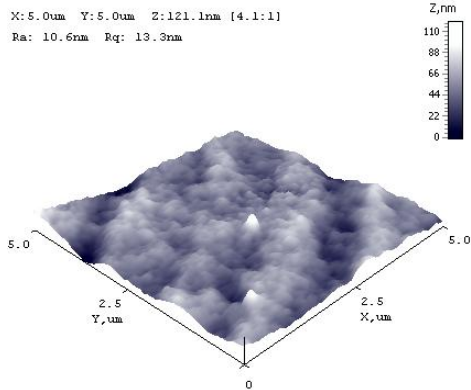


Рисунок 3.11 – АСМ-покрытия ZnCuAlZr в среде азота

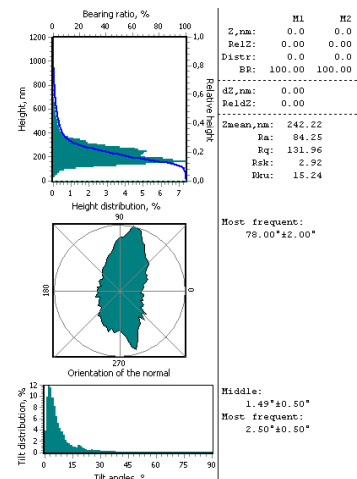


Рисунок 3.12 – Гистограмма хиллококов ZnCuAlZr в среде азота

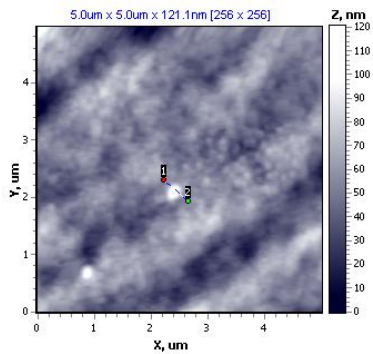


Рисунок 3.13 – Линия 1-2 для определения профиля сечения покрытия ZnCuAlZr в среде азота

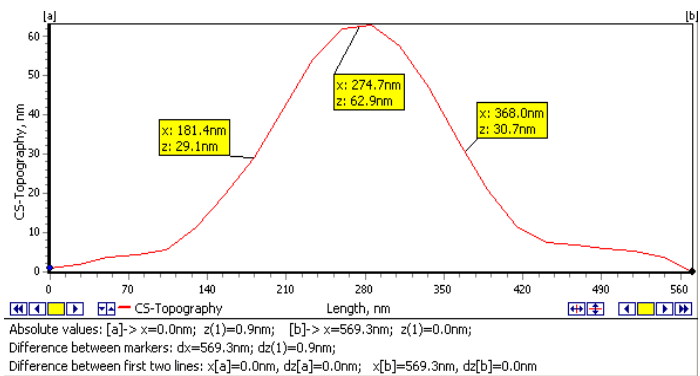


Рисунок 3.14 – Профиль сечения, проведенного вдоль линии 1-2 покрытия ZnCuAlZr в среде азота

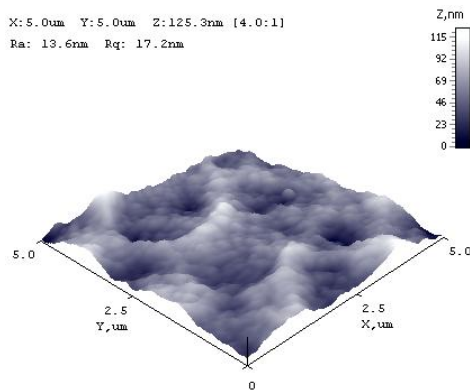


Рисунок 3.15 – АСМ-покрытия CrMnSiCuFeAlZr в среде азота

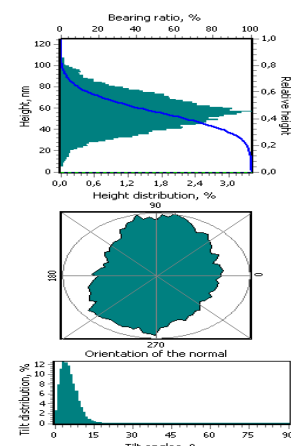


Рисунок 3.16 – Гистограмма хиллококов покрытия CrMnSiCuFeAlZr в среде азота

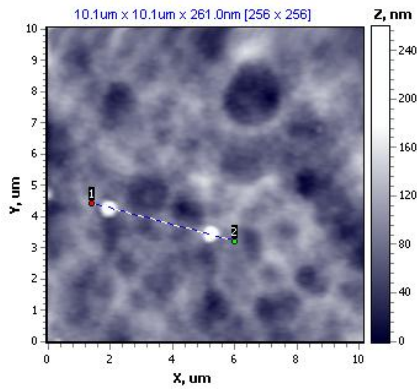


Рисунок 3.17 – Линия 1-2 для определения профиля покрытия CrMnSiCuFeAlZr в среде азота

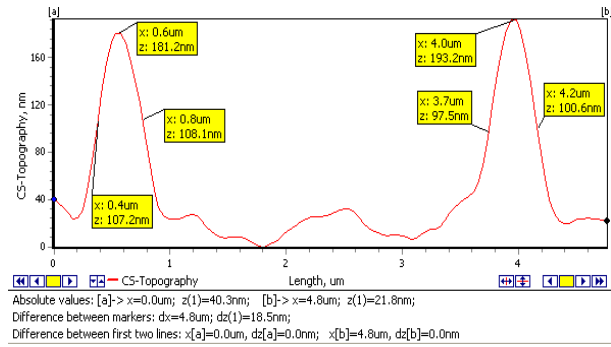


Рисунок 3.18 – Профиль сечения, проведенного вдоль 1-2 покрытия CrMnSiCuFeAlZr в среде азота

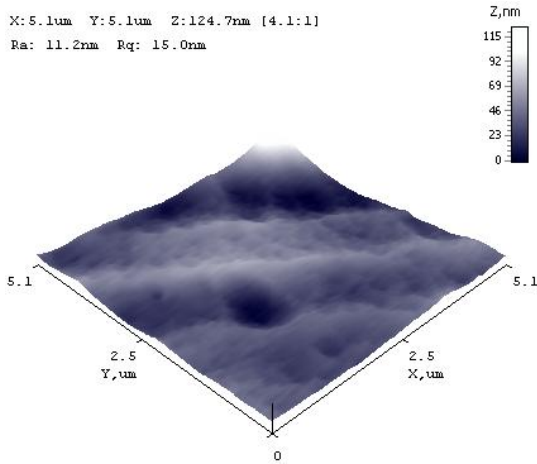


Рисунок 3.19 – АСМ-покрытия FeAlZr в среде азота

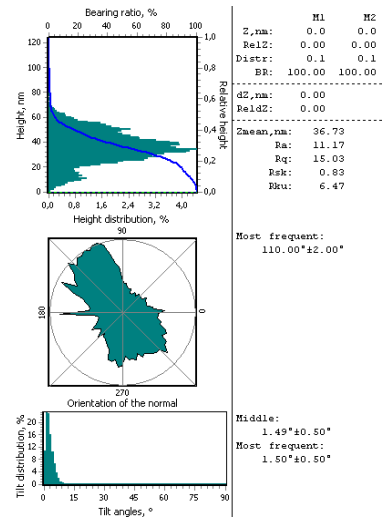


Рисунок 3.20 – Гистограмма хиллококов FeAlZr в среде азота

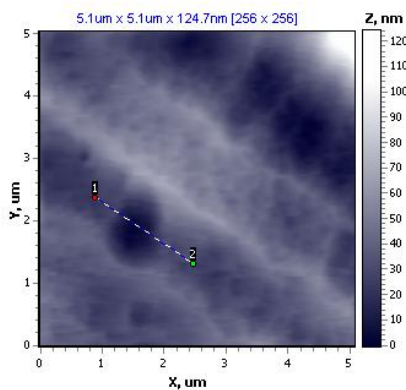


Рисунок 3.21 – Линия 1-2 для определения профиля сечения покрытия FeAlZr в среде азота

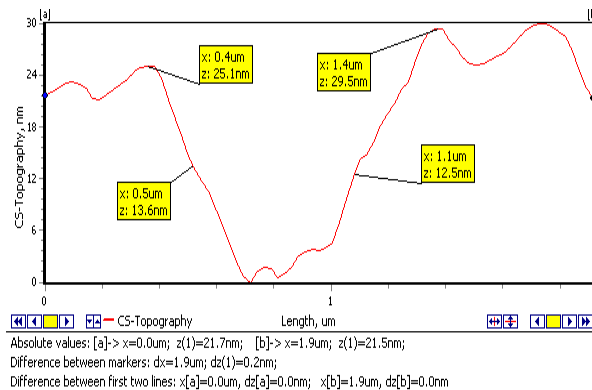


Рисунок 3.22 – Профиль сечения, проведенного вдоль линии 1-2 покрытия FeAlZr в среде азота

Для большинства исследованных покрытий наблюдается ячеистая структура. Исключение составляет покрытие FeAlZr, структура которого резко отличается от остальных. Образование ячеистой структуры при воздействии многокомпонентных потоков также отличается от традиционных нитрид-титановых покрытий, где, в основном, наблюдается глобулярная структура. Рассмотрим подробнее этот вопрос, поскольку он имеет первостепенное значение в формировании сверхтвердых нанокристаллических покрытий.

3.1.6 Механизм концентрационного переохлаждения

На рисунке 3.23, а нами показан срез покрытия ZnCuAlZr. Наблюдается ячеистая (карандашная) структура. Ячеистая субструктура часто образуется при затвердевании в результате возникновения концентрационного переохлаждения (рисунок 3.23, б).

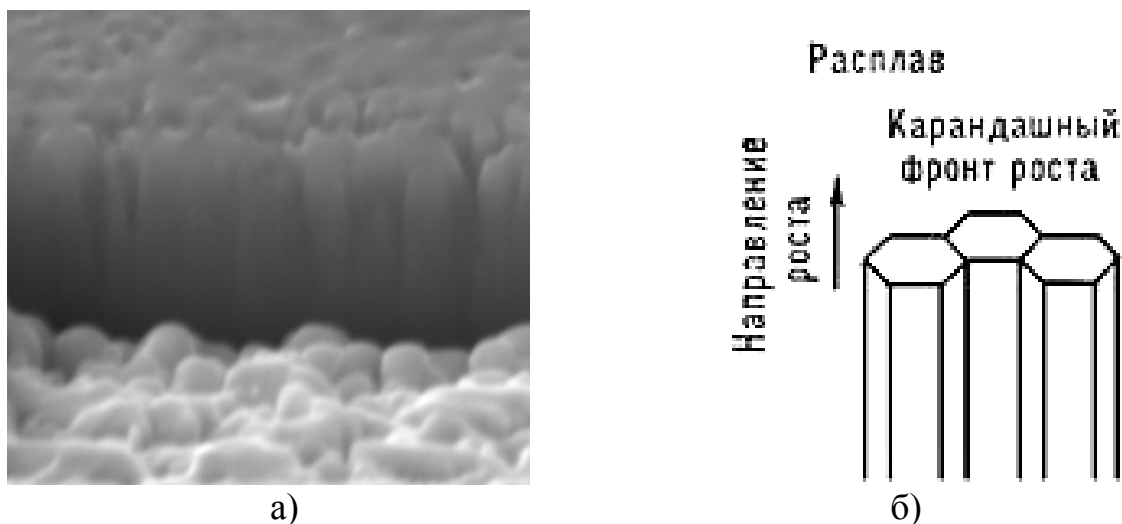


Рисунок 3.23 – Срез структуры покрытия ZnCuAlZr (а); ячеистая (столбчатая) структура кристалла, которая формируется при его выращивании из расплава (б)

Если при образовании ячеистой структуры у фронта кристаллизации имеется зона жидкого расплава, обогащенного примесью, то возникновение сегрегации примеси у границ ячеек обязано боковому диффузионному потоку примеси от вершины растущего выступа. Количество примеси, которое действительно достигнет границы ячейки, трудно измерить, однако оно зависит от глубины выемки между ячейками. По мере увеличения переохлаждения выемки между ячейками становятся глубже, что должно приводить к обогащению границ ячеек примесью вследствие диффузии примеси от вершины ячейки. Концентрация примеси на границах может в несколько раз превышать концентрацию в центре ячейки. Ячеистая структура состоит из ряда параллельных элементов, имеющих форму стержней и расположенных в направлении кристаллизации (Рисунок 3.23б). Стержни имеют в поперечном сечении форму правильных шестиугольников,

и структура на фронте кристаллизации представляет собой совокупность шестиугольных ячеек. Верхняя свободная поверхность кристаллов, обладающих такой структурой, волнистая. При дальнейшем увеличении термического или концентрационного переохлаждения ячеистая структура превращается в дендритную. При наличии в расплаве термического переохлаждения (при отрицательном температурном градиенте) какая-либо ячейка, оказавшись впереди своих соседей, начинает расти быстрее и развиваться, образуя ветви дендрита. Такая модель вполне подходит для объяснения наблюдаемой нами ячеистой наноструктуры, где роль легирующей примеси играет нитрид титана. Однако остается вопрос о причине самоорганизации кристаллизующего расплава.

3.1.7 Конвективная неустойчивость и ячейки Бенара

Для решения вопроса о самоорганизации структурных единиц покрытия рассмотрим модель ячеек Бенара (1900 год). Ячейки Бенара – это возникновение упорядоченности в виде конвективных ячеек в форме цилиндрических валов или правильных шестигранных фигур в слое вязкой жидкости с вертикальным градиентом температуры (рисунок 3.24).

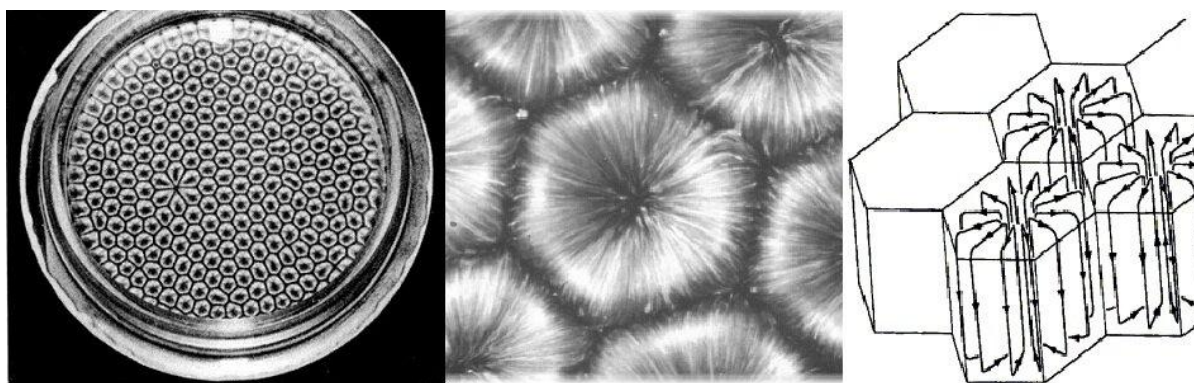


Рисунок 3.24 – Ячейки Бенара

На этом рисунке справа эти ячейки похожи на карандаши (ячеистой структуры) (рисунок 3.23, б). Похожая структура возникает и при осаждении многофазных покрытий (рисунок 3.25) (сравните с центральным рисунком 3.24).

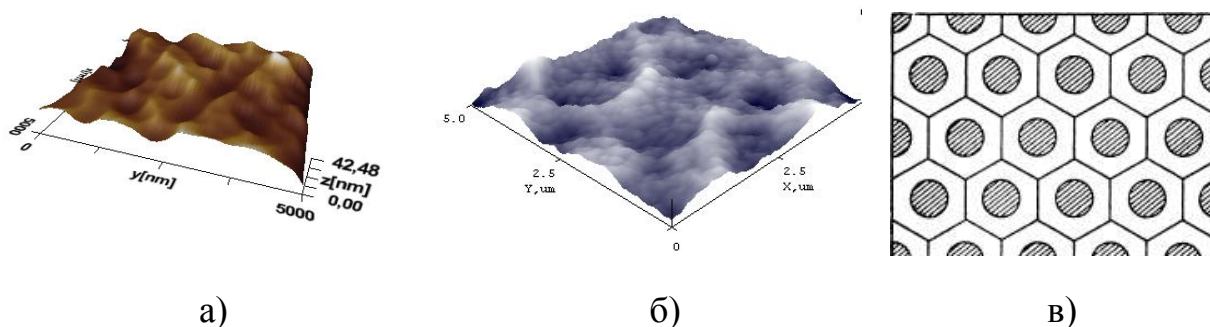


Рисунок 3.25 – Структура АСМ-покрытий (а, б); схема ячеек Бенара (в)

Управляющим параметром самоорганизации служит градиент температуры. Вследствие подогрева в первоначально однородном слое жидкости начинается диффузия из-за возникшей неоднородности плотности. При преодолении некоторого критического значения градиента, диффузия не успевает привести к однородному распределению температуры по объему. Возникают цилиндрические валы, вращающиеся навстречу друг другу (как сцепленные шестеренки).

При увеличении градиента температуры возникает второй критический переход. Для ускорения диффузии каждый вал распадается на два вала меньшего размера. При дальнейшем увеличении управляющего параметра валы дробятся, и в пределе возникает турбулентный хаос. В нашем случае наличие градиента температур в системе подложка-кристаллизующая пленка не вызывает сомнений, однако измерить его в процессе нанесения покрытия довольно проблематично. Высокая теплопроводность подложки и покрытия должны приводить к малому градиенту температур, так что управляющим параметром при образовании ячеистой структуры покрытия - прототипа ячеек Бенара – он вряд ли может быть. Более строго при анализе процессов в системе Бенара в качестве управляющего параметра выбирается число Рэлея: $Re = gL^3bdT/va$, где g – ускорение свободного падения, L – характерный размер, b – коэффициент объемного расширения, dT – градиент температуры, v – кинематическая вязкость, a – коэффициент температуропроводности среды. Поскольку кинематическая вязкость $v \sim 1/\sigma$, σ – поверхностное натяжение, то из приведенного выше выражения для числа Рэлея следует, что управляющим параметром в нашем случае (а возможно и в случае процесса Бенара) является поверхностное натяжение.

3.1.8 Ячеистая дислокационная структура

Из предыдущего рассмотрения вопроса о формировании структуры ионно-плазменных покрытий следует, что ситуация оказывается сложнее, чем это кажется с первого взгляда. В настоящем разделе мы рассмотрим этот вопрос еще, с одной стороны, а именно с привлечением модели ЯДС-ячеистой дислокационной структуры. Пластическая деформация кристаллов (и покрытий) сопровождается образованием на их поверхности деформационного рельефа, отражающего процесс локализации деформаций в кристалле на мезо-, микро- и наномасштабных уровнях.

Типы ЯДС можно разбить на три большие группы: неразориентированные структуры (рисунок 3.26, а); структуры с непрерывным изменением ориентации кристаллографических плоскостей (рисунок 3.26, б); структуры с дискретным изменением ориентации кристаллографических плоскостей (рисунок 3.26, в).

Считается, что ЯДС является процессом самоорганизации дислокаций в условиях множественного скольжения. Для ее возникновения необходимо выполнение определенного критерия (как и в случае ячеек Бенара), связывающего коэффициенты размножения, иммобилизации и аннигиляции дислокаций. Сделаем сравнение изображений рисунка 3.26 с результатами наших измерений (рисунок 3.27).

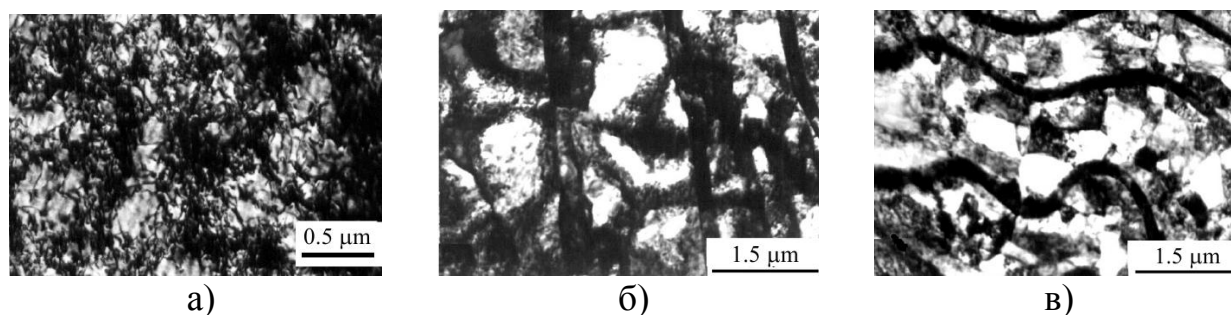


Рисунок 3.26 – Три группы ЯДС металлов

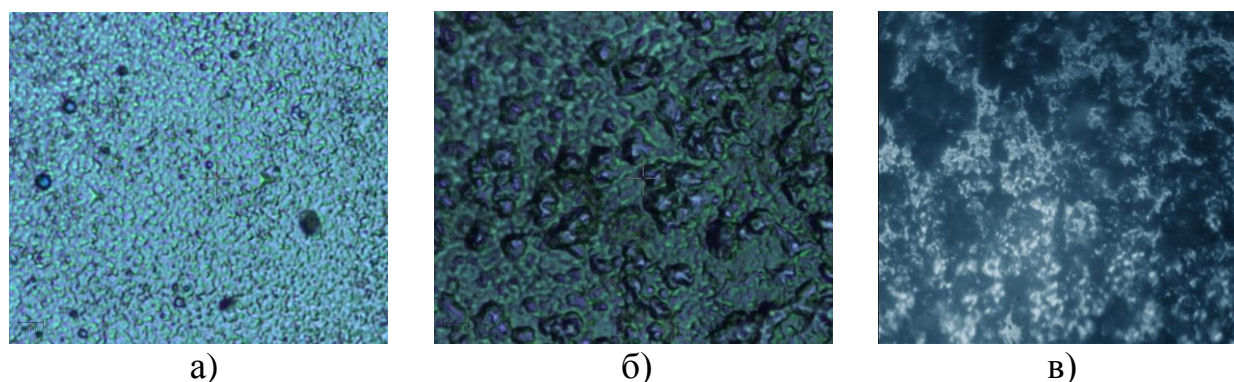


Рисунок 3.27 – Покрyтия CrMnSiCuFeAl (а), ZnCuAl (б), TiFeCrNi

В процессе ионно-плазменного нанесения покрытий и при остывании в последнем формируются напряженные состояния, которые могут являться источниками размножения дислокаций по всему объему осаждаемого нашего покрытия. Лучше всего это заметно на наших АСМ-изображениях (Рисунок 3.28).

