

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ

В.М. Юров, Н.Х. Ибраев, С.А. Гученко

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

В работе приведены результаты исследования композиционных покрытий на основе сплавов алюминия. Количественный анализ элементного состава композиционных покрытий проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910. Путем математической обработки энергетических спектров по специальной программе PHI-RHO-Z были определены концентрации элементов. Проведены исследования микроструктуры композиционных покрытий методом атомно-силовой микроскопии, сочетающего в себе режимы топографии и фазового контраста. Получена информация о механизме локальной деформации покрытия.

Введение

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

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

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

Методика эксперимента

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

Количественный анализ элементного состава композиционных покрытий проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910. Основная работа была связана с электронно-

микроскопическими исследованиями композиционных покрытий, разработкой методики проведения количественного анализа элементного состава и определения стехиометрического состава полученных образцов материалов.

Исследуемый образец в форме диска диаметром 8 мм и высотой 3 мм вставляется в углубление держателя образца микроскопа. Образец должен иметь хороший электрический контакт с держателем образца. При необходимости применяется проводящий клей. После нанесения клея 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. 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 1нА, время измерения нужно выбрать равным 30 с. Рабочее расстояние от электронной пушки до поверхности образца устанавливается равным 10 мм, диаметр зонда 3 нм. Значение энергии электронов зонда выбирается из соображений достаточного эффективного возбуждения K и L линии всех химических элементов, содержащихся в сложном катоде. Характеристические рентгеновские излучения, возбужденных электронным лучом имеют энергию, строго определенную для каждого элемента. Излучение регистрируется с помощью рентгеновского спектрометра с энергетической дисперсией JXA-8200, встроенного в микроскоп с детектором частиц EX54133MUK. На экране компьютерного монитора получают характеристические рентгеновские энергодисперсионные спектры.

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

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

Многофункциональный сканирующий зондовый микроскоп NT-206 представляет собой атомно-силовой микроскоп в комплексе с аппаратными и программными средствами, необходимыми для измерения и анализа микро- и субмикрорельефа поверхностей, объектов микро- и нанометрового размерного диапазона, их микромеханических и других свойств с высоким разрешением.

Результаты эксперимента

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

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

Путем математической обработки энергодисперсионных спектров по специальной программе PHI-RHO-Z были определены концентрации элементов. Концентрации элементов определены с использованием аналитических сигналов $Al K_{\alpha}$, $Si K_{\alpha}$, $Cr K_{\alpha}$, $Mn K_{\alpha}$, $Fe K_{\alpha}$, $Cu K_{\alpha}$ имеющие максимальные интенсивности (таблица 1).

Таблица 1 - Результаты расчета стехиометрии компонентов

Соединения	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	Химическая формула по данным анализа
Zn-Al	1	65,45					$ZnAl_{65,45}$
Al-Fe	1	43,04					$AlFe_{43,04}$