Из рисунка 3.28 следует, что покрытия ЯДС сходны с ячейками Бенара (рисунок 3.25). Утверждается, что высокое давление на макроуровне означает течение материала с высокой вязкостью, приводящего к изменению элементов структуры. Иначе говоря, к возникновению ячеек Бенара.

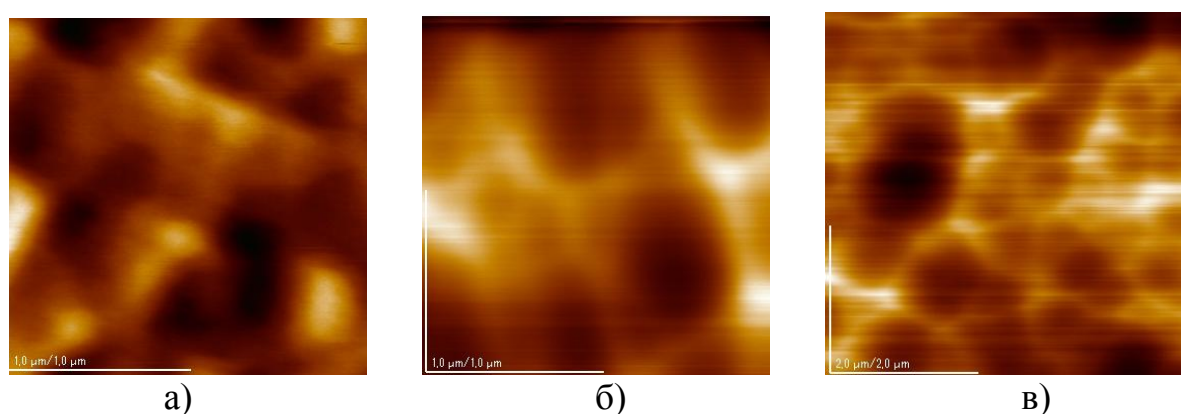


Рисунок 3.28 – Покрyтия NiCrTiNbCu (а), NiCrTiFeCu (б), NiCrZrFeCu

Для поликристаллических сплавов, к которым относится большинство наших покрытий, насчитывается 12 дислокационных субструктур (ДСС) (рисунок 3.29).

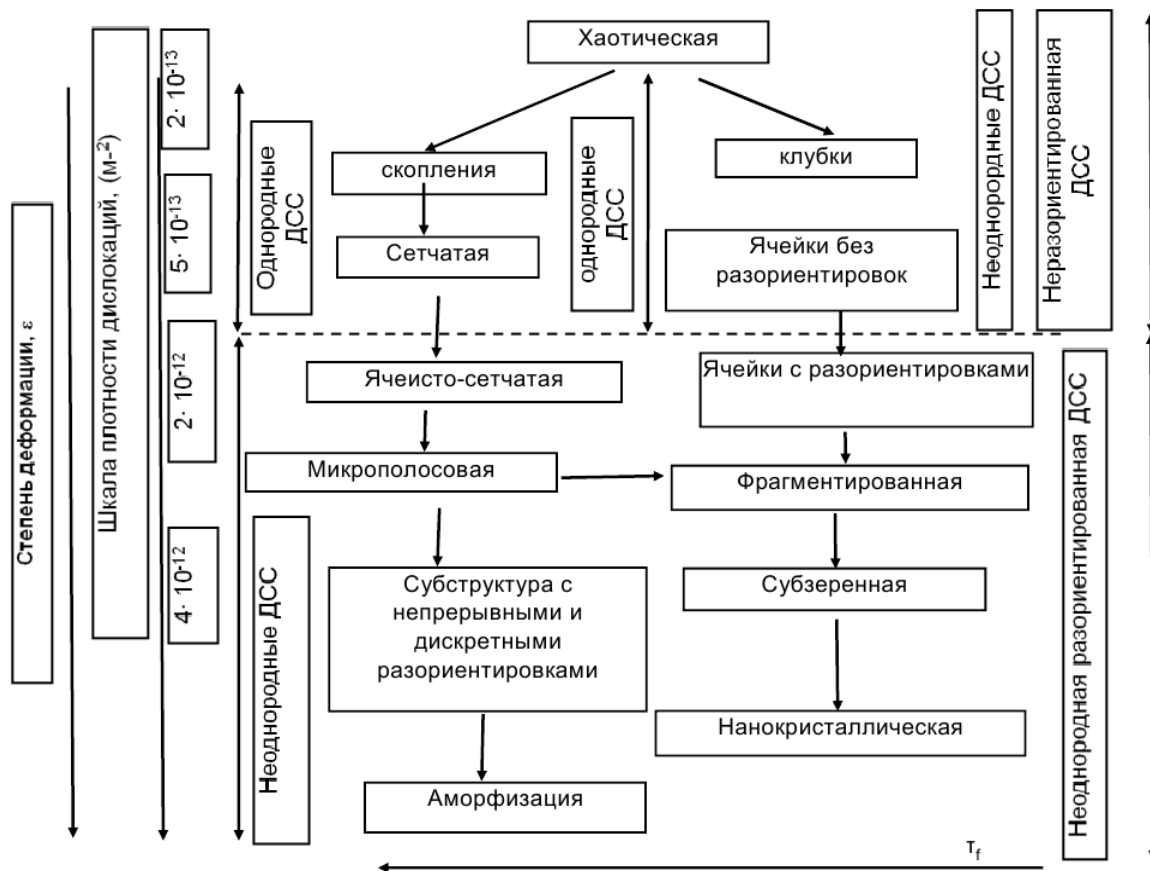


Рисунок 3.29 – Схема превращений типов ДСС

Большинство типов ДСС относятся к ячеистой субструктуре, аналогичную ячейкам Бенара. Но такие ячейки обнаружены не только в вязкой жидкости и в сплавах под давлением, но и на солнце, где ее плазма также имеет большую вязкость (рисунок 3.30,а).

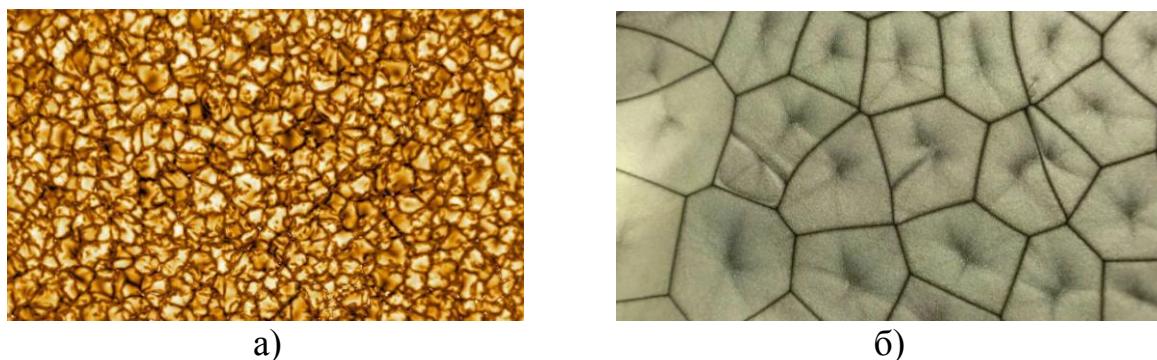


Рисунок 3.30 – Статическое изображение поверхности фотосферы от солнечного телескопа Иноуэ, январь 2020 г (а); ячейки Бенара с силиконовым маслом ПМС-10 с алюминиевой пудрой (б)

Размер ячеек примерно 1500 мкм. Скорость течения материи в них – от 400 до 200 м/с. В среднем, фотосфера Солнца покрыта ~ 4 млн. такими «гранулами». Эти конвекционные потоки – динамический процесс. Исчезают и появляются. Время существования «гранулы» – от 8 до 20 минут.

В природе также встречаются образования, похожие на ячейки Бенара (рисунок 3.31). На этом фото показаны вертикально стоящие базальтовые столбы в форме плотно прилегающих друг к другу правильных призм, чаще всего шестигранных. Они соответствуют карандашам на 3.23, б. По поводу базальтов сделали предположение, что справедлива контракционно-конвективная модель возникновения столбчатой отдельности, согласно которой в слое жидкой излившейся лавы по мере ее остывания создаются условия для конвекции Рэлея-Бенара.

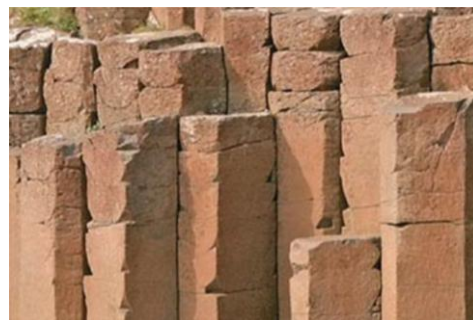


Рисунок 3.31 – Столбчатые базальты на северном побережье Ирландии

3.1.9 Автоволновые процессы

Перечисленные выше модели можно рассмотреть и с позиции возникновения автоволновых процессов. Сами термины «автоволновой процесс», «автоволна» (АВ) были предложены Р.В.Хохловым, хотя теория автоволн была начата математиками – работы Р.Фишера (1937), А.Н.Колмогорова, Г.И.Петровского и И.С. Пискунова (1937), Н.Винера и А.Розенблюта (1946), А.Тьюринга (1952) – задолго до их экспериментального открытия. В последующем теория АВП стала неотъемлемой частью теории самоорганизации или синергетики.

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.

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.

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.

Таким образом, автоволна – один из результатов самоорганизации в термодинамически активных неравновесных системах. Это самоподдерживающийся волновой процесс, существующий в нелинейных средах, содержащих распределённые источники энергии. Период, длина волны, скорость распространения, амплитуда и другие характеристики автоволны определяются исключительно локальными свойствами среды.

Кроме движения фронта горения к автоволновым процессам относятся колебательные химические реакции в активных средах, распространение импульса возбуждения по нервному волокну, волны химической сигнализации в колониях некоторых микроорганизмов, автоволны в сегнетоэлектрических и полупроводниковых плёнках, популяционные автоволны, распространение эпидемий и многие другие явления.

Такое многообразие АВП приводит к многообразию механизмов их возникновения, которые не всегда понятны и не всегда описываются простыми математическими моделями. Так дело обстоит со многими АВП в конденсированных средах и системах.

Из параграфов 3.1.6 и 3.1.8 следует, что ячеистой структуре «в статике» или «в замороженном виде» соответствует волновой процесс. Это особенно видно по следующему эксперименту. Микротвердость покрытия измерялась на микротвердомере HVS – 1000 А по методу Виккерса вдоль, поперек и по диагонали образцов. Исследовалось около 50 образцов. Некоторые характерные результаты показаны на рисунке 3.32.

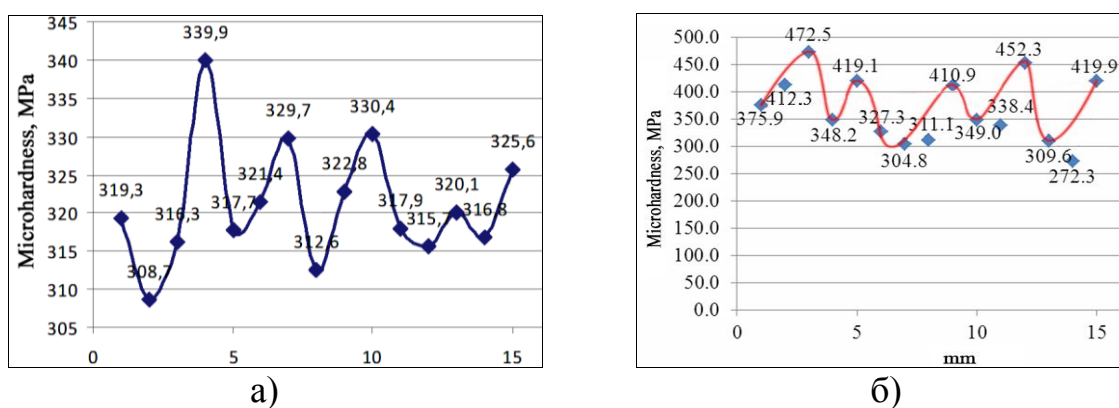


Рисунок 3.32 – Микротвердость ZnCuAl вдоль (а) и поперек (б) образца

Полученные нами выше экспериментальные результаты укладываются в модель макроскопической локализации пластического течения. Там

показано, что локализация пластического течения в металлах и сплавах имеет ярко выраженный волновой характер (рисунок 3.33,а). При этом на стадиях легкого скольжения, линейного и параболического деформационного упрочнения, а также на стадии предварительного разрушения наблюдаемые картины локализации суть разные типы волновых процессов. Анализ волновых характеристик таких процессов позволил измерить скорость их распространения ($\sim 10^{-4}$ м/с), длину волны ($\sim 10^{-2}$ м) и установить, что дисперсионное соотношение для таких волн имеет квадратичный характер.

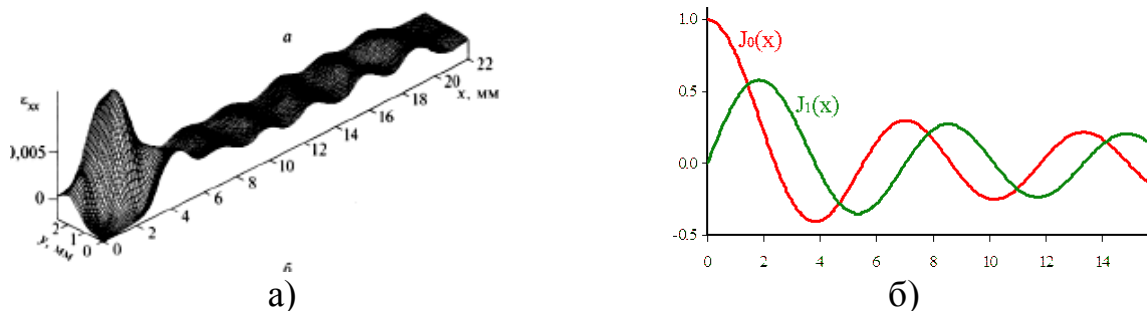


Рисунок 3.33 – Распределения локальных удлинений на FeSi (а); графики функций Бесселя (б)

Мы рассмотрели задачу о кристаллизации осаждаемого покрытия в форме цилиндра конечных размеров с подвижной границей раздела фаз. Уравнение, описывающее этот процесс в подвижной цилиндрической системе координат, движущейся по закону $\beta(t)$, имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right], \quad (3.11)$$

где α - коэффициент температуропроводности.

В результате решение получено в виде:

$$T(r, z) = \frac{T_0 R}{\sqrt{\pi z}} I_0 \left(\frac{2r}{R} \right). \quad (3.12)$$

Радиальная и осевая составляющие градиента температуры равны:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{2}{z} \frac{T_0}{\sqrt{\pi}} I_1 \left(\frac{2r}{R} \right), \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{RT_0}{\sqrt{\pi z^2}} I_0 \left(\frac{2r}{R} \right). \quad (3.14)$$

Оба уравнения, содержащие функции Бесселя $I_0(2r/R)$ и $I_1(2r/R)$,

показывают волновой характер затвердевания покрытия (рисунок 3.33,б). Движение границы раз дела фаз приводит к нелинейности системы уравнений, что и приводит к возникновению автоволн.

3.2 Толщина поверхностного слоя твердых тел

3.2.1 Толщина слоя

Согласно современным представлениям, поверхностный слой представляет собой очень тонкую фазу, находящуюся в термодинамическом равновесии с объемом. Нами предложена модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов. Схематически эта модель представлена на рисунке 3.34а. Эта модель зависит от одного фундаментального параметра – атомного объема элемента, который периодически изменяется согласно таблице Д.И. Менделеева (рисунок 3.34, б).

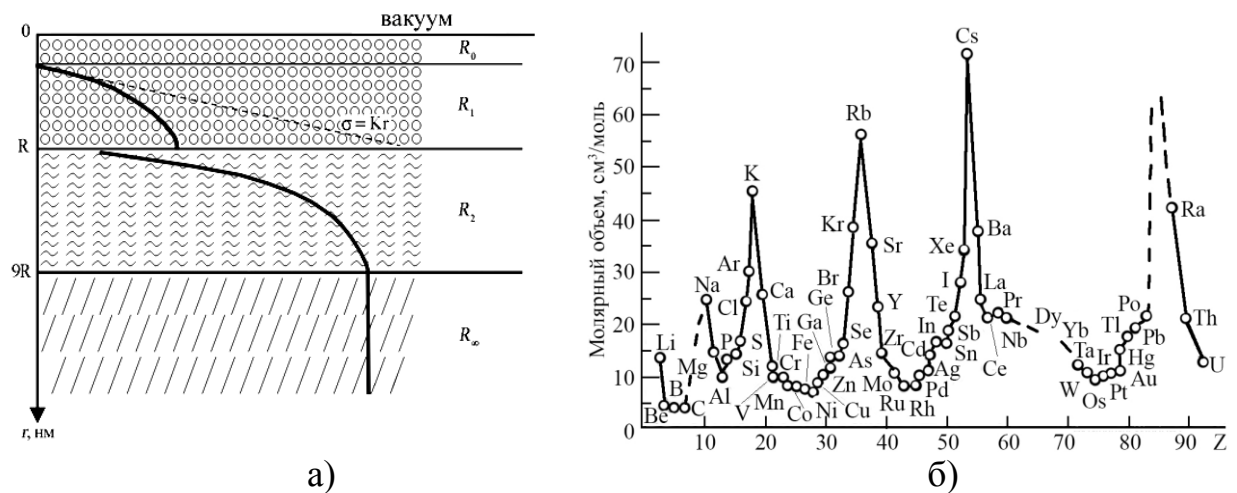


Рисунок 3.34 – Схематическое изображение поверхностного слоя (R_0 - слой де Бройля; R_1 – слой R(I); R_2 - слой R(II); R_∞ – слой массивного образца) (а); периодическое изменение атомного объема элементов (б)

Нами предложена эмпирическая формула для расчета толщины поверхностного слоя:

$$R(I)_m = 0.17 \cdot 10^{-9} \cdot \nu(m) = 0.17 \cdot \nu(\text{нм}), \quad (3.15)$$

где $\nu = M/\rho$, M – молярная (атомная) масса ($\text{кг}/\text{моль}$), ρ – плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$), которые можно найти в справочниках физических величин.

Для поверхностной энергии кристалла для разных его граней была получена формула:

$$\sigma(hkl) = 0.7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m \cdot l(hkl), \quad (3.16)$$

где T_m – температура плавления кристалла, а $l(hkl)$ для кристаллов с объемно-

центрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) кубической структурой задается соотношениями (3): при $a = R(I)$, σ :

$$\begin{aligned}
 \text{Pm}3\text{m}, Z = 1, l_{100} &= 2a, l_{110} = a\sqrt{2}, l_{111} = 2a/\sqrt{3} \\
 \text{Im}3\text{m}, Z = 2, l_{100} &= a, l_{110} = a\sqrt{2}, l_{111} = a/\sqrt{3} \\
 \text{Fm}3\text{m}, Z = 4, l_{100} &= a, l_{110} = a\sqrt{2}, l_{111} = 2a/\sqrt{3} \\
 \text{Fd}3\text{m}, Z = 8, l_{100} &= a/2, l_{110} = a/\sqrt{2}, l_{111} = 2a/\sqrt{3}
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

Чтобы учесть анизотропии не кубических кристаллов, нужно уравнения (3.15) и (3.16) расписать, учитывая направления граней кристалла. Выпишем их окончательно:

$$\begin{aligned}
 R(I)_{x=a} &= 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot x(a)^3, \\
 R(I)_{y=b} &= 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot y(b)^3, \\
 R(I)_{z=c} &= 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot z(c)^3.
 \end{aligned}
 \tag{3.18}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_a &= 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_a(I)/R(I) \\
 \sigma_b &= 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_b(I)/R(I) \\
 \sigma_c &= 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_c(I)/R(I).
 \end{aligned}
 \tag{3.19}$$

3.2.2 Толщина поверхностного слоя некоторых переходных металлов

Мы рассмотрим некоторые переходные металлы 5-ой и 6-ой группы таблицы Д.И. Менделеева: ванадий ($_{23}\text{V}$), ниобий ($_{41}\text{Nb}$), тантал ($_{73}\text{Ta}$), хром ($_{24}\text{Cr}$), молибден ($_{42}\text{Mo}$), вольфрам ($_{74}\text{W}$). Кратко перечислим их физические свойства. У словосочетания «переходные металлы» существуют два понятия. Во-первых, к переходным металлам относятся элементы с частично заполняющимися уровнями 3d, 4d и 5d-оболочками. Во-вторых, иногда к переходным металлам относят 4f- и 5f-оболочки. Мы этого делать не будем. На сегодняшний день теория переходных металлов пока не завершена, особенно это касается наноструктурного состояния. Кристаллы переходных металлов показаны на рисунке 3.35.

Кратко отметим некоторые отличия в физических характеристиках переходных металлов, по сравнению с другими металлами:

- 1) высокая прочность и высокая температура плавления связаны, в основном, с большой энергией связи поверхности этих металлов;
- 2) большой электронной удельной теплоемкости отвечают тяжелые электронные массы;
- 3) сильному магнетизму следует парамагнитная восприимчивость;
- 4) для некоторых типов переходных металлов наблюдается высокая температурная сверхпроводимость;
- 5) у некоторых переходных металлов обнаруживаются режим аномальных явлений переноса.



Рисунок 3.35 – Кристаллы переходных металлов

Воспользуемся соотношениями (3.15)-(3.17) и рассчитаем величины $R(I)$ и σ , представленные в таблице 3.7, а число слоев $n=R(I)/a$, где a – постоянная элементарной ячейки для решетки кристалла.

Таблица 3.7 – Поверхностный слой и энергия переходных металлов

Металл	Структура	(hkl)	T_m, K	$R(I), nm$	$\sigma_{(hkl)}, Дж/м^2$
V	Im3m, $a = 0.3024$ нм, $Z= 2, NaCl$	(100)	2160	1.4 (5)	1.512
		(110)		1.9 (6)	2.117
		(111)		0.8 (3)	0.889
Nb	Im3m, $a = 0.3301$ нм, $Z= 2, NaCl$	(100)	2741	1.8 (5)	1.919
		(110)		2.5 (8)	2.687
		(111)		1.1 (3)	1.129
Ta	Im3m, $a = 0.3310$ нм, $Z= 2, NaCl$	(100)	3290	1.9 (6)	2.303
		(110)		2.7 (8)	3.224
		(111)		1.1 (3)	1.355
Cr	Im3m, $a = 0.2885$ нм, $Z= 2, NaCl$	(100)	2130	1.2 (4)	1.491
		(110)		1.7 (6)	2.087
		(111)		0,7 (2)	0.877
Mo	Im3m, $a = 0.3147$ нм, $Z= 2, NaCl$	(100)	2896	1.6 (5)	2.027
		(110)		2.2 (7)	2.838
		(111)		0.9 (3)	1.192
W	Im3m, $a = 0.3160$ нм, $Z= 2, NaCl$	(100)	3695	1.6 (5)	2.587
		(110)		2.2 (7)	3.622
		(111)		0.9 (3)	1.522

Из таблицы 3.7 следует, что толщина поверхностного слоя $R(I)$ попадает в наноструктурную область с размерами от 1.4 нм (V) до 1.6 нм (W) для кристаллической грани (100).