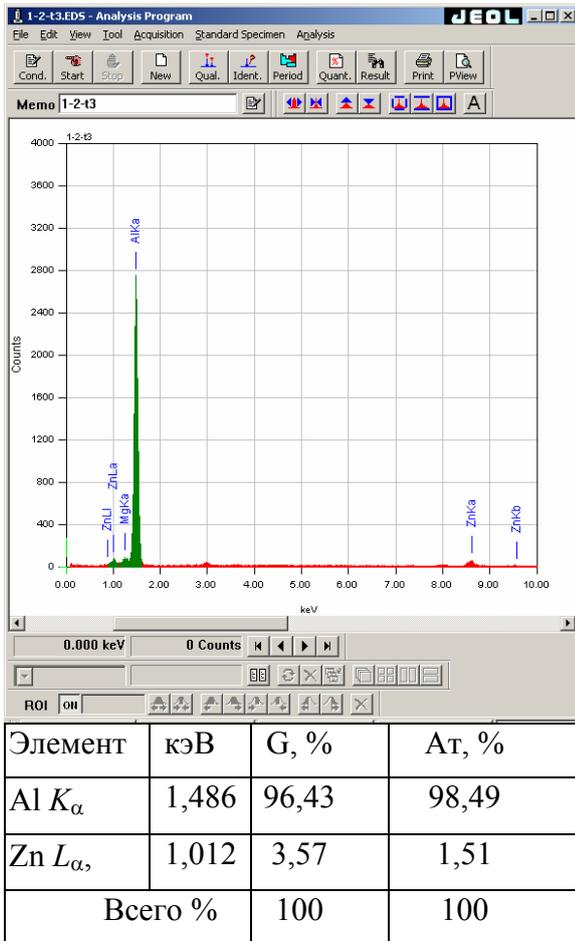


Рис. 1. РФЭС композиционных покрытий состава Zn – Al

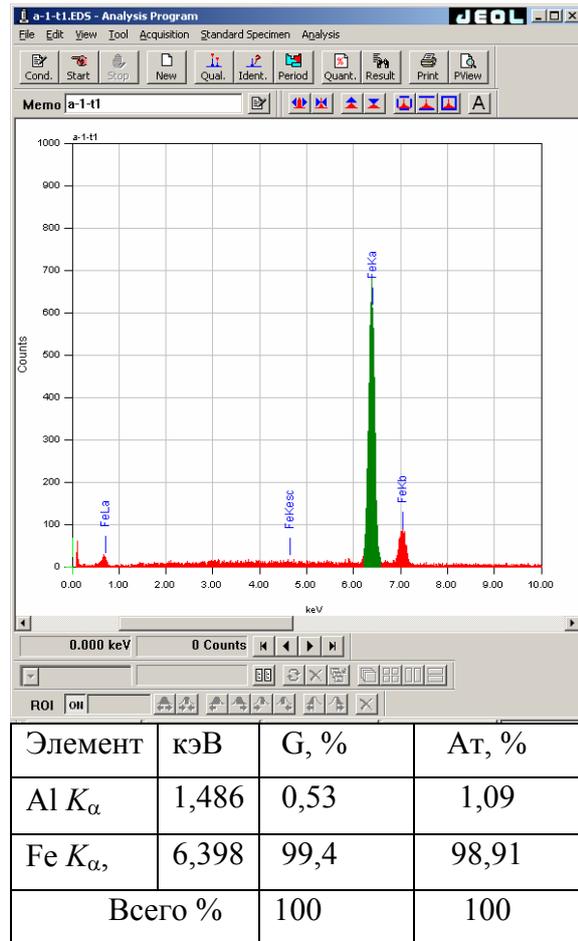


Рис.2. РФЭС композиционных покрытий состава Fe - Al

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

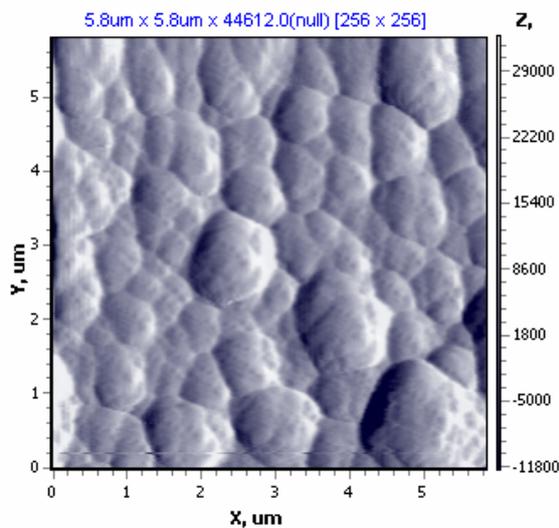


Рис. 3. АСМ изображение поверхности покрытия Zn-Al

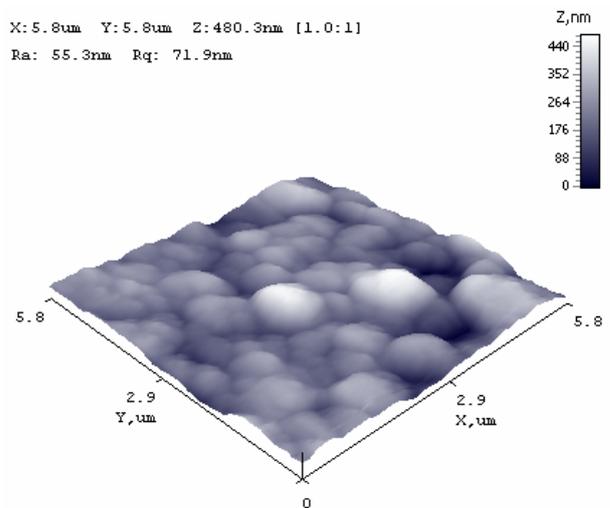


Рис. 4. АСМ изображение поверхности покрытия Zn-Al

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

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

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

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

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

Структура покрытия Fe-Al (рис. 5, 6) резко отличается от структуры покрытия Zn-Al. В этом случае мы наблюдаем незамкнутые наноструктуры. Это особенно отчетливо видно на рисунке 6.