3.2.3 Толщина поверхностного слоя магнитных сплавов

На основе уравнения (3.15) вводится представление о поверхностном

слое магнитных наноструктур. Этот слой состоит из двух частей. Слой R(I) состоит из небольшого числа (до 10) монослоев кристаллической решетки. Слой R(II) простирается на расстояние порядка 10R (до 100 нм). Начиная с этого расстояния проявляются размерные эффекты. Для других магнитных структур из таблицы 3.8 толщины R(I) и R(II) испытывают небольшой разброс. Размерные эффекты проявляются в температуре Кюри, в сильном увеличении коэрцитивной силы и магнитного момента, в сдвиге петель гистерезиса, в необратимости кривых намагничивания и т.д.

Таблица 3.8 – Толщина поверхностного слоя магнитных наноструктур

Минерал	T_m, K	$\sigma, Дж/м^2$	R(I), нм	R(II), нм
Fe	1811	1,268	2,2	2,2
Fe ₃ O ₄	2230	1,561	7,7	77
Fe ₂ TiO ₄	1648	1,156	7,8	78
MnFe ₂ O ₄	1773	1,241	8,4	84
MgFe ₂ O ₄	2023	1,416	7,3	73

На рисунке 3.36 приведена размерная зависимость температуры Кюри некоторых магнитных структур.

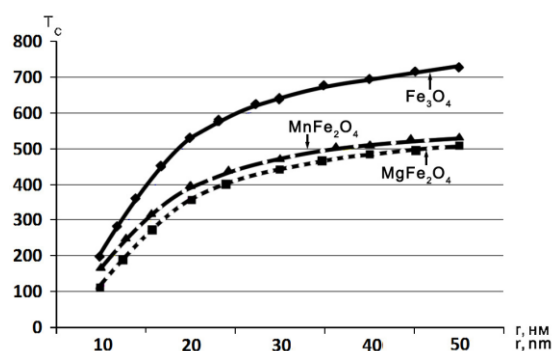


Рисунок 3.36 – Размерная зависимость температуры Кюри T_C

Создание магнитных наночастиц с температурой Кюри в интервале (300-340) К позволяет добиться саморегулирующегося нагрева опухолевых тканей в переменном магнитном поле. Для магнетита это соответствует частицам ≈ 15 нм (рисунок 3.36).

При $h = R$ происходит структурный фазовый переход (рисунок 3.34,а) геометрического типа. Нами приведена простая формула для критического размера кластера, менее которого магнитный кластер теряет магнитное упорядочение и переходит в магнитное неупорядоченное (например, парамагнитное) состояние при любой температуре:

$$R_{cr} \approx 2 \cdot 10^{-8} \cdot T_C^{-1/2}, \quad (3.20)$$

где T_C – температура Кюри массивного образца.

Из уравнения нижний предел для магнетита равен $R_{cr} \approx 1$ нм, а верхний предел оценивается $R_{cr} \approx 10$ нм. Эти оценки попадают в диапазон $R(I) = 7,7$ нм

(таблица 3.8). Из рисунка 3.36 и таблицы 3.8 следует, что для намагниченности магнетита скачок $\Delta M = 0,5M_0$, где M_0 – намагниченность насыщения объемного образца магнетита ($83 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$). Для кубических наночастиц с диагональю $6,5 \text{ нм}$ (т.е. близкое к $7,7 \text{ нм}$) намагниченность насыщения равна $39,5 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. Таким образом, скачок $\Delta M \approx 0,48M_0$, что также близко к полученному нами результату.

3.2.4 Толщина поверхностного слоя сплавов рутения

Здесь мы рассмотрим анизотропию поверхностного слоя и анизотропию поверхностной энергии кубических кристаллов рутения, которые выделяются своей дешевой стоимостью среди металлов платиновой группы. Рутений можно выделять из отработанного ядерного топлива. Благодаря уникальным свойствам кристаллов рутения они нашли применение в качестве электродных материалов в конденсаторах оперативной памяти и катализаторов в топливных ячейках.

Таблица 3.9 – Толщина поверхностного слоя и анизотропия поверхностной энергии кубических кристаллов рутения

Кристалл рутения	Структура	(hkl)	$T_m, \text{ K}$	$R(I), \text{ нм}$	$\sigma(\text{hkl}) \text{ Дж/м}^2$
AlRu Рутенийалюминий	Pm3m $a = 0.2980 \text{ нм}$ $Z = 1, \text{ CsCl}$	(100)	2373	5.4 (18)	3.322
		(110)		1.9 (6)	0.833
		(111)		3.2 (11)	1.954
HfRu Рутенийгафний	Pm3m $a = 0.3215 \text{ нм}$ $Z = 1, \text{ CsCl}$	(100)	2673	6.8 (21)	3.742
		(110)		2.4 (7)	1.336
		(111)		2.0 (6)	2.201
YbRu Рутенийиттербий	Pm3m $a = 0.3360 \text{ нм}$ $Z = 1, \text{ CsCl}$	(100)	1773	7.8 (23)	2.482
		(110)		2.8 (8)	0.886
		(111)		4.6 (14)	1.460
ScRu Рутенийскандий	Pm3m $a = 0.3203 \text{ нм}$ $Z = 1, \text{ CsCl}$	(100)	1833	6,8 (21)	2.566
		(110)		2.4 (8)	0.916
		(111)		4.0 (13)	1.509
TiRu Рутенийтитан	Pm3m $a = 0.3203 \text{ нм}$ $Z = 1, \text{ CsCl}$	(100)	2423	6,8 (21)	3.382
		(110)		2.4 (8)	1.211
		(111)		4.0 (13)	1.989
ZrRu Рутенийцирконий	Pm3m $a = 0.3253 \text{ нм}$ $Z = 1, \text{ CsCl}$	(100)	2403	7.2 (22)	3.364
		(110)		2.6 (8)	1.201
		(111)		4.2 (13)	1.970
Al ₁₂ Ru Рутенийдодеалюминий	Im3m $a = 0.8120 \text{ нм}$ $Z = 2, \text{ Al}_{12}\text{W}$	(100)	898	27.8 (34)	0.689
		(110)		19.9 (24)	0.449
		(111)		16.4 (20)	0.405
GeRu Рутенийгерманий	Fm3m $a = 0.4846 \text{ нм}$ $Z = 4, \text{ FeSi}$	(100)	1748	2.9 (6)	1.224
		(110)		1.9 (4)	0.874
		(111)		3.4 (7)	1.440

Используя уравнения (3.15)-(3.17) рассчитаем указанные величины и представим их в таблице 3.9. Таблица 3.9 показывает, что толщина слоя

кубических кристаллов рутения во всех направлениях не превышает $R(I) < 10$ нм, за исключением Al_2Ru , для которого $R(I) \approx 20$ нм и $R(II) \approx 200$ нм – это больше нанотехнологической границы.

3.2.5 Диффузия газа пластиной нанометровой толщины

Поверхностный слой твердого тела представляет собой наноструктуру (рисунок 3.34, а). Диффузией в твердых телах интересовались с давних времен. На рисунке 3.37 показан сам процесс диффузии в металлах.

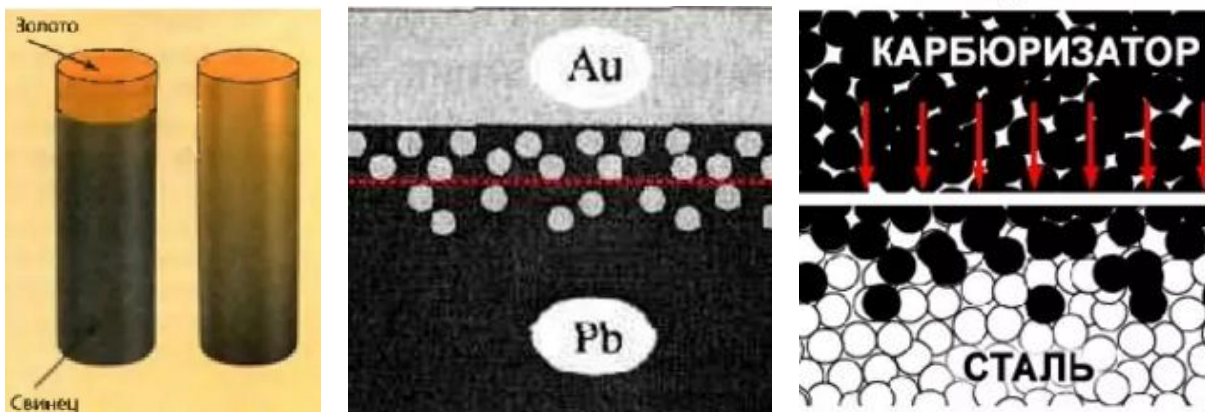


Рисунок 3.37 – Диффузия в металлах

Рассмотрим задачу о диффузии газа пластиной нанометровой толщины $R(I)$. Для простоты и сравнения ограничимся стационарным случаем. Тогда уравнение диффузии будет иметь вид:

$$\frac{d}{dx} \left(D(x) \frac{dC}{dx} \right) = 0. \quad (3.21)$$

В классическом случае коэффициент диффузии $D(x) = \text{const}$, а в нашем - $D(x) = D_0 (1 - R(I) / (R(I) + x))$. С учетом размерного эффекта:

$$\frac{x}{x + R(I)} \frac{dC}{dx} = \frac{c_1}{D_0}. \quad (3.22)$$

Здесь c_1 – постоянная интегрирования. Решение (3.22) имеет вид:

$$C(x) = c_1 / D_0 (x + R(I) \ln x) + c_2. \quad (3.23)$$

Если в (3.21) $D(x) = \text{const}$, то имеем классическое решение задачи о диффузии для неограниченной пластины:

$$C(x) = c_1 x + c_2. \quad (3.24)$$

В отличие от классической задачи в уравнении (3.23) появляется логарифмический член. Это приводит к расходимости в начале координат. Поэтому граничные условия нужно задавать не при $x=0$, а при $x=R(0)$ – длине де Бройлевской волны электронов. Только в этом случае имеют смысл классические уравнения диффузии. Существенно, что, согласно (3.8), уравнение диффузии нанопластины зависит как от материала пластины через коэффициент диффузии массивного образца D_0 , так и от размерного фактора $R(I)$. В классическом случае такой зависимости нет.

Рассмотрим теперь взаимодействие газа азота на наши покрытия. Сам этот процесс используется уже давно и называется методом азотирования. В качестве источника газовой плазмы применялся плазменный источник «ПИНК» с комбинированным накаливаемым и полым катодом. На рисунке 3.38 показаны, в качестве примера, АСМ – покрытий CrNiTiFeAl, полученных в среде аргона и азота. Видно их различие из-за большей величины ионного радиуса у аргона, чем у азота.

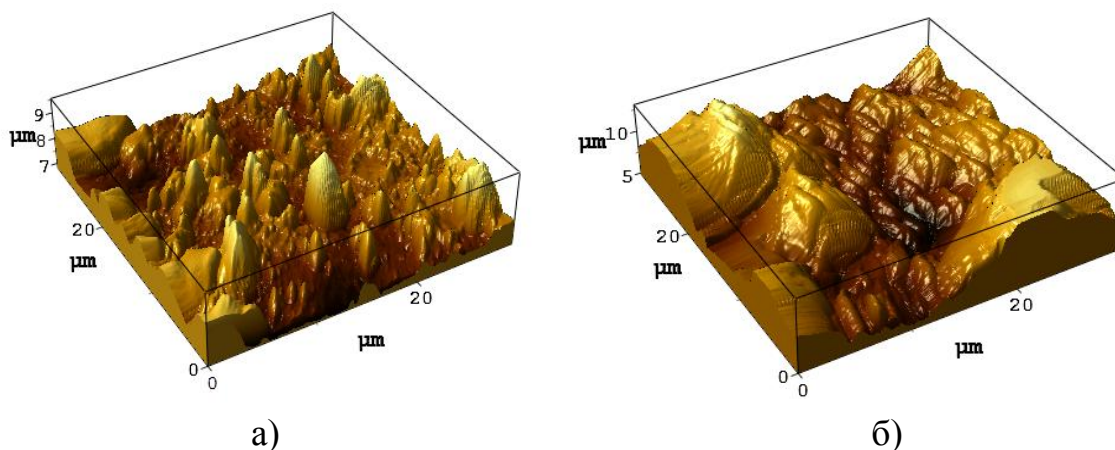
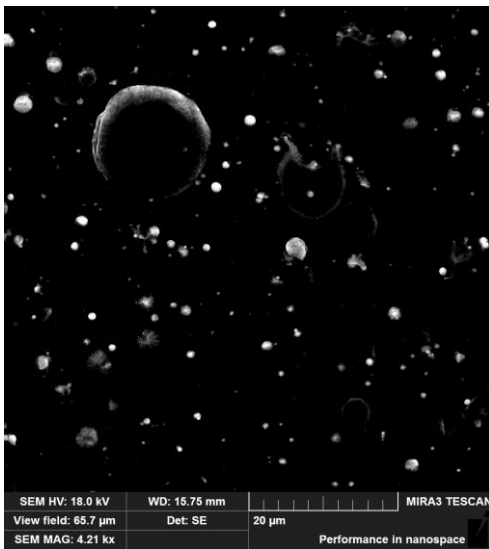
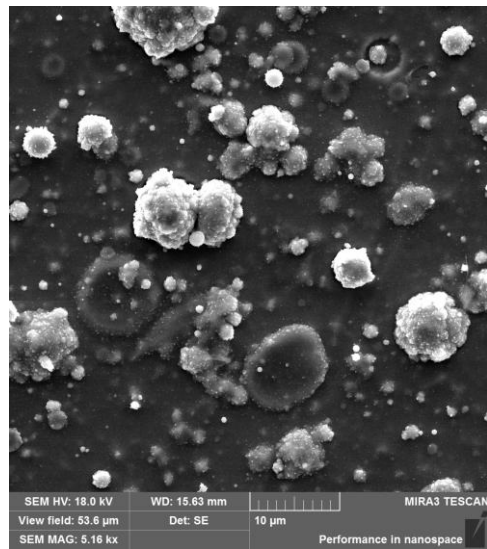


Рисунок 3.38 – АСМ-изображения покрытия CrNiTiFeAl в среде аргона (а) и азота (б)

На рисунке 3.39 показано РЭМ-изображение многослойного покрытия Ti/Ti+Cu (в аргоне) и TiN/(Ti+Cu) (в азоте), на рисунке 3.40 – многослойная карта ЭДС и на рисунке 3.41 – спектр РФЭС этих покрытий.

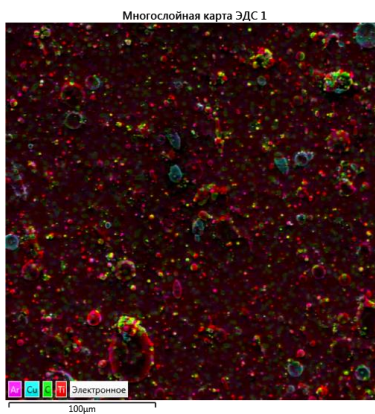


а)

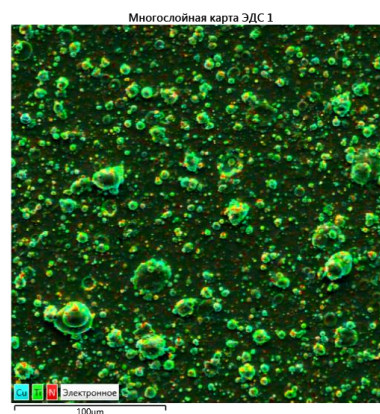


б)

Рисунок 3.39 – РЭМ-изображение многослойного покрытия Ti/Ti+Cu (в аргоне) и TiN/(Ti+Cu) (в азоте)

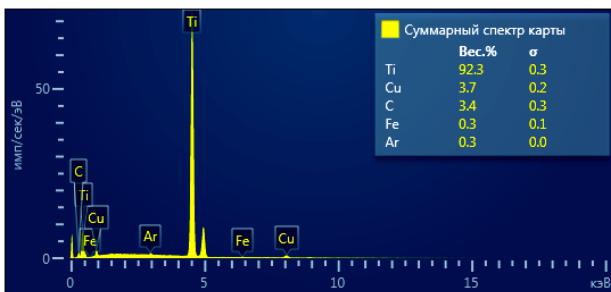


а)

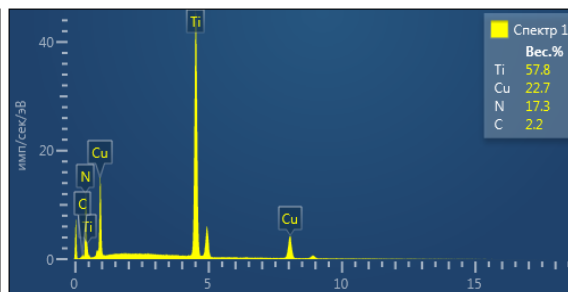


б)

Рисунок 3.40 – ЭДС-изображение многослойного покрытия Ti/Ti+Cu (в аргоне) и TiN/(Ti+Cu) (в азоте)



а)



б)

Рисунок 3.41 – РФЭС многослойного покрытия Ti/Ti+Cu (в аргоне) и TiN/(Ti+Cu) (в азоте)

Результаты измерения микротвердости Ti+(Ti+Cu) в аргоне и TiN+(Ti+Cu)N в азоте представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Микротвердость Ti+(Ti+Cu) в аргоне и TiN+(Ti+Cu)N в азоте

Покрытие	HV0.1	HV0.025	HV0.01
Ti+(Ti+Cu)	499,4	539,9	559,8
TiN+(Ti+Cu)N	2288,2	2828,5	3227,3

Среднее $\mu=2781$ HV в азоте в пять раз больше, чем в аргоне $\mu = 533$ HV. Результаты измерения коэффициента трения Ti+(Ti+Cu) в аргоне и TiN+(Ti+Cu)N в азоте представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Коэффициент трения покрытий Ti+(Ti+Cu) в аргоне и TiN+(Ti+Cu)N в азоте

Покрытие	μ_1	μ_2	μ_{cp}
без покрытия	0,154	0,148	0,151
Ti+(Ti+Cu)	0,247	0,220	0,234
TiN+(Ti+Cu)N	0,306	0,310	0,308

Для сопротивления абразивному и адгезионному изнашиванию покрытия должны иметь высокую твердость и высокое значение упругого восстановления, что особенно важно в условиях ударных, абразивных и эрозионных воздействий. Такая величина, как Н/Е, характеризующая стабильность материала к упругой деформации разрушения и названная индексом пластичности, может использоваться для оценки износостойкости покрытий. Индекс пластичности Н/Е у сверхтвердых покрытий должен быть равен $\approx 0,1$ и более. Для этого у покрытия с высокой твердостью Н должен быть относительно низкий модуль упругости Е.

Синтезированные нами Ti-Cu-N покрытия обладали твердостью со средним значением до 32 ГПа, модулем упругости 400-550 ГПа, степенью упругого восстановления 0,69 и индексом пластичности около 0,15, что по совокупности параметров является одним из лучших примеров среди известных упрочняющих покрытий.

Результаты трибологических исследований (таблица 3.11) показали, что Ti-Cu-N покрытие, осажденное по оптимальному режиму вакуумно-дугового испарения композиционного Ti-Cu катода с плазменным ассистированием на твердую подложку, обладает низким коэффициентом трения, среднее значение которого равно $\mu=0,31$. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, приведенные на рисунке 3.41,б, подтверждают наличие меди в исследуемом покрытии. Поэтому можно сделать предположение, что медь, не образуя собственной кристаллической фазы и не находясь в кристаллической решетке других фаз, расположена на границах кристаллитов в аморфном состоянии. Время, за которое атомы меди образуют вокруг растущего кристаллита TiN замкнутую оболочку, определяет время роста кристаллита, а соответственно и его размер.

Таким образом, в работе показано, что добавление элемента меди с концентрацией до 12 ат.% в покрытие на основе титана, позволяет получать вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом многослойные

нитридные покрытия состава Ti-Cu-N с нанокристаллической структурой, где кристаллиты TiN со средним размером ≈ 20 нм окружены аморфным слоем меди толщиной 2-3 монослоя.

На толщину нашего покрытия влияют многие процессы и, в особенности, лазерное излучение. При лазерном облучении имеют место микро- и макроструктурные превращения из-за лазерных ударных волн (ЛУВ). Воздействие ЛУВ на твердое тело имеет ряд особенностей, включающих их избирательность действия на примесные атомы и интенсивное дефектообразование в области формирования ударной волны. Нами исследованы многофазные покрытия. На рисунке 3.42 показано 3D-изображение покрытий $AlFe_{0,43}$, полученное на атомно-силовом микроскопе NT-206, а на рисунке 3.43 – РЭМ изображение.

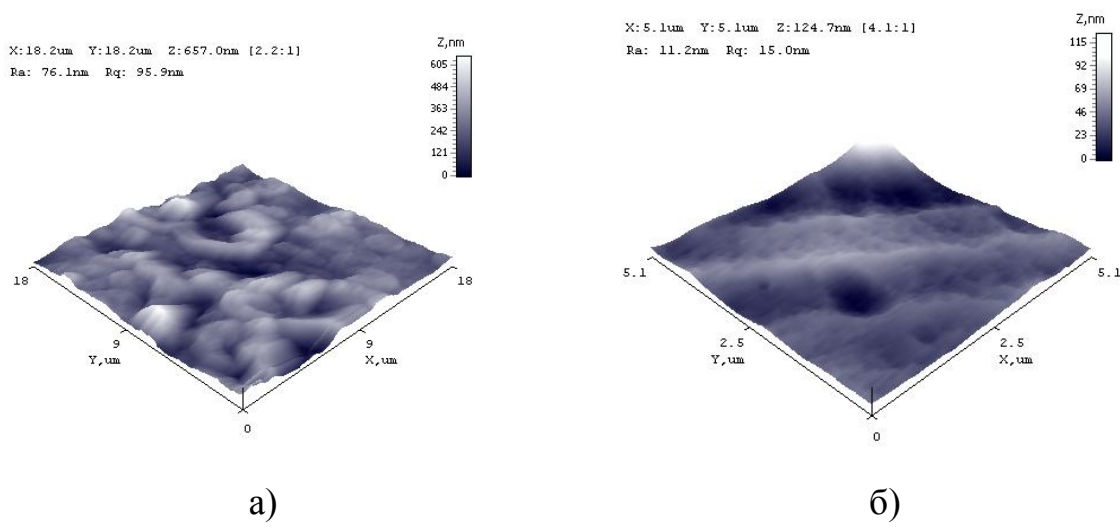


Рисунок 3.42 – 3D – изображение покрытия $AlFe_{0,43}$ до (а) и после (б) облучения

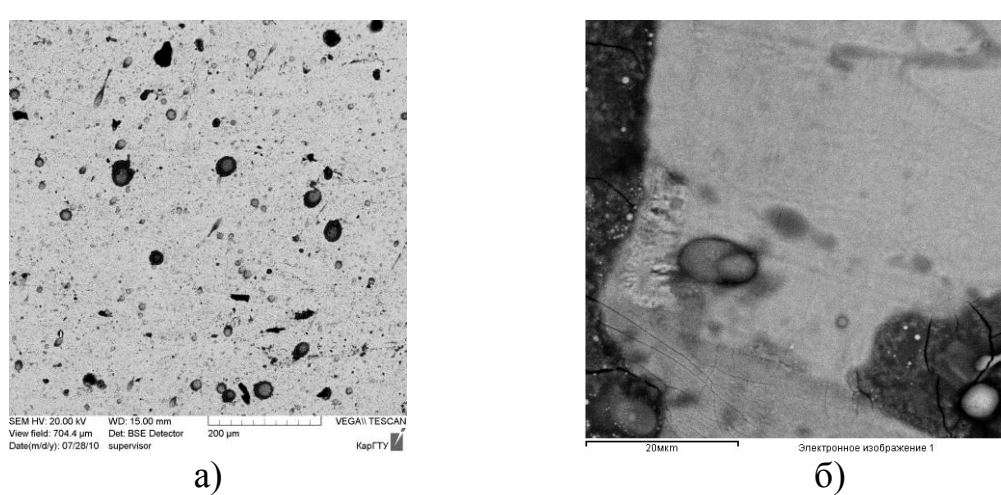


Рисунок 3.43 – РЭМ изображение покрытия $AlFe_{0,43}$ до (а) и после лазерного облучения (б)

Сравнение элементного состава до и после лазерного облучения

показывает, что состав покрытия сильно изменился из-за перемешивания с частицами металлической основы. Это связано, в первую очередь, с зависимостью коэффициента диффузии от состава металлической основы согласно уравнению (3.22). Полученный сплав представляет собой высокоэнтропийное соединение, которое содержит не менее пяти элементов.

Рекомендуемая литература

1 Анищенко В.С., Вадивасова Т.Е., Шиманский-Гайер Л. Динамическое и статистическое описание колебательных систем. – Москва-Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2005. – 156 с.

2 Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.

3 Заславский Г.М. Физика хаоса в гамильтоновых системах. – Москва-Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2004. – 288 с.

4 Зуев Л.Б. Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. – Новосибирск: Наука, 2008. – 328 с.

5 Мищенко Е.Ф., Садовничий В.А., Колесов А.Ю., Розов Н.Х. Автоволновые процессы в нелинейных средах с диффузией. – М.: Физматлит, 2010. – 395 с.

6 Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. – 490 с.

7 Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 508 с.

8 Фролов К.В. Современная трибология: Итоги и перспективы. – М.: Наука, 2008. – 480 с.

9 Хакен Г. Информация и самоорганизация: Макроскопический подход к сложным системам. – М.: Мир, 1991. – 240 с.

10 Шестопалова Л.П., Лихачёва Т.Е. Металловедение: макро- и микроскопический анализ металлов. – М.: МАДИ, 2017. – 56 с.

4 ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ И ИХ СВОЙСТВА

4.1. Структурно-фазовый состав многоэлементных покрытий

Здесь мы проведем исследование многоэлементных многофазных покрытий. Для осаждения покрытий использовались комбинации из двух или трех катодов. В качестве примера, мы рассмотрим катоды ZnCuAl и 12X18H10T. На рисунке 4.1 показано АСМ-изображение в 3D- и 2D-проекциях покрытия.

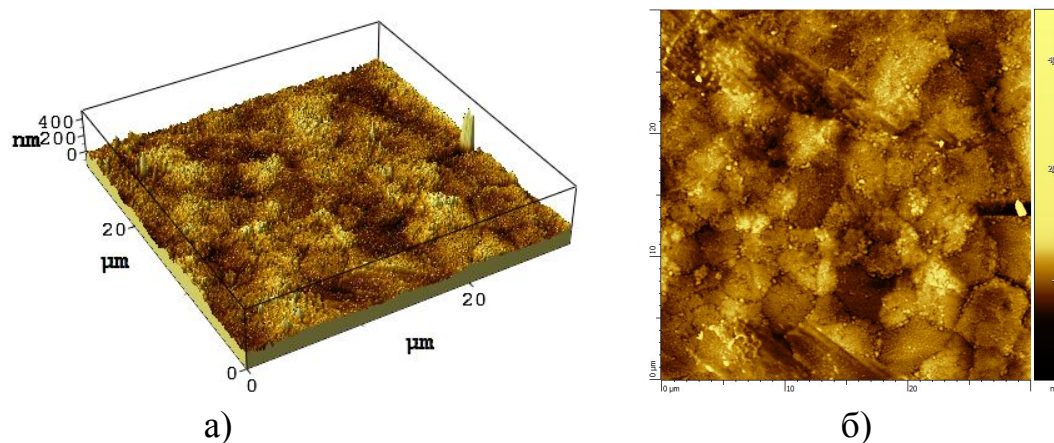


Рисунок 4.1 – АСМ-изображение в 3D- и 2D-проекциях покрытия FeCrNiTiAlZnCu

Из рисунка 4.1 видно, что АСМ-изображение представляет собой ячеистую структуру типа ячеек Бенара. На рисунке 4.2 показано РЭМ-изображение покрытия FeCrNiTiAlZnCu.

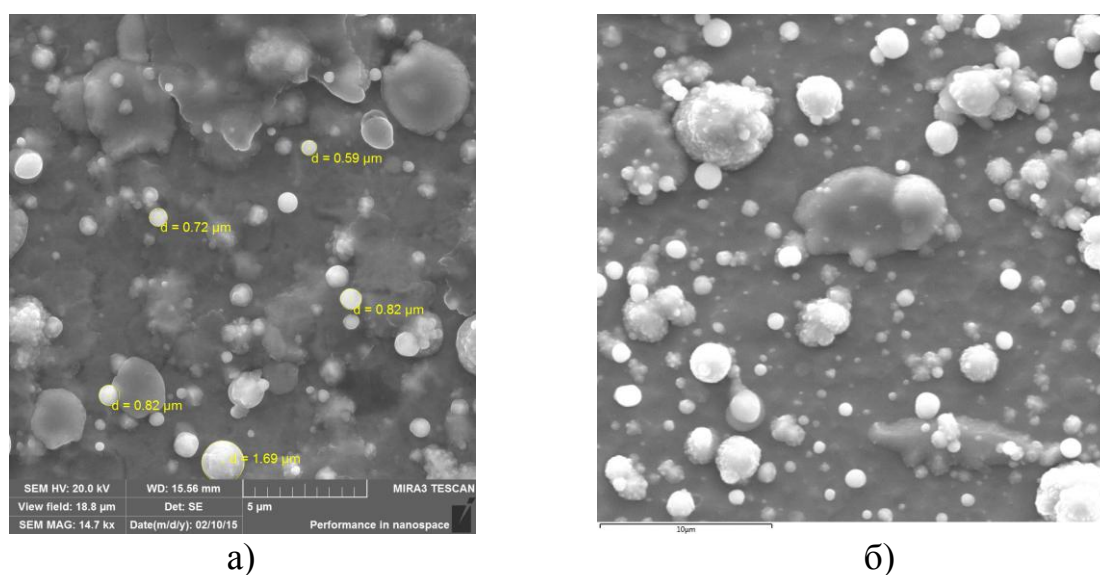


Рисунок 4.2 – РЭМ-изображение покрытия FeCrNiTiAlZnCu в аргоне (а) и в азоте (б)

Из рисунка 4.2 следует, что в покрытии FeCrNiTiAlZnCu присутствует капельная фаза и в аргоне, и в азоте. Капельная фаза при напылении ионно-плазменным методом деталей промышленных предприятий приводит к резкому снижению свойств покрытий. Чтобы устранить это нежелательное явление помимо осаждения двумя катодами, в качестве источника газовой плазмы применяется источник «ПИНК» с комбинированным накаливаемым и полым катодом. На рисунке 4.3 показан РФЭС, а на рисунке 4.4 – ЭДС покрытия.

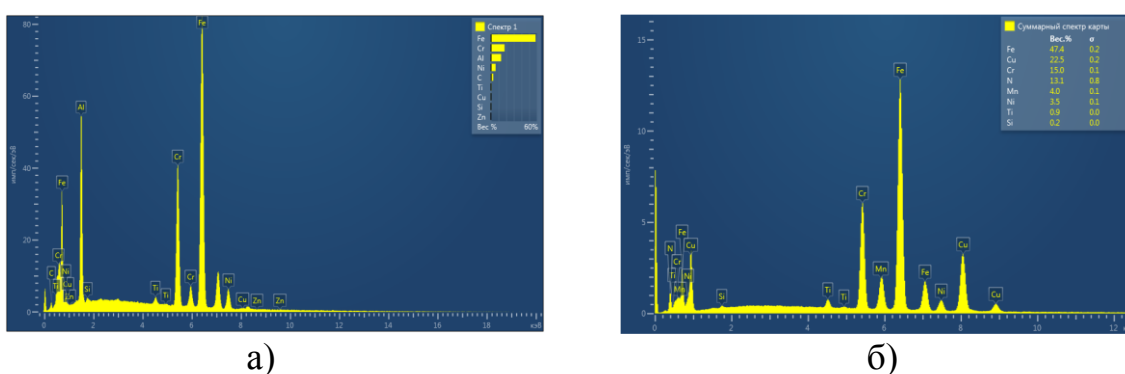


Рисунок 4.3 – РФЭС FeCrNiTiAlZnCu в аргоне (а) и в азоте (б)

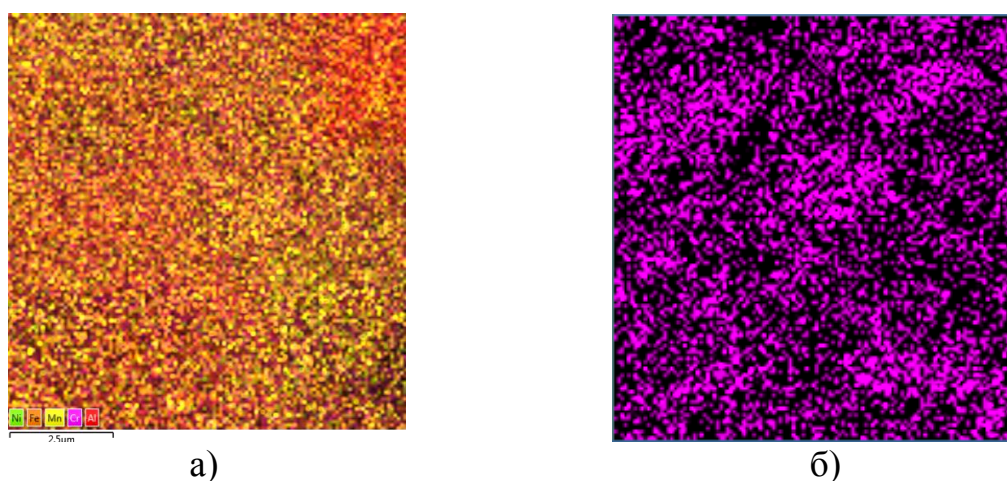


Рисунок 4.4 – ЭДС FeCrNiTiAlZnCu в аргоне (а) и в азоте (б)

Элементный состав покрытий приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Элементный состав покрытий в аргоне и в азоте

Элемент	Fe	Cr	Ni	Ti	Al	Zn	Cu	N
Содержание, %	58.4	17.8	6.2	0.6	13.3	0.1	0.4	-
	47.4	15.0	3.5	0.9	-	-	22.5	13.1

Из таблицы 4.1 видно, что покрытия в азоте существенно отличаются от покрытий в аргоне. Это различие связано с образованием нитридов металлов Fe, Cr, Ni, Ti. Медь не образует нитридов.

4.2 Особенности формирования многоэлементных покрытий

Многоэлементные многослойные покрытия имеют следующие отличительные качества: в них плохо образуются трещины; они обладают высокой адгезией; они имеют высокую ударную прочность; они содержат меньшую долю внутренних деформаций и напряжений. В качестве примера подходит покрытие TiCN, которое представляет собой двухфазную систему TiN–TiCN, которое приводит к увеличению прочностных и вязкостных параметров в сравнении с покрытием TiN (рисунок 4.5).

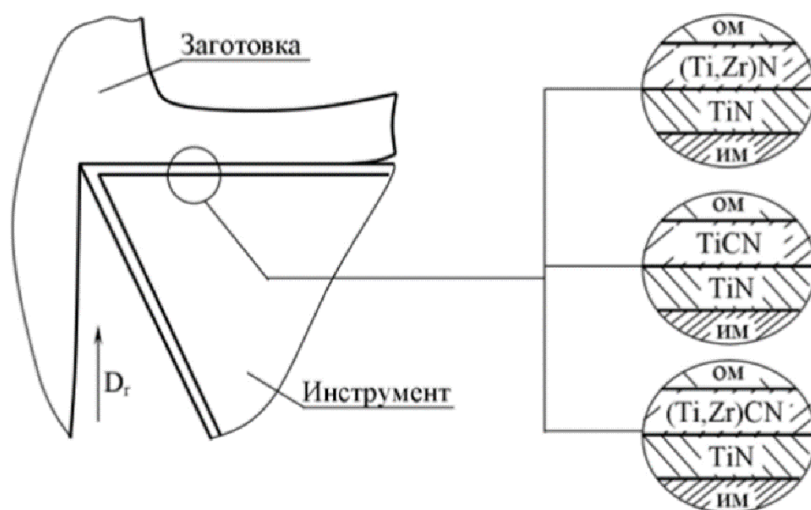


Рисунок 4.5 – Схемы конструкций многослойных покрытий TiN-TiCN и TiN-TiZrN, которые сравнивали с покрытием TiCN-TiN

Элементный анализ покрытий TiN-MoN показан на рисунке 4.6.

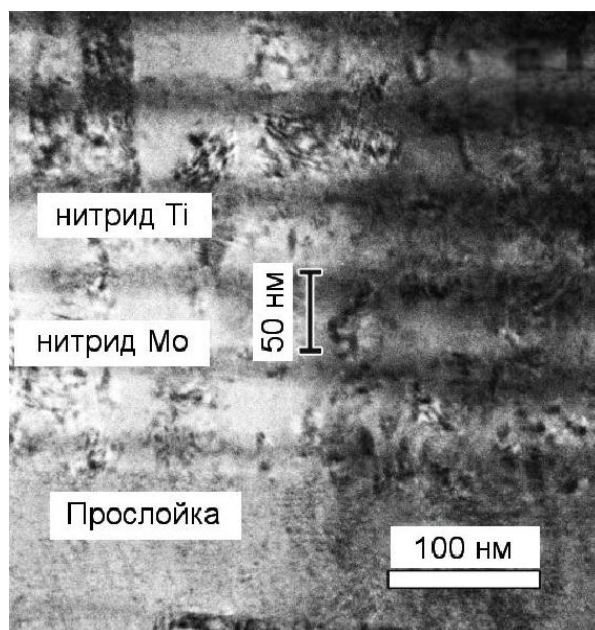


Рисунок 4.6 – ПЭМ изображение покрытия TiN-MoN

На формирование покрытий влияет, прежде всего, состояние поверхности. О поверхности легче судить по АСМ-изображениям покрытий, приведенных нами на рисунке 4.7.

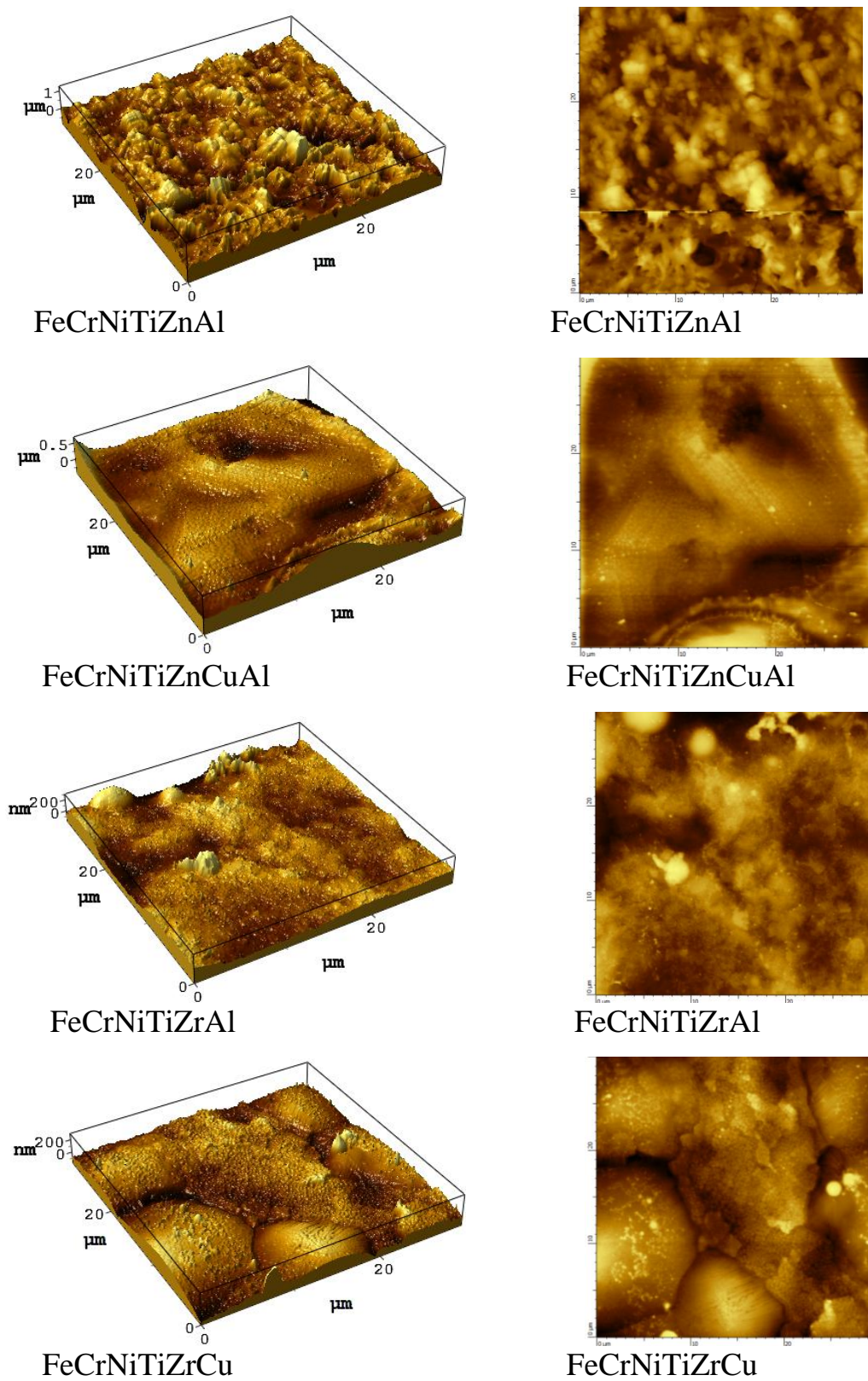


Рисунок 4.7 – АСМ-изображения многоэлементных покрытий в 3D- и 2D-проекциях

Проведем теперь срез покрытий (рисунок 4.8), используя Quanta 200 3D.

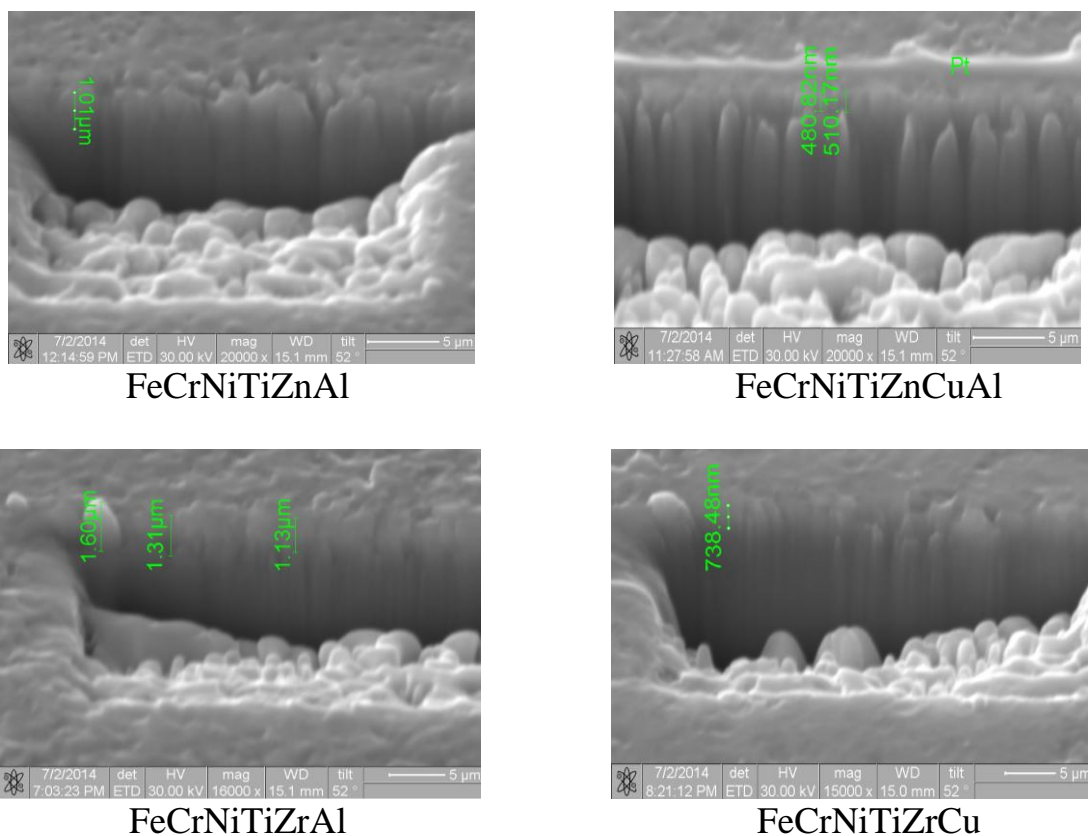


Рисунок 4.8 – Срез многоэлементных покрытий

На рисунках 4.7 и 4.8 представлены изображения ячеистой и карандашной структуры, схожие с ячейками Бенара. Особенностью поверхности, включая многоэлементные покрытия, является тот факт, что поверхность представляет собой наноструктуру.