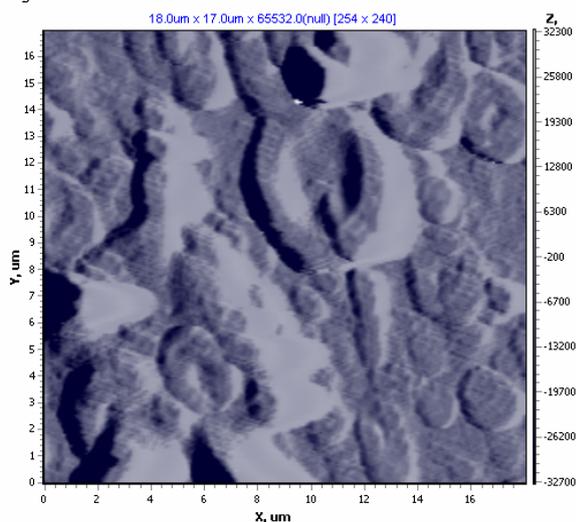


Рис. 5. АСМ изображение поверхности покрытия Fe-Al

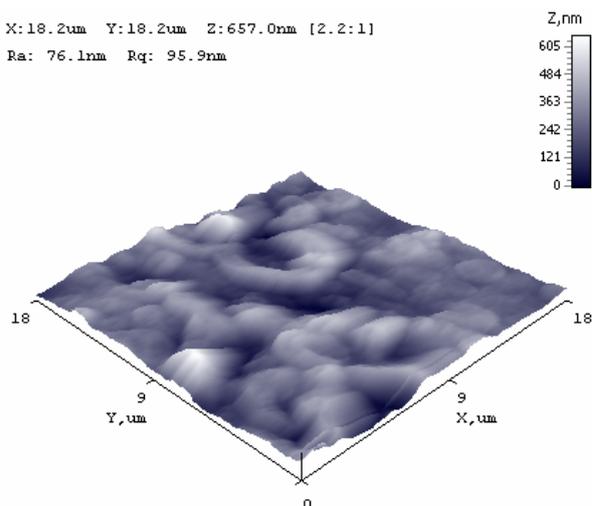


Рис. 6. АСМ изображение поверхности покрытия Fe-Al

В результате вычислений модуль Юнга для покрытия Fe - Al оказался равным $E = 0,2$ ГПа, что в 2,5 раза меньше, чем для покрытия Zn - Al.

На структуру покрытия Fe - Al значительное влияние оказывает величина тока дуги. Увеличение тока разряда дуги приводит к увеличению толщины покрытия, однако при возрастании тока свыше 130 А снижается совершенство структуры и резко повышается количество капельной фазы, которая является причиной снижения прочности сцепления подложки с покрытием. При малой мощности разряда (ток дуги < 20-30 А) из-за уменьшения коэффициента ионизации плазмы в пленку «замуровываются» нейтральные частицы реакционного газа и катода, что способствует повышению концентрации дефектов покрытия. Экспериментально нами определен оптимальный ток – 90 А.

Обсуждение результатов эксперимента

Хотя способы получения наноструктурных материалов и покрытий довольно разнообразны [1], но все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии, обобщенной в трех стадиях формирования. На первой стадии идет процесс зародышеобразования, который из-за отсутствия соответствующих термодинамических условий, не переходит в массовую кристаллизацию. Вторая стадия представляет собой формирование вокруг нанокристаллических зародышей аморфных кластеров, которые - на третьей стадии – объединяются в межкристаллитную фазу с образованием диссипативной структуры. И хотя наличие такого термодинамически метастабильного состояния сильно затрудняет моделирование структурно-фазового состояния конденсатов, однако открывает совершенно новые возможности по получению материалов с уникальными функциональными свойствами. Микроструктуру однофазных пленок качественно хорошо можно описать с помощью моделей, предложенных Мовчаном и Демчишиным, Торнтоном [2,3]. Однако эти модели сильно изменяются, если в пленку добавить легирующую примесь. Примеси останавливают рост зерна и стимулируют перезародышеобразование. Это явление приводит, как правило, к формированию глобулярной структуры. Для среднего и высокого содержания примесей полностью исчезает столбчатая микроструктура, которая типична главным образом для зоны I однофазных пленок. Этот факт описывает модель, которая была разработана Барна и Адамиком [4] (рис. 7).