Для поверхности существенную роль играет поверхностная энергия σ (Дж/м²), определяя такую важную характеристику покрытия, как энергия адгезии, ответственная за разрушение покрытия. Согласно Е. Оровану интенсивность разрушения материала определяется энергией адгезии на границе раздела фаз:

$$W_a = 2\sigma \cdot S. \quad (4.1)$$

Здесь S – площадь поверхности образца. В таблице 4.2 представлена энергия адгезии для покрытий, приведенных на рисунках 4.6 или 4.7. Поверхностная энергия σ определялась нами по Патенту. Суть этого метода заключалась в размерной зависимости толщины покрытия от его микротвердости или какого-нибудь физического свойства, например, удельного сопротивления покрытия.

Таблица 4.2 – Энергия поверхности и энергия адгезии покрытий

Покрытие	σ , Дж/м ²	W_a , Дж/м ²
FeCrNiTiZnAl	1.05	2.10
FeCrNiTiZnCuAl	1.16	2.32
FeCrNiTiZrAl	1.17	2.34
FeCrNiTiZrCu	1.19	2.38

При формировании покрытия в нем возникают внутренние напряженно-деформационные состояния (НДС) (рисунок 4.9).

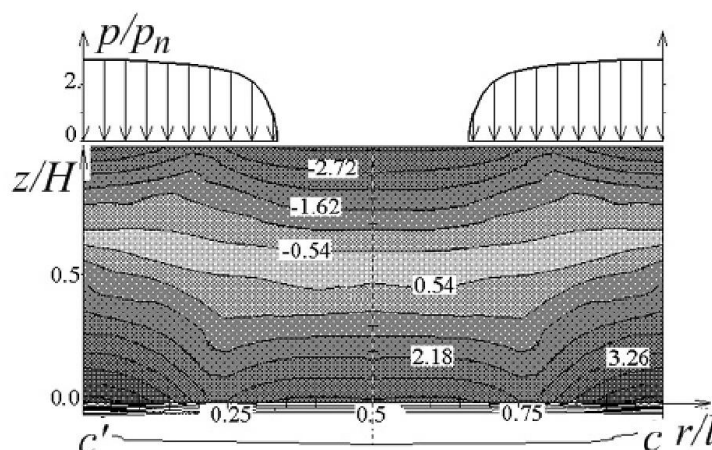


Рисунок 4.9 – Распределение контактных давлений и изолинии растягивающих-сжимающих напряжений $\sigma_r(r,z)/p_n$ в жестком покрытии и в подложке

В покрытие НДС вызывает энергетическое состояние, препятствующее адгезии и способствующее отрыву покрытия. Энергию НДС можно оценить по формуле:

$$W_{вн} = (\sigma_{вн}^2 / 2E) \cdot S \cdot h. \quad (4.2)$$

Здесь $\sigma_{вн}$ – внутреннее напряжение (Па), E – модуль Юнга (Па), h – толщина покрытия. Оценим $W_{вн}$ по данным рис. 4.8, а толщину покрытия h возьмем из рисунка 4.7. Модуль Юнга возьмем из катода 12X18H10T– $E=205 \cdot 10^9$ Па, $h=7 \cdot 10^{-6}$ м, $\sigma_{вн} \approx 1 \cdot 10^9$ Па, то получим $W_{вн} \approx 0.02$ (Дж/м²). Это означает, что наше покрытие $W_a \gg W_{вн}$ много больше энергии отрыва покрытия. Из уравнения 4.2 следует, что энергия отрыва $W_{вн}$ пропорциональна толщине покрытия h . Наши покрытия в среднем равны 7 мкм= $7 \cdot 10^{-6}$ м и если h увеличить в 100 раз, то мы будем иметь 0,7 мм= $7 \cdot 10^{-4}$ м и $W_{вн} \approx 2$ Дж/м² $\approx W_a$ и качество покрытия будет ненадежно. Однако, в уравнении 4.1 мы не учитываем размерную зависимость поверхностной энергии σ . В слое $R(I)=d$ поверхностная энергия равна действительно $\sigma=K$, $r=K \cdot h$, то есть она линейно зависит от толщины покрытия. Но эта линейная зависимость справедлива лишь при малой толщине поверхности. В эксперименте наблюдается смена

из линейной зависимости в постоянство $\sigma = \text{const}$. Иными словами, выражение 4.2 справедливо лишь при $h < 7$ мкм. В поликристаллических металлах влияние среднего размера зерна d на величину предела текучести σ_T принято описывать с помощью соотношения Холла-Петча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2}, \quad (4.3)$$

где σ_0 – напряжение, характеризующее сопротивление пластической деформации со стороны кристаллической решетки и дефектов решетки, препятствующих движению решеточных дислокаций; K – коэффициент, характеризующий вклад в упрочнение со стороны границ зерен.

Для предела текучести атомарно-гладких нанокристаллов нами получено:

$$\sigma_T = \sigma_0 + C \cdot \sigma \cdot d^{-1/2}. \quad (4.4)$$

Уравнение (4.4) по форме совпадает с уравнением Холла-Петча (4.3). Однако коэффициенты пропорциональности в обеих формулах различаются. В рассматриваемом случае поведение предела текучести малых частиц определяется также величиной их поверхностного натяжения σ по формуле (4.4). Для малых d А.И. Русанов получил асимптотическую линейную зависимость:

$$\sigma = K \cdot d. \quad (4.5)$$

Здесь K – коэффициент пропорциональности. Формула (4.5) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы.

В этом случае уравнение (4.4) принимает вид:

$$\sigma_T = \sigma_0 + C \cdot K \cdot d^{1/2}. \quad (4.6)$$

Уравнение (4.6) представляет собой обратный эффект Холла-Петча. Таким образом, обратный эффект Холла-Петча обусловлен размерной зависимостью поверхностного натяжения наночастиц и наноструктур, которая определяется формулой Русанова (4.5). Поскольку C и K являются константами, то $\sigma_T - \sigma_0$ линейно зависит от поверхностной энергии – σ .

4.3 Жаростойкость многоэлементных покрытий

Металлические покрытия при их эксплуатации при высоких температурах, особенно на воздухе, способны окисляться (корродировать) под воздействием кислорода. Если процесс коррозия протекает медленно или

совсем отсутствует, то покрытие или металлический сплав называется жаростойким. Окисление покрытий, как и металлических сплавов, происходит именно с поверхности в несколько стадий, которые подробно исследованы для многих металлов и сплавов. Он связан с процессом адсорбции молекул кислорода из воздуха ионами атомов металла, которые находятся в особых состояниях по сравнению с атомами внутри объема металла или сплава. Это происходит за счет того, что поверхность разрывает атомные цепочки, приводя к дефектам Тамма. Часто атомы поверхности, взаимодействуя с кислородом, дают соответствующие оксиды металлов (рисунок 4.10). В таблице 4.3 показана жаростойкость чистых металлов.

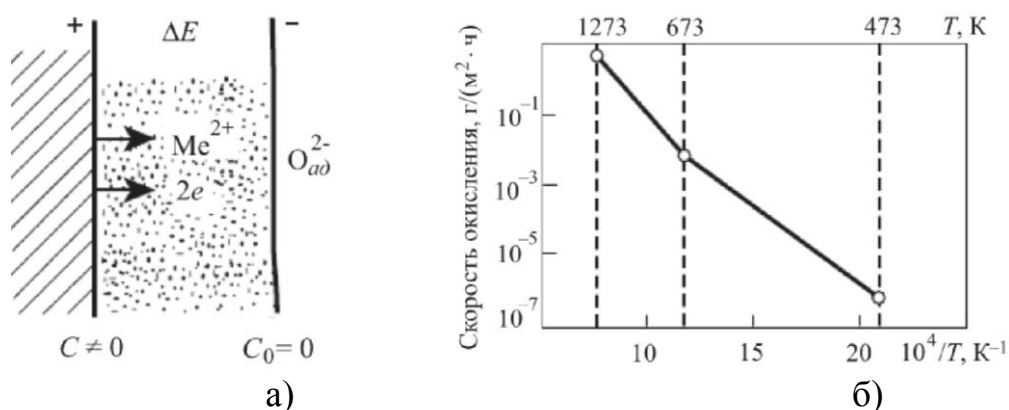


Рисунок 4.10 – Схема роста плотных оксидов на металлической поверхности (C – концентрация дефектов) (а); влияние температуры на скорость окисления меди на воздухе (б)

Таблица 4.3 – Жаростойкость чистых металлов

Группа	Жаростойкость	Металлы	Определяющий фактор
1	Очень плохая	Mg	Рыхлые оксиды
2	Плохая	Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr	Плотные оксиды с плохими защитными свойствами
3	Удовлетворительная	Cu, Fe, Ni, Co	Плотные оксиды с большой дефектностью
4	Хорошая	Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be	Плотные оксиды с хорошими защитными свойствами
5	Отличная	Ag, Au, Pt	Малое химическое сродство к кислороду

Испытания на жаростойкость нами проводились по ГОСТ 6130-71. Перед началом испытаний все исследуемые образцы были тщательно очищены. Сами испытания на жаростойкость проводились в электрических печах сопротивления типа Г-30 в атмосфере воздуха, с автоматической регулировкой температуры с точностью ± 10 °С. При проведении испытаний использовались специальные керамические тигли. Образцы помещались в тигель, который затем отправлялся в печь. Жаростойкость оценивалась по массе окислившегося материала. Взвешивание образцов до и после

термической обработки проводилось на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Результаты исследований представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Потеря массы покрытия после термической обработки при 1100 °С в течение 15 ч

Покрытие	Масса окислившегося покрытия, мг	Покрытие	Масса окислившегося покрытия, мг
Образец без покрытия, сталь 45	56,8	FeCrNiTiZrAl	5,4
FeCrNiTiZnAl	14,4	FeCrNiTiZrCu	4,1
FeCrNiTiZnCuAl	6,6	-	-

Из таблицы 4.4 следует, что наибольшей жаростойкостью из исследованных нами покрытий является покрытие FeCrNiTiZrCu, а наименьшей – FeCrNiTiZnAl. Повышение жаростойкости образца с покрытием по отношению к образцу без покрытия объясняется тем, что измененный поверхностный слой образца представляет собой переходной слой, который имеет резкую границу с материалом основы или переходной зоны, состоящей из диффузионной зоны и зоны термического влияния. Переходной слой образуется как непосредственным переносом материала легирующего электрода на подложку, так и в результате химического взаимодействия материалов покрытия и подложки друг с другом и с окружающей средой. Переходной слой, полученный в результате КИБ на подложке из сталей, имеет в своем составе аустенитную и мартенситные фазы, карбиды, нитриды, интерметаллиды, оксиды основы и легирующего электрода. Покрытия, сформированные FeCrNiTiZrCu, образуют с подложкой неограниченные твердые растворы и отличаются высокой сплошностью и низкой пористостью. А самое главное, переходной слой, образованный этими металлами и подложкой, после лазерного воздействия, остается практически неизменным. Применение предварительной (перед КИБ) термической активации поверхности позволяет увеличить адгезию покрытия к основе и повысить однородность его структурного строения. В результате этого, увеличение прироста массы за счет окисления минимально. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что активация поверхности является важной частью в технологическом процессе получения покрытий.

Если сравнить значения таблицы 4.4 с таблицей 4.2, то приходим к выводу, что жаростойкому покрытию соответствует и большая поверхностная энергия. Для жаростойкости χ покрытия мы получили соотношение:

$$\chi = C \cdot \sigma / G^0, \quad (4.7)$$

где G^0 – энергия Гиббса, C – некоторая постоянная.

4.4 Износостойкость многоэлементных покрытий

Инструментальные материалы по их свойствам подразделяются на следующие виды (рисунок 4.11).

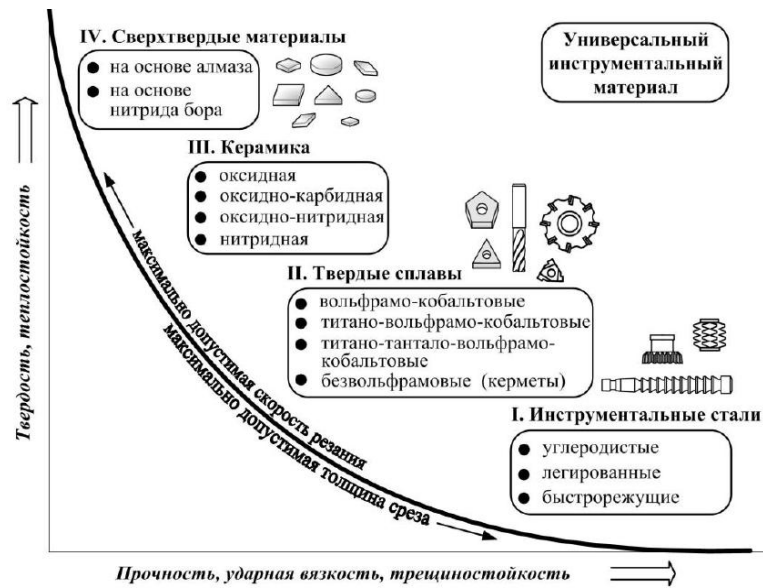


Рисунок 4.11 – Классификация инструментальных материалов по их свойствам

На износостойкость большую роль оказывает температура, особенно при резании стальных заготовок (рисунок 4.12). Промышленные испытания покрытий, полученных методом магнетронного распыления с последующей их лазерной обработкой, были проведены на ТОО «Центрэнергомеханизация», Карагандинском турбомеханическом заводе и Карагандинской ТЭЦ-3. Испытания покрытий проводилось прибором калотестер.

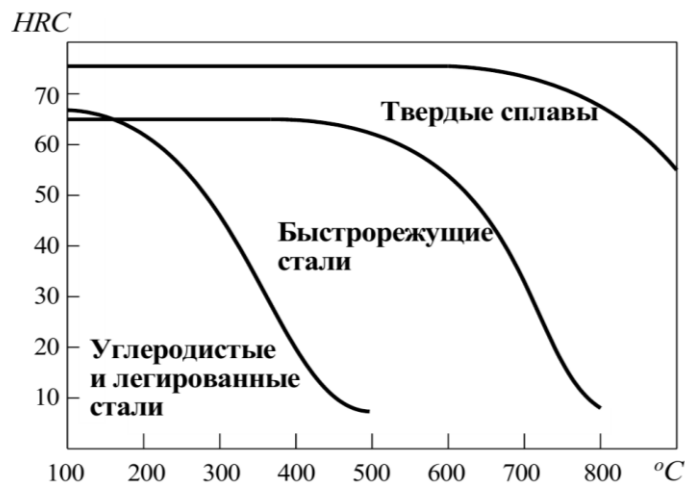


Рисунок 4.12 – Зависимость твердости от температуры нагрева

Наименование деталей, подвергнутых испытаниям, даны в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Параметры износостойких покрытий

Наименование детали	Износостойкое покрытие	Увеличение срока службы
Корпус г/распределителя Н13.07.130-01, Ст.35	+	в 5 раз
Плунжер КСН01.311, Ст. СИХ15	+	в 8 раз
Втулка М130.07.149, Ст. 40	+	в 5 раз
Толкатель М130.07.148, Ст. 40	+	в 8 раз

Условия работы неупрочненного инструмента и инструмента с покрытиями были идентичными: для режущего инструмента это обеспечивалось проведением испытаний в цехе станков с ЧПУ по одним программам механообработки, что исключало субъективный фактор; для штампового инструмента – непосредственным контролем сотрудниками предприятия. Результаты испытаний показаны в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Увеличение износостойкости покрытий И%

Покрытие	И%	Покрытие	И%
FeCrNiTiZnAl	15	FeCrNiTiZrAl	40
FeCrNiTiZnCuAl	25	FeCrNiTiZrCu	65

Если сравнить значения таблицы 4.6 с таблицей 4.2, приходим к выводу, что износостойкому покрытию соответствует и большая поверхностная энергия. Для износостойкости И покрытия получили соотношение:

$$И = C \cdot \sigma / G^0, \% \quad (4.8)$$

где G^0 – энергия Гиббса, C – некоторая постоянная.

4.5 Структурно-фазовый состав и свойства многоэлементных покрытий

Для нанесения покрытий использовались титановые мишени марки ВТ-1-00 по ГОСТ 1908, мишени из стали марки 12Х18Н10Т и многофазная мишень Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al. С помощью этих мишеней наносились покрытия на стальную подложку в газовой среде аргона и азота в течение 40 мин.

Толщина покрытий и их элементный состав измерялись с помощью электронного микроскопа Quanta 200 3D, который представляет собой систему с электронным и сфокусированным ионным пучками.

Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на CuK_{α} -излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проведен с использованием баз данных

PCPDFWIN и PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Для образцов была определена нанотвердость покрытий с помощью системы наноидентирования по методу Оливера и Фара с использованием индентера Берковича при нагрузке 1 г и времени выдержки 15 с. На подложку из нержавеющей стали было нанесено покрытие Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота в течение 40 мин. На рисунке 4.13 показано электронно-микроскопическое изображение этого покрытия. Для измерения толщины покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al на его поверхности была вырезана площадка сфокусированным ионным пучком. Толщина слоя составляет 1 мкм. На рисунке 4.14 показана толщина покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al модельного образца № 1. Для исследования элементного состава были сделаны три пробы на разных участках выбранной площадки покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al. На рисунке 4.15 показан элементный состав покрытия в одной точке выбранной площадки. В таблице 4.7 приведены процентные соотношения химических элементов покрытия, а в таблице 4.8 погрешности измерения. Результаты исследования фазового состава и структурных параметров образца приведены в таблице 4.9.

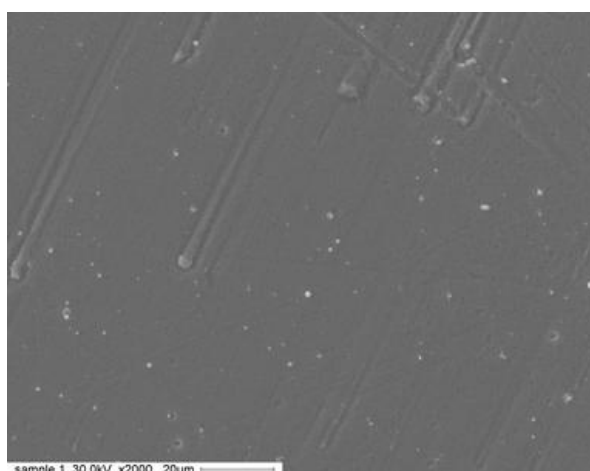


Рисунок 4.13 – РЭМ изображение покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

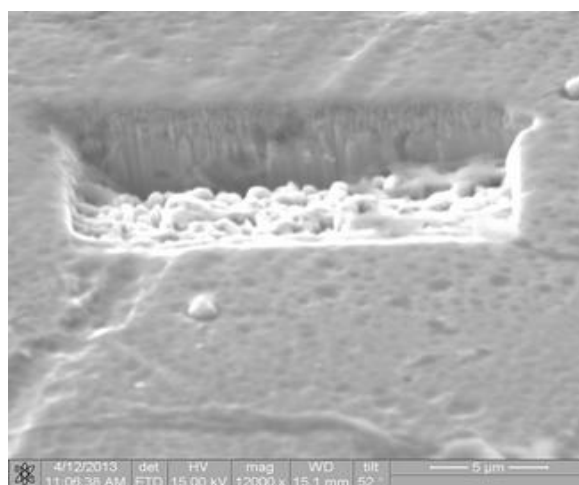


Рисунок 4.14 – Толщина покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

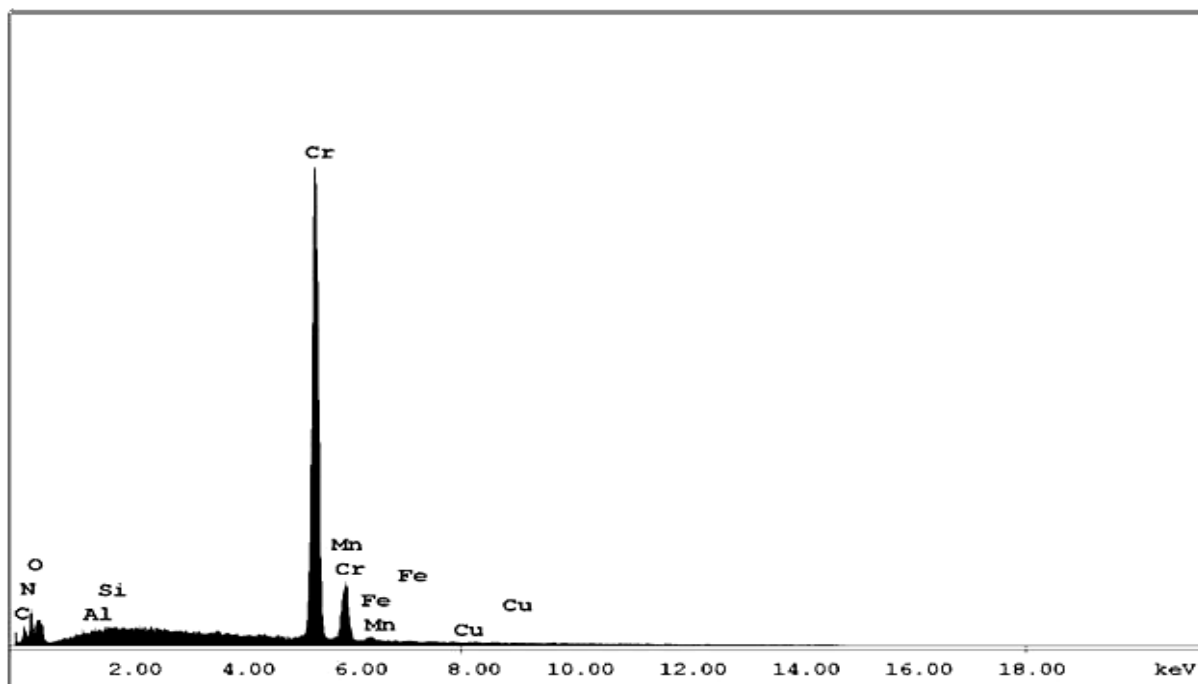


Рисунок 4.15 – РФЭС покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

Таблица 4.7 – Элементный состав покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

Element	Wt %	At %	K- Ratio	Z	A	F
N	2,89	8,88	0,0151	1,1767	0,4433	1,0024
O	5,72	15,38	0,0387	1,1656	0,5765	1,0057
Al	0,17	0,27	0,0010	1,0846	0,5532	1,0010
Si	0,29	0,45	0,0022	1,1226	0,6748	1,0020
Cr	89,08	73,67	0,8754	0,9802	1,0010	1,0015
Mn	0,00	0,00	0,0000	0,9619	1,0029	1,0004
Fe	1,26	0,97	0,0115	0,9794	0,9295	1,0003
Cu	0,58	0,39	0,0053	0,9445	0,9680	1,000
Total	100,00	100,00	-	-	-	-

Таблица 4.8 – Погрешности в определении элементного состава покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
N K	4,92	0,37	3,48	13,22
O K	4,23	0,37	3,79	11,36
Al K	0,71	2,98	26,03	0,24
Si K	1,41	3,35	14,56	0,42
Cr K	15,5	2,60	0,59	59,84
Mn K	0,00	2,18	0,00	0,00
Fe K	1,37	1,91	11,95	0,72
Cu K	0,29	1,00	37,01	0,29

Таблица 4.9 – Фазовый состав покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в среде азота

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об.%	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Образец Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота, 40 мин	FeN0.0324	60,6	a = 3,598	103,4	3,460
	TiN0.31O0.31	39,4	a = 4,211	25,6	5,143

Для образца № 1 была определена нанотвердость покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота, которая равна 7,413 ГПа, что соответствует 686,57 единицам твердости по методу Виккерса (рисунок 4.16). Было определены: модуль текучести данного покрытия, который равен 169,51 ГПа, текучесть составляет 0,68%, и релаксация покрытия равна 0,05%. Для определения всех вышеперечисленных параметров было определено число Пуассона для покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота, равное приблизительно 0,30.

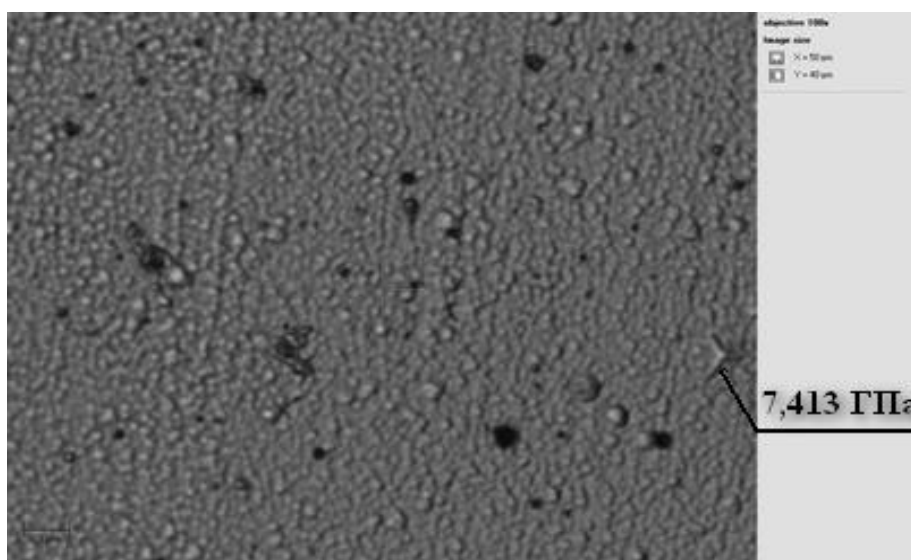


Рисунок 4.16 – Нанотвердость покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в среде азота

На образец № 2 из нержавеющей стали было нанесено покрытие 12X18H10T+Ti в газовой среде азота в течение 40 мин. В результате исследования мы измерили толщину нанесенного слоя и сделали элементный анализ данного покрытия. На рисунке 4.17 показано электронно-микроскопическое изображение покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота модельного образца до начала исследования.

Для измерения толщины нанесенного слоя покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота модельного образца № 2 на его поверхности была вырезана площадка сфокусированным ионным пучком. Толщина слоя составляет 1,5 микрона. На рисунке 4.18 показана толщина покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде азота модельного образца № 2.

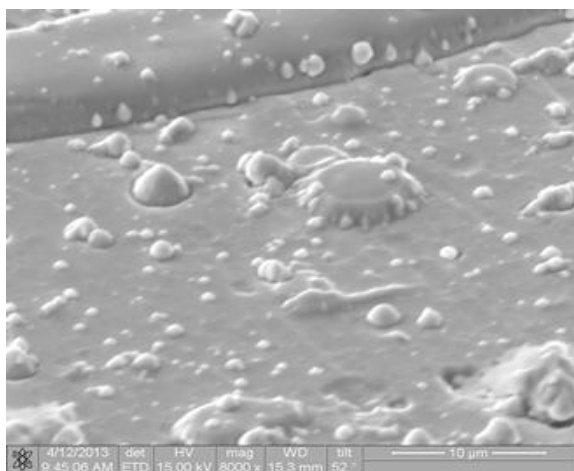


Рисунок 4.17 – электронно-микроскопическое изображение покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота

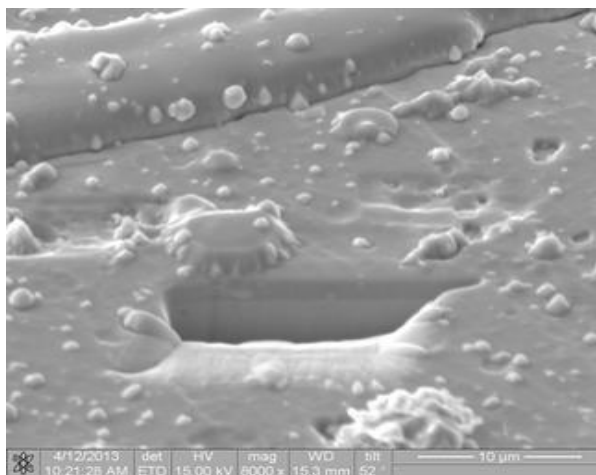


Рисунок 4.18 – Толщина покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота

На рисунке 4.19 показан элементный состав в одной точке покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота.

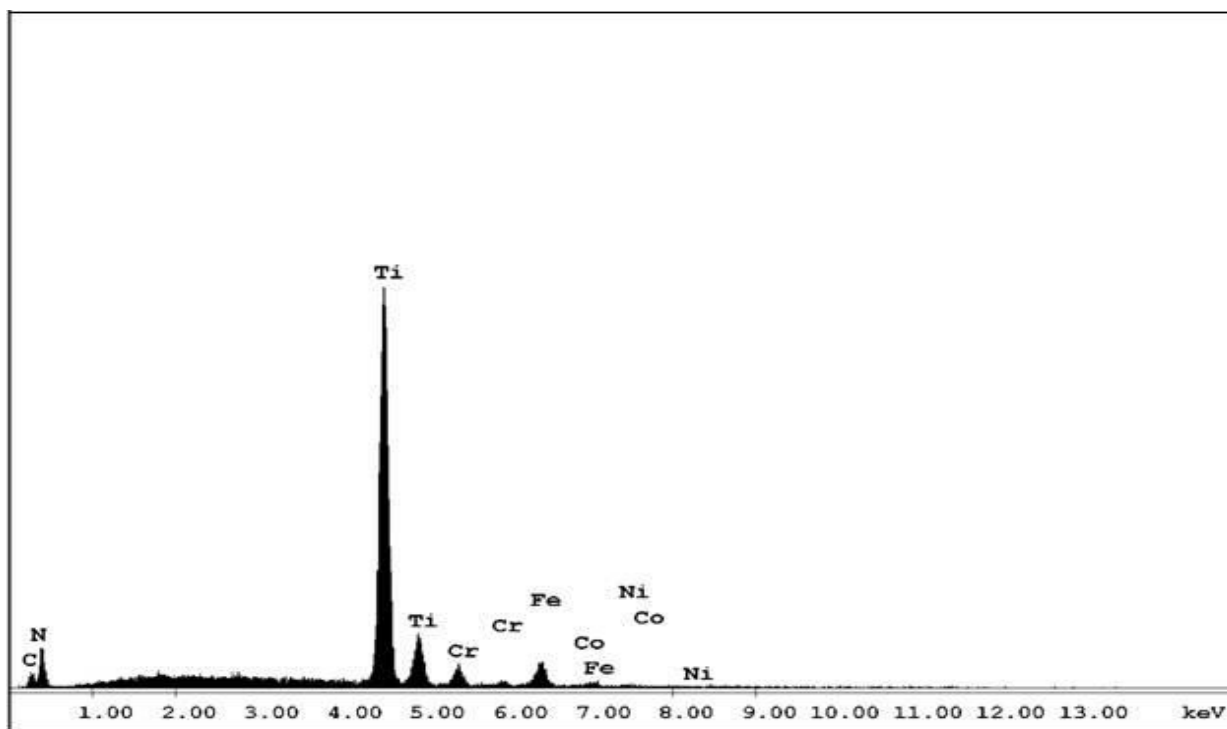


Рисунок 4.19 – Элементный состав покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота

В таблице 4.10 приведены процентные соотношения химических элементов покрытия, в таблице 4.11 погрешности измерения.

Таблица 4.10 – Элементный состав покрытия 12X18H10T + Ti в среде азота

Element	Wt %	At %	K- Ratio	Z	A	F
N K	4,47	14,18	0,0259	1,1843	0,4877	1,0027
Ti K	73,00	67,66	0,7304	0,9902	0,9969	1,0137
Cr K	5,96	5,09	0,0547	0,9860	0,9196	1,0130
Fe K	14,17	11,26	0,1327	0,9850	0,9486	1,0024
Ni K	2,40	1,81	0,0230	0,9983	0,9620	1,0000
Total	100,00	100,00	-	-	-	-

Таблица 4.11 – Погрешности в определении элементного состава

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
N K	7,87	1,08	4,74	7,27
Ti K	170,35	2,53	0,92	67,42
Cr K	9,08	1,97	4,68	4,61
Fe K	14,74	1,50	3,37	9,83
Ni K	1,58	1,11	14,52	1,42

Результаты исследования фазового состава и структурных параметров приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Фазовый состав покрытия 12X18H10T+Ti в среде азота

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об.%	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
12X18H10T+Ti в среде азота	FeN _{0.0324}	9,8	a = 3.592	10,35	2,18
	TiN	85,5	a = 4,240	14,71	5,87
	Fe- α	4,6	a = 2.864	7,29	4,84

Для образца № 2 была определена нанотвердость покрытия 12X18H10T с Ti в газовой среде азота, которая равна 35,808 ГПа, что соответствует 3 316, 2 единицам твердости по методу Виккерса (рисунок 4.20). Были определены: модуль текучести покрытия 12X18H10T с Ti в газовой среде азота, который равен 378,56 ГПа, текучесть его составляет 0,15%, и релаксация покрытия равна 0,05%. Для определения всех вышеперечисленных параметров было определено число Пуассона для покрытия 12X18H10T с Ti в газовой среде азота равное приблизительно 0,27.

На образец № 3 из нержавеющей стали так же было нанесено покрытие 12X18H10T+Ti в газовой среде аргона в течение 40 мин.

На рисунке 4.21 показано электронно-микроскопическое изображение покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде аргона образца до начала исследования. Толщина слоя составляет 989,98 нм. На рисунке 4.22 показана толщина покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде аргона образца № 3.

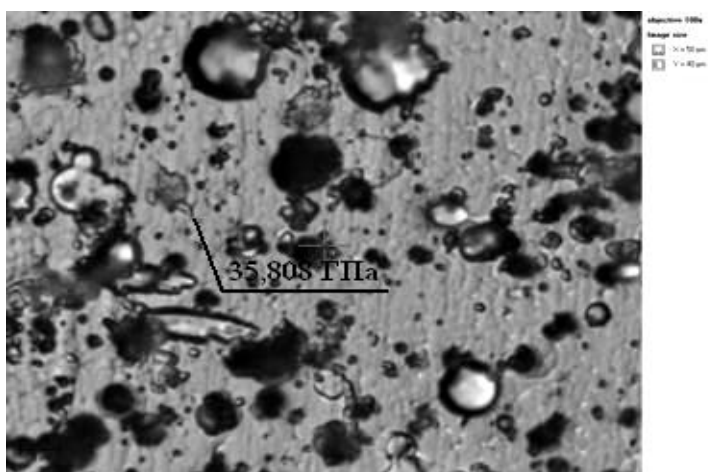


Рисунок 4.20 – Нанотвердость покрытия 12Х18Н10Т+Ті в газовой среде азота

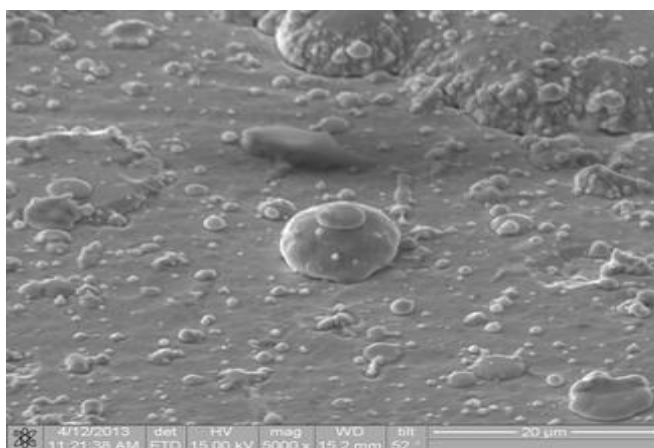


Рисунок 4.21 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия 12Х18Н10Т+Ті в газовой среде аргона

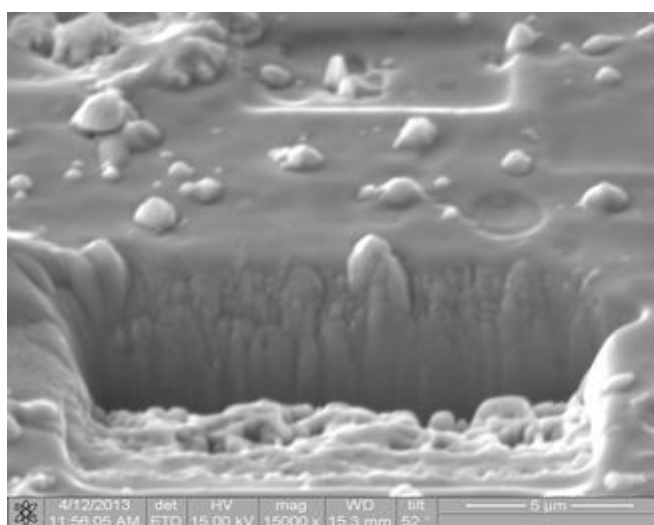


Рисунок 4.22 – Толщина покрытия 12Х18Н10Т+Ті в газовой среде аргона

На рисунке 4.23 показан элементный состав покрытия в одной точке выбранной площадки покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде аргона. В таблице 4.13 приведены процентные соотношения химических элементов покрытия, в таблице 4.14 указаны погрешности измерения.

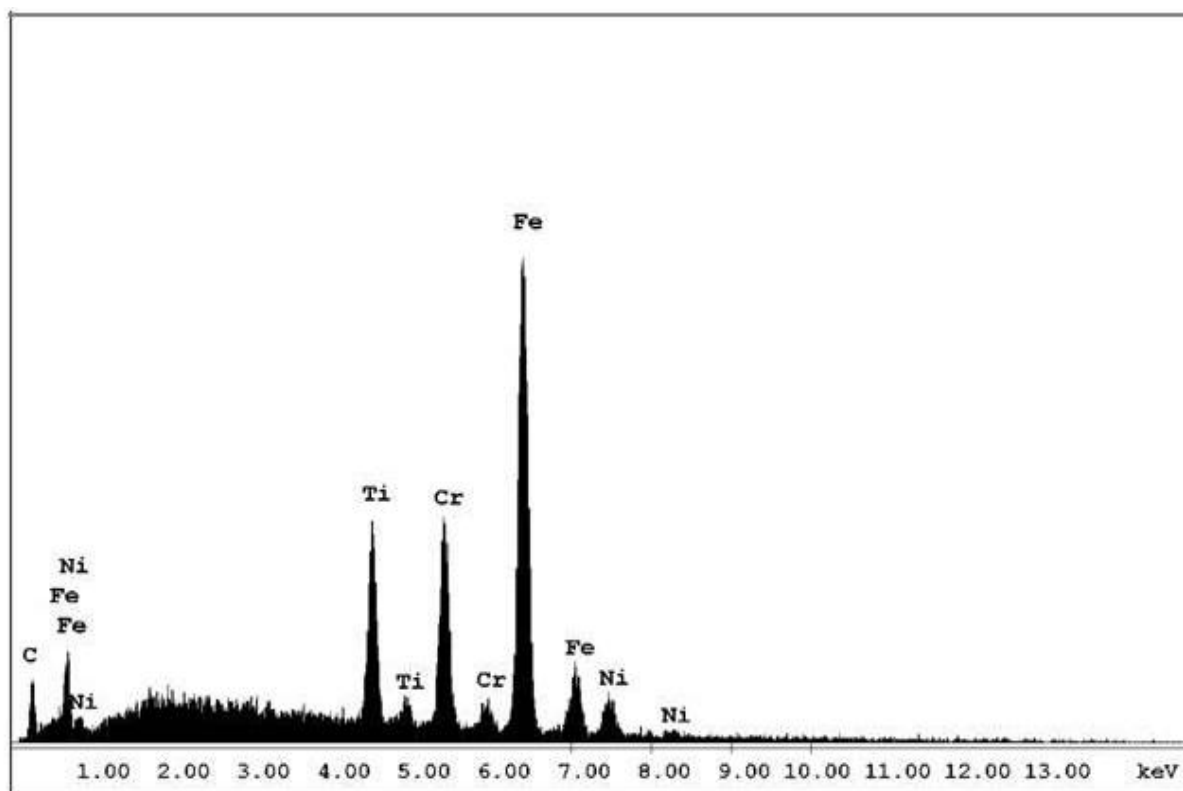


Рисунок 4.23 – Элементный состав покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде аргона

Таблица 4.13 – Элементный состав покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде аргона

Element	Wt %	At %	K- Ratio	Z	A	F
N K	10,26	11,68	0,1089	1,0015	0,9839	1,0765
Cr K	16,05	16,83	0,1750	0,9981	0,9836	1,1103
Fe K	64,96	63,40	0,6408	0,9980	0,9798	1,0089
Ni K	8,73	8,10	0,0840	1,0127	0,9502	1,0000
Total	100,00	100,00	-	-	-	-

Таблица 4.14 – Погрешности в определении элементного состава покрытия

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
N K	31,50	3,68	2,07	8,55
Cr K	36,02	3,10	1,88	11,64
Fe K	88,33	2,45	1,14	36,02
Ni K	7,16	1,74	4,76	4,11

Для образца №3 была определена нанотвердость покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде аргона (рисунок 4.24), которая равна 3,339 ГПа, что соответствует 309,27 единицам твердости по методу Виккерса. Как и для первых двух образцов были определены модуль текучести, который равен 111,03 ГПа, текучесть составляет 1,07%, релаксация покрытия, равна 0,08%. Число Пуассона – 0,27.

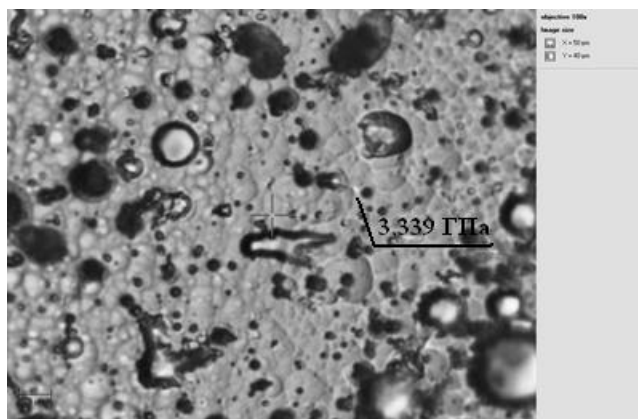


Рисунок 4.24 – Нанотвердость покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота

4.6 Особенности формирования многоэлементных покрытий

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что при нанесении покрытий в течение 40 мин формируются покрытия толщиной (1-1,5) мкм. Элементный анализ показал высокое содержание Cr в покрытии Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота – 89,09%. Покрытие 12X18H10T+Ti в газовой среде азота содержит 73% Ti, а покрытие 12X18H10T+ti в газовой среде аргона имеет высокое содержание Fe – 64,96%.

Данное исследование элементного состава показало, что все элементы рабочих мишеней присутствуют в их покрытиях, однако соотношение между ними может значительно изменяться (рисунок 4.25).

В первом и во втором покрытиях в результате ионно-плазменной обработки образовались нитриды, что и оправдывает возрастание их нанотвердости. В третьем покрытии нанотвердость увеличилась незначительно относительно нанотвердости подложки.

Для покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота нанотвердость равна 7,413 ГПа, для покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота 35,808 ГПа и для покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде аргона она равна 3,339 ГПа. Из приведенных данных следует, что наибольшей нанотвердостью обладает покрытие 12X18H10T+Ti, полученное одновременным распылением титанового катода и катода из нержавеющей стали в газовой среде азота. Представляет интерес сравнение полученных результатов с известными данными по наноиндентированию других материалов. Такие данные представлены в таблице 4.15.

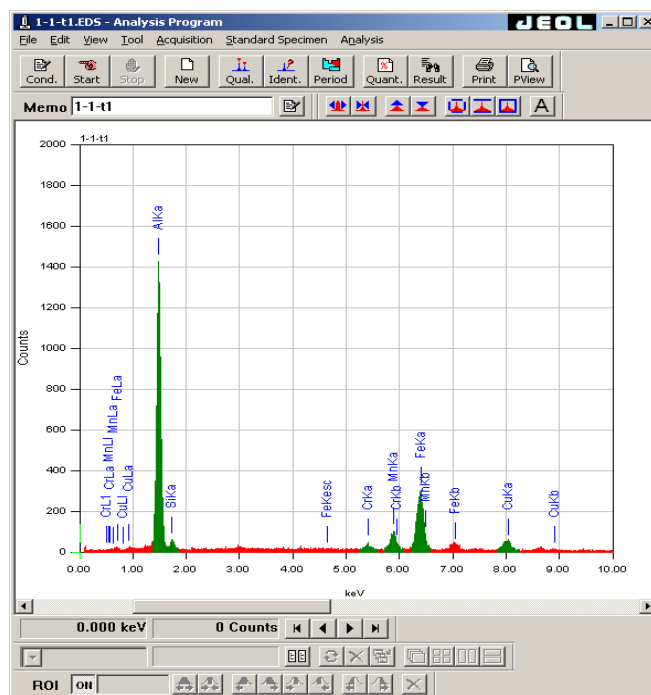


Рисунок 4.25 – РФЭС-катода Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

Таблица 4.15 – Свойства материалов, рассчитанные по данным наноиндентирования

Материал	H, ГПа	E, ГПа	R, %
Медь	2,1	121	14
Титан (OT4-1)	4,1	130	19
Многослойная пленка Ti/α-C:H	8,0	128	34
Аморфная лента Zr-Cu-Ti-Ni	11,5	117	42
Кремний (100)	11,8	174	62
Тонкая пленка Ti-Si-N	28,4	295	62

Результат сравнения показывает, что нанотвердость покрытия 12X18H10T+Ti в среде азота превосходит все представленные в таблице 4.16 материалы, среди которых последние три используются как упрочняющие и абразивные покрытия.