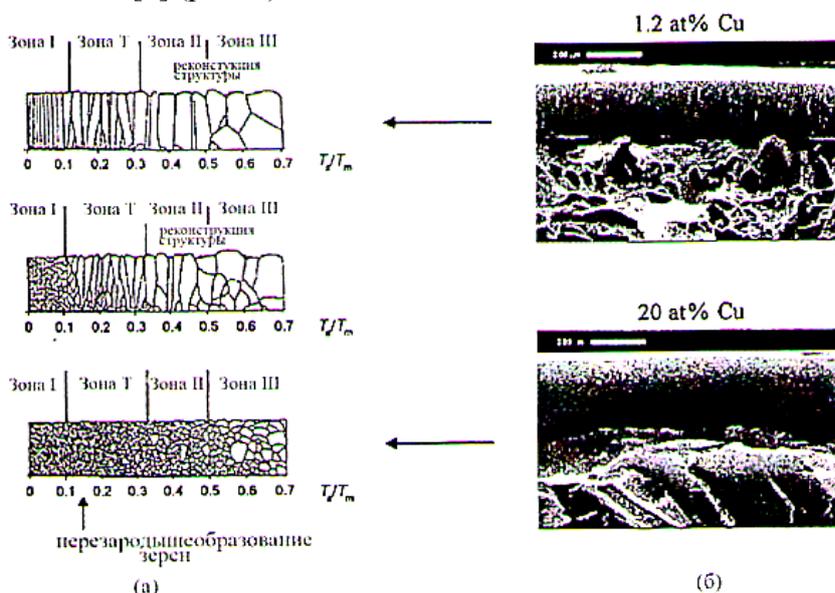


Рис.7. Сравнение модели Барна и Адамика с экспериментом: а – модель для двухфазных пленок; б – поперечное сечение Zr-Cu-N с низким (1,2 ат.%) и высоким (20 ат.%) содержанием меди [5]

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

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

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

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

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

$$\Delta\mu = 2\sigma g_2/r_k,$$

где g_2 – объем одного атома (молекулы) фазы 2, а r_k - критический радиус сферического зародыша.

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

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

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

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

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

Из последнего выражения следует, что работа образования глобулы пропорциональна кубу поверхностного натяжения. Иными словами, незамкнутые наноструктуры характерны для тех веществ, у которых поверхностное натяжение имеет значительную величину. В таблице 2 приведены значения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе, полученные нами в работе [8].

Таблица 2 - Поверхностное натяжение некоторых металлов в твердой фазе

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

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

Заклучение

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

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований МОН РК. Грант 1034 ФИ.

Литература

1. Михайлов А.Н., Михайлов В.А., Михайлова Е.А. Ионно-плазменные вакуумные покpытия - основа широкого повышения качества изделий машиностроения // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: Международный сб. научных трудов. - Донецк: ДонНТУ, 2004. Вып. 28. С. 108 – 115.
2. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // ФММ. – 1969.-Т. 28, №4. С. 23-30.
3. Thornton J.A. Structure and topography of sputtering coatings // Ann. Rev. Material Sci. – 1977. - Vol. 7. P. 239-260.
4. Barna P. B., Adamik M. Formation and Characterization of the structure of surface coating // In Protective Coatings and Thin Films? Edited Pflau Y., Barna P.B. – 1977. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands.- P. 279 – 297.
5. Vlasek J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties // J.Surf. Coat. Technol. – 2001. V. 142-144. – P. 557-566.
6. Псахье С.Г., Зольников К.П., Коноваленко И.С. Синтез и свойства нанокристаллических и субструктурных материалов. – Томск: – 2007. –264 с.
7. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. - Новосибирск: Наука. - 1979. 134 с.
8. Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Поверхностное натяжение металлов в жидкой и твердой фазах // Научная жизнь, М.: Наука, 2009, №5. - С.18-21.

АЛЮМИНИЙДІҢ БИНАРЛЫҚ ҚОСПАЛАР НЕГІЗІНДЕ НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖАБЫНДАР

В.М. Юров, Н.Х. Ибраев, С.А. Гученко

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

NANOSTRUCTURAL COVERINGS ON THE BASIS OF BINARY ALLOYS OF ALUMINIUM

V.M. Yurov, N.Kh. Ibraev, S.A. Guchenko

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