Таблица 4.16 – Свойства нитридных покрытий

Нитрид	Температура плавления покрытия, °C	Микротвердость покрытия ГПа	Электропроводность покрытия, мкОм ⁻¹ ·м ⁻¹	Поверх. натяжение покрытия, Дж/м ²	Поверх. натяжение металла, Дж/м ²
TiN	2945	20,0	40	0,474	1,933
ZrN	2955	16,0	18	0,518	2,125
HfN	3330	22,0	32	0,610	2,503
NbN	2320	14,0	78	0,670	2,741
TaN	3360	17,5	180	0,735	3,014

Структурно-фазовый анализ выявил, что покрытие Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота имеет две фазы FeN_{0,0324} – 60,6%, TiN – 39,4%, покрытие

12X18H10T+Ti в газовой среде азота имеет три фазы $\text{FeN}_{0.0324}$ – 9,8%, TiN – 85,5%, Fe- α -4,6%. Последнее обстоятельство приводит к резкому возрастанию нанотвердости. В таблице 4.16 приведены свойства нитридных покрытий. Видно, что и в этом случае твердость покрытий 12X18H10T+Ti в газовой среде азота (35,808 ГПа) превосходит твердость всех представленных в таблице 4.15 покрытий.

Одна из ключевых проблем, которые следует решить при создании наноконпозиционных ионно-плазменных покрытий - генерация многокомпонентных потоков, осаждаемых на подложку. Основная идея, использованная в настоящей работе, заключалась в следующем: для генерации многокомпонентных потоков ионов различных металлов, осаждаемых на подложку, мы использовали 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.

Однако механизм формирования покрытий с высокой твердостью остается пока не совсем ясным и исследования в этой области только начинают проводиться.

4.7 Поверхностное натяжение покрытий

Мы использовали два, разработанных нами, метода определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий. В первом методе предусматривается измерение поверхностного натяжения путем определения зависимости микротвердости от толщины осаждаемого покрытия. Зависимость микротвердости осаждаемого покрытия от его толщины описывается формулой:

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \quad (4.9)$$

где μ – микротвердость осаждаемого покрытия; μ_0 – «толстого» образца; h – толщина осаждаемого покрытия.

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (4.10)$$

где σ – поверхностное натяжение массивного образца; v – объем одного моля; R – газовая постоянная; T – температура.

В координатах $\mu \sim 1/h$ ($1/h$ – обратная толщина осаждаемого покрытия) получается прямая, тангенс угла наклона, который определяет d и рассчитывается поверхностное натяжение осаждаемого покрытия (σ). Во

втором методе измеряется зависимость электропроводности Ω осаждаемого покрытия от его толщины h , которая описывается формулой:

$$\Omega = \Omega_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \quad (4.11)$$

где Ω_0 – электрическая проводимость массивного образца, а d определяется по приведенной выше формуле.

Прежде всего, рассмотрим результаты определения поверхностного натяжения нитрид титановых покрытий, наиболее исследованных и наиболее популярных в практическом применении. Результаты показаны на рисунках 4.26 и 4.27. В координатах $\mu/\mu_0 \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется, давая значение $h=1,3$ мкм. Для нитрида титана $\vartheta=11,44$ см³/моль и для поверхностного натяжения получено $\sigma=2.062$ Дж/м². Экспериментальная зависимость электропроводности Ω осаждаемого покрытия от его толщины h описывается формулой (рисунок 4.27). В координатах $\Omega \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется, давая значение $d=1,4$ мкм. Для поверхностного натяжения получено $\sigma=2.059$ Дж/м². Это значение практически совпадает с результатом, полученным из зависимости микротвердости от толщины покрытия, что является подтверждением используемой методики.

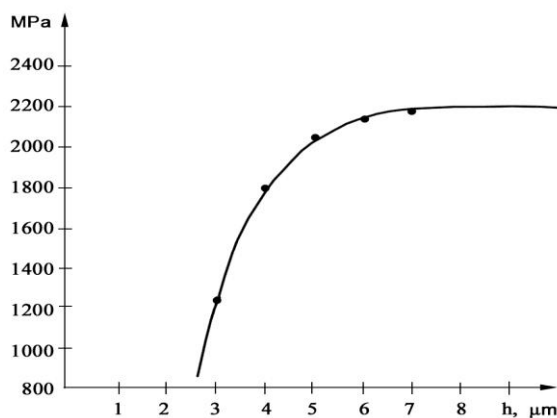


Рисунок 4.26 – Зависимость микротвердости от толщины нитрид титанового покрытия на стали X12

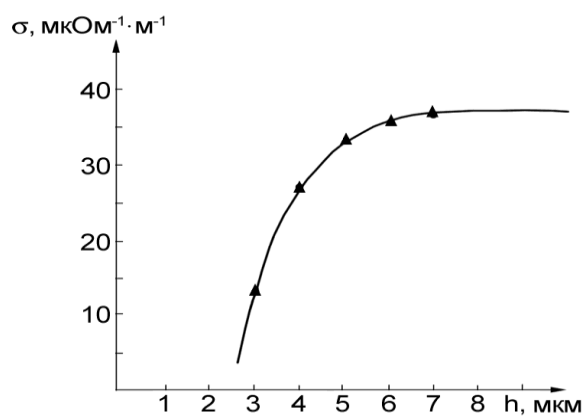


Рисунок 4.27 – Зависимость электропроводности от толщины нитрид титанового покрытия на стали X12

Поверхностное натяжение для других покрытий определялось по методике, описанной выше для нитрида титана. Средние значения величины поверхностного натяжения, полученные обоими методами, приведены в таблице 4.17.

Таблица 4.17 - Поверхностное натяжение и свойства нитридных покрытий

Нитрид	Температура плавления покрытия, °С	Микротвердость покрытия ГПа	Электропроводность покрытия, мкОм ⁻¹ ·м ⁻¹	Поверх. натяжение покрытия, Дж/м ²
TiN	2945	20,0	40	2.062
ZrN	2955	16,0	18	2.069
HfN	3330	22,0	32	2.331
NbN	2320	14,0	78	1.624
TaN	3360	17,5	180	2.352

Из таблицы 4.17 видно, что в ряду TiN→TaN поверхностное натяжение увеличивается почти в четыре раза. По сравнению с чистыми металлами оно уменьшается примерно в четыре раза для всех покрытий, т.е. азот, вступая в реакцию с металлом и образуя химическую связь, действует практически на все металлы одинаковым образом.

Интерес к нитридам металлов обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами. Среди них встречаются соединения тугоплавкие, износостойкие, коррозионностойкие, проводники, полупроводники и изоляторы, а также материалы с другими разнообразными свойствами

Приведем теперь экспериментальные результаты для композиционных покрытий, осажденных при различных технологических параметрах процесса напыления. Рассмотрим влияние температуры подложки на поверхностное натяжение композиционных покрытий. Температура подложки контролировалась хромель-алюмелевой термопарой, прикрепленной непосредственно к подложке. Результаты измерения поверхностного натяжения, полученные обоими методами, приведены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Зависимость поверхностного натяжения покрытия от температуры подложки

Покрытие	Температура подложки, °С			Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м ²		
	350	400	450	0,206	0,243	0,214
Zn-Cu-Al	350	400	450	0,206	0,243	0,214
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	350	400	450	0,606	0,711	0,621
Mn-Fe-Cu-Al	350	400	450	0,324	0,367	0,309

Оптимальная температура подложки для всех композиционных покрытий оказалась равной около 400°С. Измельчение зерновой структуры материала покрытия с увеличением температуры подложки сопровождается ростом твердости и поверхностного натяжения 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 поверхностного натяжения требуется затормозить процесс скольжения по межзерненным границам. Такое торможение может быть достигнуто за счет формирования соответствующей

наноструктуры с упрочнением межзеренных границ.

Рассмотрим влияние величины тока дуги на свойства композиционных покрытий. Баланс мощности, выделяющейся на электродах вакуумно-дуговых испарителей, имеет существенное значение, как для их конструктивного расчета, так и для реализуемых с их помощью технологических процессов.

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.

Проведенные нами исследования поверхностного натяжения композиционных покрытий при различных значениях тока дуги приведены в таблице 4.19. Из приведенных результатов видно, что, в большинстве случаев, с увеличением тока дуги испарителя поверхностное натяжение уменьшается. Это связано с тем, что с увеличением тока дуги испарителя толщина покрытия возрастает довольно быстро, а это приводит, в свою очередь, к увеличению плотности дислокаций в формируемом покрытии.

Таблица 4.19 – Зависимость поверхностного натяжения покрытия от тока дуги

Покрытие	Ток дуги испарителя, А				Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м ²			
	30	50	70	90	0,243	0,231	0,229	0,227
Zn-Cu-Al	30	50	70	90	0,243	0,231	0,229	0,227
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	30	50	70	90	0,711	0,697	0,695	0,692
Mn-Fe-Cu-Al	30	50	70	90	0,367	0,342	0,312	0,308

Рассмотри теперь влияние остаточного давления в вакуумной камере на свойства композиционных покрытий.

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 равновероятность прохождения процессов осаждения и распыления покрытия. Следовательно, толщина покрытия интенсивно возрастает в течение первых 1,5-2 мин., 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-азота – во время напыления. 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. Температура в процессе нанесения покрытия менялась, но поскольку время очистки, ток дуги катода, величина потенциала подложки для всех образцов были одинаковыми, то незначительное изменение температуры не сказывалось на результатах эксперимента. В таблице 4.20 представлены результаты экспериментов.

Таблица 4.20 – Зависимость поверхностного натяжения покрытия от давления газа в камере

Остаточное давление газа в камере, мм. рт. ст.	Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м ²		
	Zn-Cu-A	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

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 поверхностного натяжения.

Основное влияние ионной бомбардировки на свойства покрытий осуществляется на стадии их зарождения вследствие релаксации напряжений в области ионного удара и перестройки кристаллической структуры. При этом на поверхности образуются точечные дефекты, которые являются активными центрами адсорбции. Важную роль также играет подвижность адатомов на поверхности (поверхностная диффузия), которая усиливается при низкоэнергетической бомбардировке растущей пленки ионами инертного газа. Увеличить количество образующихся точечных дефектов можно либо увеличением энергии потока ионов, либо увеличением плотности тока ионов. Одновременно с образованием дефектов идет и обратный процесс их рекомбинации - «отжиг», который снижает концентрацию дефектов.

В результате этих двух процессов устанавливается равновесное количество центров зародышеобразования, на которое можно влиять, изменяя параметры ионного облучения.

Результаты измерения поверхностного натяжения, полученные обоими методами, описанными выше, приведены в таблице 4.21.

Таблица 4.21 – Поверхностное натяжение покрытий после ионного облучения в σ , Дж/м²

Покрытие	До облучения	После облучения
Zn-Cu-Al	0,243	0,241
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	0,711	1,422
Mn-Fe-Cu-Al	0,367	0,122

Как следует из таблицы 4.21, все три исследованных покрытия ведут себя по-разному при ионном облучении: покрытие Zn-Cu-Al оказывается радиационно-стойким и величина поверхностного натяжения практически не изменяется; поверхностное натяжение покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al увеличивается в два раза, а для покрытия Mn-Fe-Cu-Al уменьшается в три раза.

Такие изменения связаны с изменением структуры поверхности покрытий в процессе ионной бомбардировки.

4.8 Синтез наноструктурных покрытий при одновременном распылении различных катодов и мишеней

Нами были проведены исследования микроструктуры покрытий с использованием композиционных мишеней состава: Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al, Zn-Al, Fe-Al, Zn-Cu-Al, Mn-Fe-Cu-Al и титанового катода, распыляемого методом КИБ. На рисунках 4.28 и 4.29 показаны электронно-микроскопическое изображение и РФЭС покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде аргона. Отчетливо видны зерна титана с размером от 1 до 10 мкм в диаметре. Материалы с таким размером зерен принято называть крупнокристаллическими.

В таблице 4.22 представлены результаты количественного анализа, из которых следует, что содержание Mn, Si, Cu и Al менее 1 масс. %.

В среде азота структура покрытия резко изменяется (рисунки 4.30 и 4.31), благодаря образованию нитрида титана. В этом случае средний размер зерен составляет (100-150) нм. Такие покрытия называют субмикрокристаллическими.

В таблице 4.23 представлены результаты количественного анализа Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде азота в различных точках поверхности, из которой следует, что содержание хрома, титана и азота близки между собой. Это говорит о том, что помимо образования нитрида титана идет образование и нитрида хрома. Из рисунка 4.30 видно, что микрокристаллиты нитридов титана и хрома имеют преимущественную ориентацию (предположительно в направлении (200)), что также отлично от сферической симметрии микрокристаллитов чистого титана.

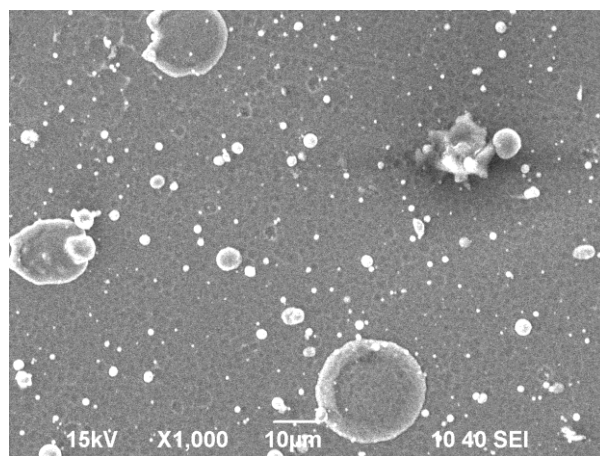


Рисунок 4.28 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде аргона

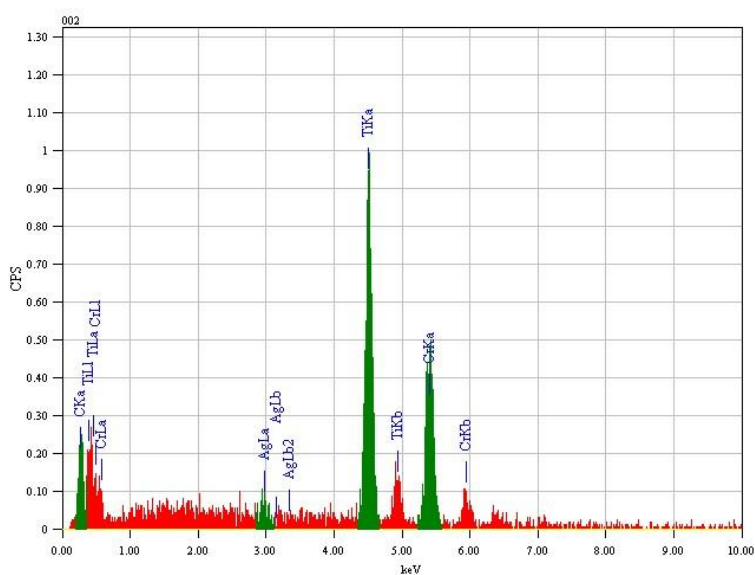


Рисунок 4.29 – РФЭС покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде аргона

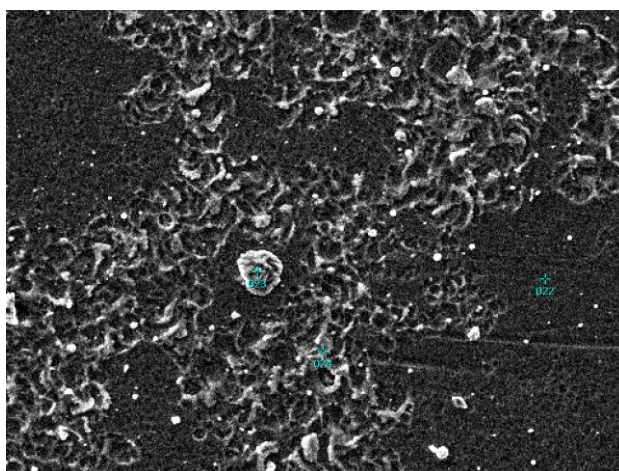


Рисунок 4.30 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде азота

Таблица 4.22 – Результаты количественного анализа покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде аргона в различных точках поверхности

001					002				
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
Ti K	4.508	49.45	0.25	52.24	C K	0.277	7.96	0.04	26.69
Cr K	5.411	42.59	0.45	41.45	Ti K	4.508	48.80	0.24	41.03
Fe K	6.398	5.89	0.62	5.33	Cr K	5.411	40.24	0.43	31.16
Ag L	2.983	2.07	0.34	0.97	Ag L	2.983	3.01	0.33	1.12
Total		100.00		100.00	Total		100.00		100.00

003					004				
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
C K	0.277	7.17	0.05	23.81	C K	0.277	3.96	0.05	14.56
Ti K	4.508	78.97	0.29	65.72	Ti K	4.508	54.75	0.26	50.50
Cr K	5.411	11.16	0.52	8.55	Cr K	5.411	38.81	0.47	32.98
Fe K	*6.398	2.70	0.69	1.92	Fe K	6.398	2.48	0.65	1.96
Total		100.00		100.00	Total		100.00		100.00

Таблица 4.23 – Результаты количественного анализа покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде азота в различных точках поверхности

022					023				
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
C K	0.277	10.07	0.04	20.74	C K	0.277	8.44	0.05	17.89
N K	0.392	27.20	0.19	48.04	N K	0.392	26.93	0.20	48.94
Ti K	4.508	33.90	0.26	17.51	Ti K	4.508	36.46	0.29	19.38
Cr K	5.411	28.83	0.45	13.72	Cr K	5.411	28.16	0.50	13.79
Total		100.00		100.00	Total		100.00		100.00

024				
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
C K	0.277	9.31	0.04	18.52
N K	0.392	30.84	0.18	52.62
Ti K	4.508	34.69	0.25	17.31
Cr K	5.411	25.16	0.45	11.56
Total		100.00		100.00

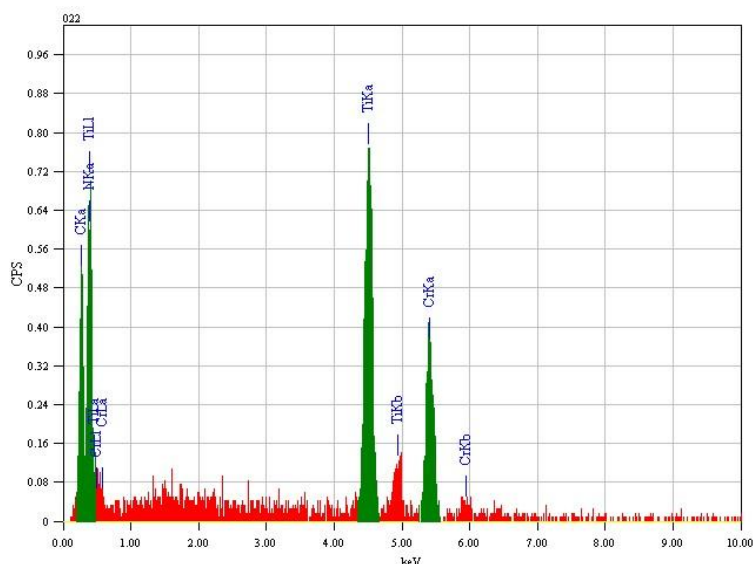


Рисунок 4.31 – РФЭС покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде азота

Структуру покрытия можно изменить, используя ионную бомбардировку. На рисунках 4.32 и 4.33 показаны электронно-микроскопическое изображение и РФЭС покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде аргона после ионной бомбардировки. Облучение покрытий ионами аргона проводилось с помощью многоамперного источника ионов с полым катодом. Ток в дуге составлял 1 А, а потенциал на подложке поддерживался равным 300 В. В этом случае размер зерен менее 100 нм и подобную структуру принято называть нано-кристаллической. Ионная бомбардировка открывает большие возможности для регулирования структуры и свойств покрытий и часто используется для создания различных комбинированных способов осаждения. В случае бинарных катодов ситуация несколько иная (рисунки 4.34-4.37). Средний размер титановой фазы в покрытии Fe-Al+Ti в среде аргона меньше, чем в покрытии Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti. В среде азота.

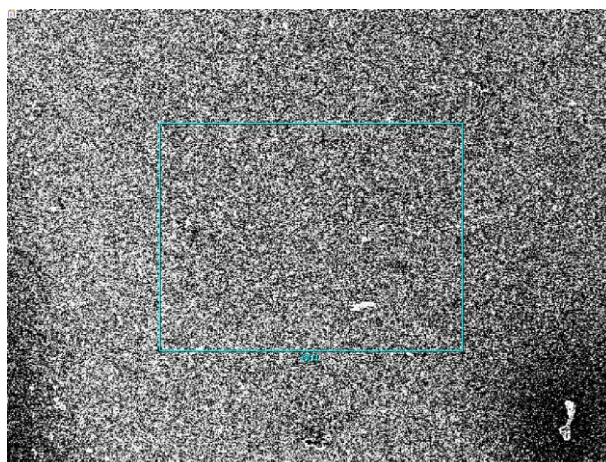


Рисунок 4.32 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде аргона после ионной бомбардировки

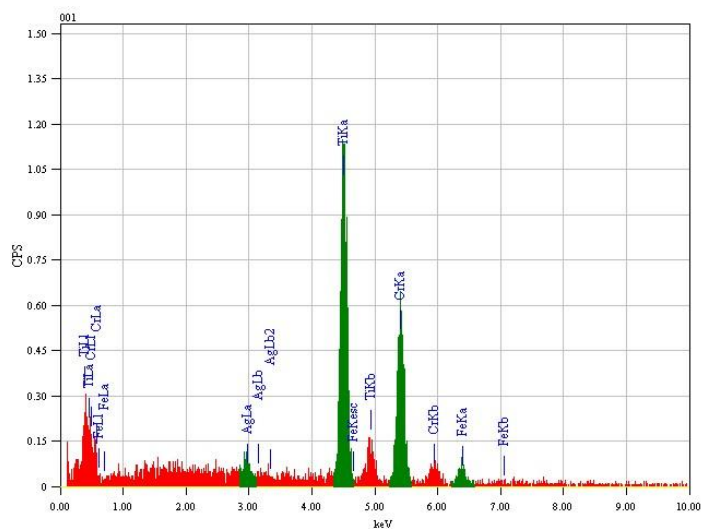


Рисунок 4.33 – РФЭС покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде аргона после ионной бомбардировки

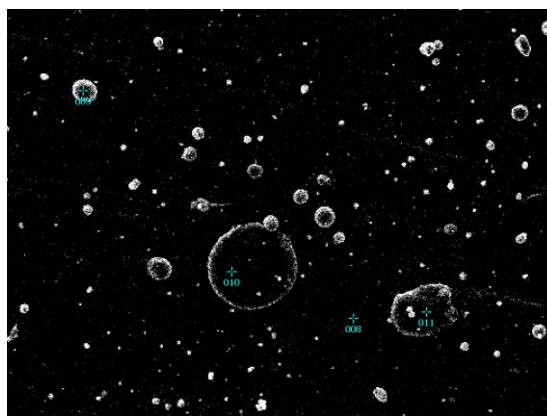


Рисунок 4.34 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия Fe-Al+Ti в среде аргона

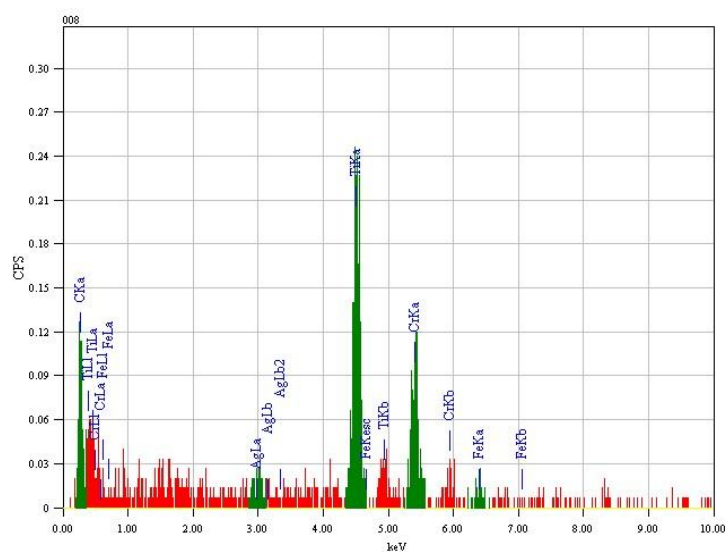


Рисунок 4.35 – РФЭС покрытия Fe-Al+Ti в среде аргона

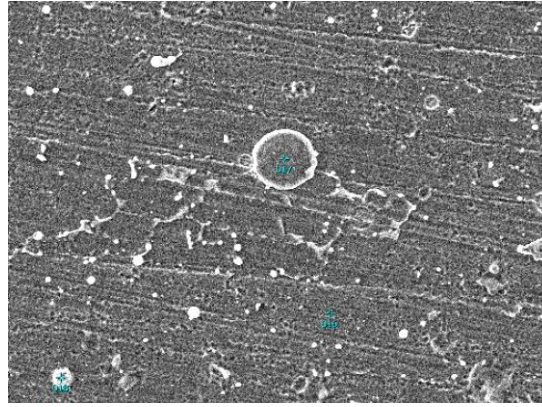


Рисунок 4.36 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия Fe-Al+Ti в среде азота

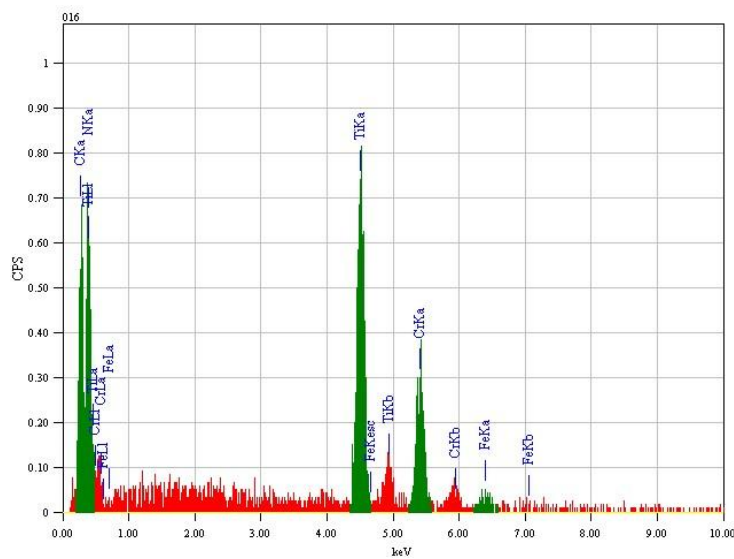


Рисунок 4.37 – РФЭС покрытия Fe-Al+Ti в среде азота

Для покрытия Zn-Al+Ti наблюдаются большие размеры зерен кристаллитов (рисунки 4.38, 4.39).

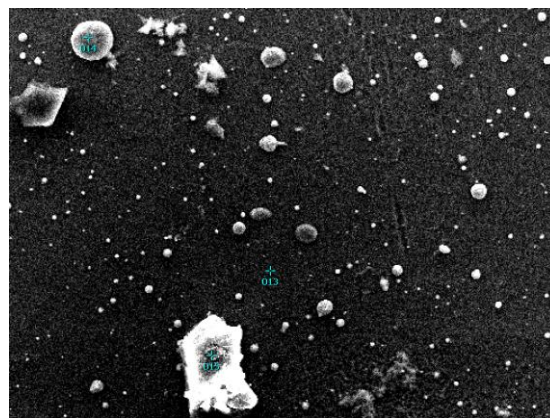


Рисунок 4.38 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия Zn-Al+Ti в среде аргона

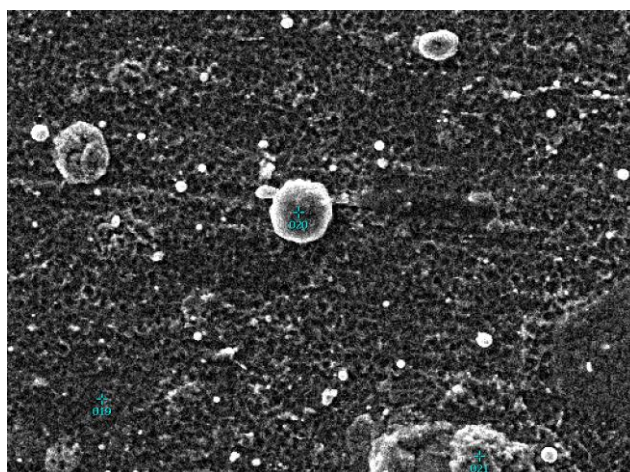


Рисунок 4.39 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия Zn-Al+Ti в среде азота

В целом структура покрытий Fe-Al и Zn-Al в наномасштабе существенно различна (рисунки 4.40 и 4.41). В первом случае наблюдается незамкнутая диссипативная структура, а во втором – глобулярная структура.

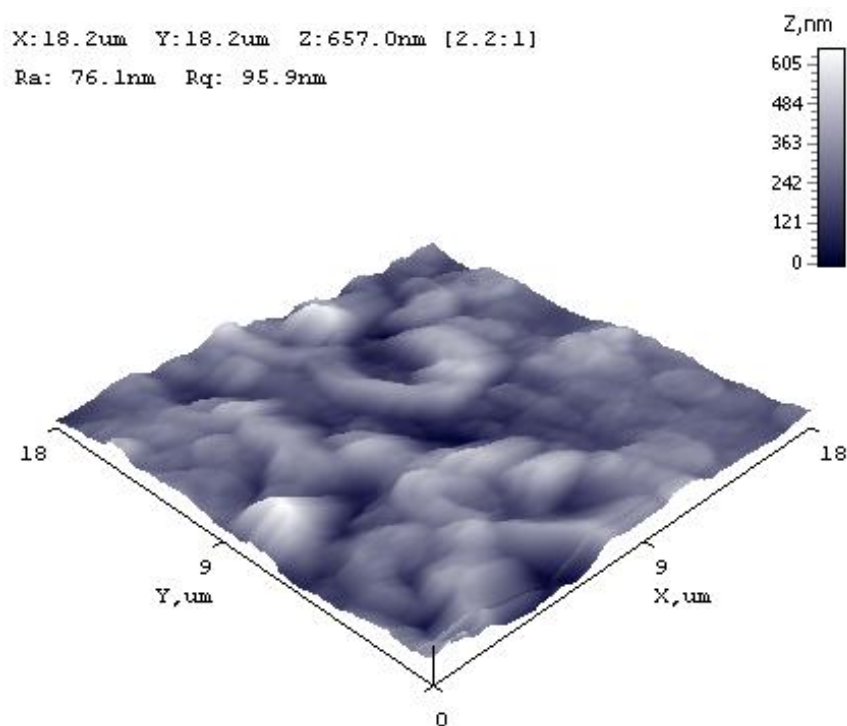


Рисунок 4.40 – АСМ изображение поверхности покрытия Fe-Al

Ионная бомбардировка покрытий Fe-Al+Ti и Zn-Al+Ti не приводит к размельчению зерновой структуры, как это наблюдается для покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti. Это связано с тем, что ионное облучение слабо влияет на покрытия Fe-Al и Zn-Al. Это хорошо видно из рисунков 4.42 и 4.43.

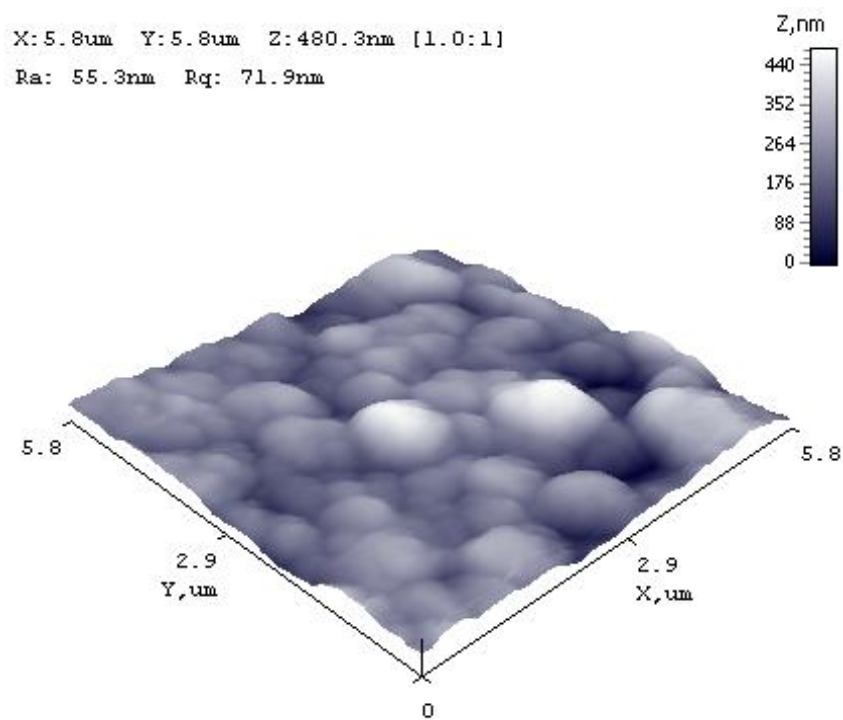


Рисунок 4.41 – АСМ изображение поверхности покрытия Zn-Al

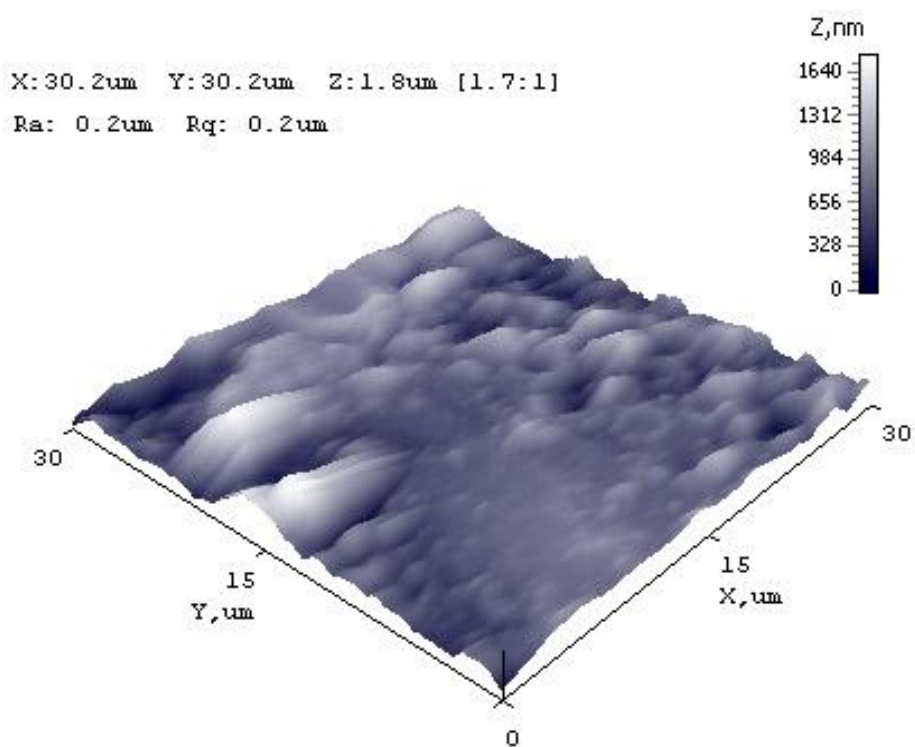


Рисунок 4.42 – АСМ изображение поверхности покрытия Fe-Al после облучения ионами аргона

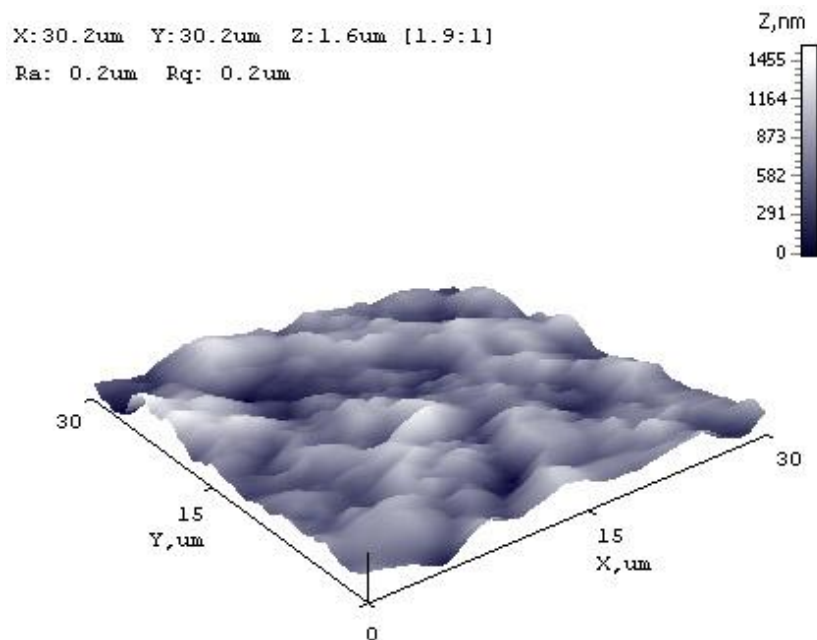


Рисунок 4.43 – АСМ изображение поверхности покрытия Zn-Al после облучения ионами аргона

Радиационная стойкость покрытия Zn-Al связывается нами с его ярко выраженной глобулярной структурой. Наличие такой системы «шаров» приводит к упругому рассеянию ионов аргона, так что локальная деформация оказывается незначительной. Это находит свое отражение в поведении модуля Юнга, который не изменяется в процессе облучения и параметре шероховатости. Радиационная стойкость покрытия Fe-Al связана с неупорядоченностью ее структуры. Наличие сильной «аморфизации» покрытия делает ее радиационно-нечувствительной.

Необходимо отметить, что уменьшение толщины покрытия до наноразмеров сильно влияет на термическую и временную стабильность их свойств. Так, например, показано, что в наноструктурированных многослойных пленках TiN-ZrN релаксационные процессы протекают даже при комнатной температуре, что проявлялось в значительном снижении твердости после длительного хранения. Низкой стабильностью обладают и однослойные наноструктурированные конденсаты, полученные в условиях ионной бомбардировки. Ионная бомбардировка приводит не только к измельчению зерна, но и к увеличению плотности дефектов (дислокаций и т.п.), формированию сжимающих напряжений.

В настоящее время именно наноконпозиты являются наиболее перспективными материалами для создания стабильных наноструктур. В перспективе качественные наноструктурные покрытия можно получать путем оптимизации состава покрытия, регулируя энергию осаждаемых ионов, температуру подложки, состав и давление рабочего газа и других технологических параметров процесса осаждения. Однако в этом направлении предстоит приложить еще большие усилия.

Рекомендуемая литература

- 1 Адашкин А.М., Зуев В.М. Материаловедение (металлообработка). – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 240 с.
- 2 Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. – Харьков: Изд-во ХНУ им. Карамзина, 2011. – 344 с.
- 3 Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.
- 4 Гладких Н.Т., Дукаров С.В. и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. – Харьков: ХНУ, 2004. – 276 с.
- 5 Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
- 6 Евдокимов В.Д., Клименко Л.П., Евдокимова А.Н. Технология упрочнения машиностроительных материалов. – Одесса-Николаев: Изд-во НГГУ им. Петра Могилы, 2005. – 352 с.
- 7 Инженерия поверхности деталей /под. ред. Сулова А.Г. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.
- 8 Кривобоков В.П., Сочугов Н.С., Соловьев А.А. Плазменные покрытия (свойства и применение). – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011. – 137 с.
- 9 Мошников В.А., Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики. - СПб.: Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2009. – 80 с.
- 10 Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 254 с.
- 11 Родзевич А.П., Газенаур Е.Г. Методы анализа и контроля веществ. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 312 с.
- 12 Теплухин Г.Н., Гропянов А.В. Металловедение и термическая обработка. - СПб: СПбГТУ РП, 2011. – 169 с.
- 13 Углов В.В., Черета Н.Н., Анищик В.М. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев. – Минск: Бел. госуниверситет, 2007. – 164 с.
- 14 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Структура и свойства многофазных ионно-плазменных покрытий. – Караганда: Изд-во Казахстанско-Российского ун-та, 2013. – 150 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в настоящей работе, следующие:

- из экспериментальных данных следует, что прежде, чем использовать катод для ионно-плазменной обработки материала, необходимо исследовать его микроструктуру и убедиться, что данный катод представляет собой твердый раствор;
- показано, метод РФЭС позволяет с высокой точностью определять состав покрытия, что очень важно для направленного синтеза композиционных покрытий с заданными свойствами;
- показано, что метод АСМ позволяет перекинуть мост между атомной структурой покрытия и его макроскопическими свойствами;
- в работе представлен недорогой информационно-измерительный прибор для определения коэффициентов трения покоя и скольжения покрытий, нанесенных на подложку различными методами;
- получено выражение для коэффициента трения, учитывающее геометрию поверхности и ее физические свойства;
- сделан вывод о том, что нельзя использовать в антифрикционных парах трения однородные пары металлов;
- показано, что уменьшение коэффициента сухого трения возможно за счет уменьшения поверхностной энергии. При этом используются пары трения, у которых значительно различается работа выхода электронов. Это приводит к различию в контактной разности потенциалов и, соответственно, к уменьшению поверхностной энергии;
- показано, что коэффициент трения зависит от термодинамического состояния поверхности;
- для большинства исследованных покрытий наблюдается ячеистая структура. Исключение составляет покрытие Fe-Al-Zr, структура которого резко отличается от остальных;
- полученные в настоящей работе экспериментальные данные укладываются во все рассмотренные нами модели: 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. Окончательный выбор модели и, соответственно, управляющего параметра пока еще не сделан. Возможно, что на процесс формирования покрытий оказывают влияние все механизмы в той или степени;
- разработана технология нанесения жаростойких покрытий на модельные образцы деталей военной техники, состоящая в использовании многокомпонентных потоков, генерируемых при одновременном распылении различных катодов при оптимальных режимах осаждения (ток дуги, давление остаточных газов, опорное напряжение и т.д.);

– разработана технология нанесения износостойких покрытий на модельные образцы деталей военной техники, состоящая в использовании дополнительно ионного ассистирования в процессе ионно-плазменного нанесения многокомпонентных покрытий;

– экспериментально исследовано влияние на структуру и физические свойства покрытий, полученных методом ионно-плазменного осаждения, следующих параметров: давление реакционного газа в рабочей камере; потенциал основы; ток разряда дуги; свойства материала катода; температура подложки. Определены их оптимальные значения при генерации многокомпонентных потоков;

– показано, что во всех случаях наблюдается увеличение микротвердости покрытия примерно в полтора раза по сравнению с микротвердостью основы. Наибольшее значение микротвердости наблюдается у нитрид-титановых покрытий. Температура обработки (600 °С) далека от температуры фазовых превращений, так что изменение свойств покрытий может происходить только за счет окисления отдельных компонент покрытия;

– структурно-фазовый анализ выявил, что покрытие Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота имеет две фазы $\text{FeN}_{0.0324}$ – 60,6%, TiN – 39,4%, покрытие 12X18H10T+Ti в газовой среде азота имеет три фазы $\text{FeN}_{0.0324}$ – 9,8%, TiN – 85,5%, Fe- α – 4,6%. Последнее обстоятельство приводит к резкому возрастанию нанотвердости;

– приведенные нами экспериментальные данные говорят о том, что изменение микротвердости и коэффициента трения связано с изменением химического потенциала покрытия. Это возможно при наличии окислов в покрытии, возникающих при их термообработке на воздухе. Поскольку титан и нитриды титана практически не окисляются при таких температурах, сталь 12X18H10T – также, то следует признать, что в покрытии присутствуют примеси легко окисляемых металлов;

– из приведенных экспериментальных исследований следует, что формирование ионно-плазменного покрытия в пространственных координатах следует «квазипериодическому» закону, т.е. отвечает некоторому автоволновому процессу (АВП). Из полученных данных следует, что класс рассматриваемых явлений, наблюдаемых в наших экспериментах, относится к третьему классу, хотя при определенных упрощениях его можно отнести и к первому;

– показано, что нелинейные свойства среды, когда возникают условия для возникновения диссипативных структур, можно получить не только при предположении о нелинейности функции F , 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.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Книга
(в рамках программно-целевого финансирования на 2021-2023 гг.)
ИРН BR1090150221

Подписано в печать 11.08.2023. Гарнитура «Times New Roman»
Бумага для офисной техники 210*297

Редакционно-издательское отделение
ТОО «R&D центр «Казахстан инжиниринг»

Исп. Бердибеков А.Т.
Отп. Несипова С.С.
Тел 8 (7172) 32 21 39