

УДК 538.95.405

В.М. Юров<sup>1\*</sup>, Е.Н. Вертягина<sup>2</sup>, В.Ч. Лауринас<sup>1</sup>, С.А. Гученко<sup>1</sup>, О.Н. Завацкая<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, Казахстан, г. Караганда,

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Казахстан, г.Астана

\*E-mail: exciton@list.ru, Vertyagina\_EN@enu.kz

### Наноструктурные многофазные покрытия и их свойства

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследований многофазных покрытий, полученных ионно-плазменным методом. Обнаружена корреляция между фрактальной размерностью и микротвердостью покрытия. Показано влияние технологических параметров нанесения покрытий на их структуру и поверхностное натяжение. Определены оптимальные параметры технологии нанесения покрытий с точки зрения их практического использования.

**Ключевые слова:** ионно-плазменное напыление, микротвердость, многофазные покрытия, электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

#### Введение

В современных материалах должны сочетаться высокие свойства и качества для обеспечения необходимых ресурса и надежности работы изделий авиационно-космической техники, судостроения, машиностроения, атомной энергетики, радиотехники и вычислительной техники и строительства. Поэтому разработка методов получения функциональных покрытий, отвечающих современным требованиям промышленного производства, еще долго будет оставаться приоритетным направлением практического материаловедения [1-2]. В настоящей работе приведены результаты исследований многофазных покрытий, полученных ионно-плазменным методом при ионном ассистировании. Предыдущие результаты исследований отражены в [7-9].

#### Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе использованы многофазные катоды, полученных методом индук-

ционного плавления. С помощью этих катодов наносились покрытия на установке ННВ-6.6И1 на стальную подложку при различных технологических режимах. Количественный анализ элементного состава многофазных покрытий проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910. Исследование микротвердости покрытий проводилось на микротвердомере ISOSCAN OD. Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе нами использовался атомно-силовой микроскоп NT-206 международной кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий ЕНУ им. Л.Н. Гумилева.

#### Фрактальная структура и микротвердость многофазных покрытий

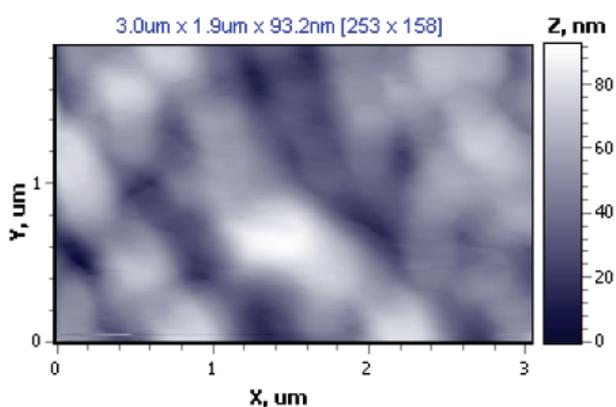
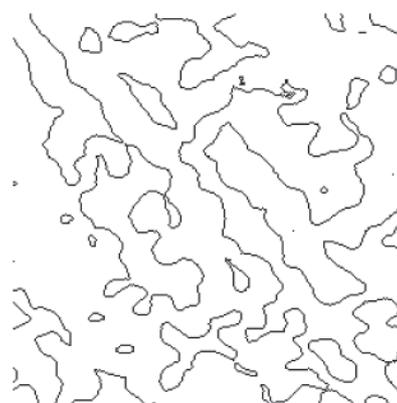
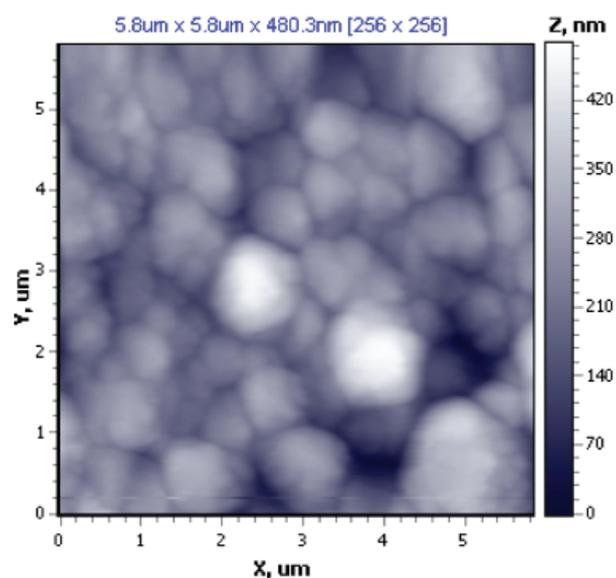
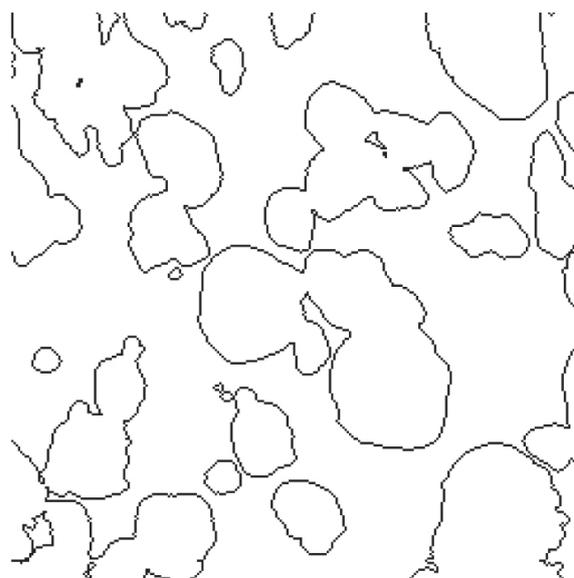
На рисунках 1-4 показаны АСМ-изображения и фрактальные структуры исследованных образцов. В таблице 1 приведены измеренные нами значения физических величин для покрытий с глобулярной структурой.

**Таблица 1** – Значения микротвердости и модуля упругости для покрытий с различной фрактальной размерностью.

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

Из таблицы 1 видно, что микротвердость и модуль Юнга уменьшаются с уменьшени-

ем фрактальной размерности структуры покрытия.

**Рисунок 1** – АСМ-изображение покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al**Рисунок 2** – Фрактальная структура покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al**Рисунок 3** – АСМ-изображение покрытия Zn-Al**Рисунок 4** – Фрактальная структура покрытия Zn-Al

### Поверхностное натяжение многофазных покрытий

Поверхностное натяжение для покрытий Zn-Cu-Al определялось по методике, описанной в Патенте [10]. Среднее значение величины поверхностного натяжения оказалось равным:

$$\sigma_{Zn_{0,59}Cu_{0,01}Al_{0,40}} = 0,59\sigma_{Zn} + 0,01\sigma_{Cu} + 0,40\sigma_{Al}.$$

Используя данные работы [11] для  $\sigma_{Zn}$ ,  $\sigma_{Cu}$  и  $\sigma_{Al}$ , получаем, что  $\sigma_{Zn-Cu-Al} = 0,412$  Дж/м<sup>2</sup>. Экспериментальное и теоретическое значения для покрытий Zn-Cu-Al оказались близки между собой: ( $\sigma_{Zn-Cu-Al} \approx 0,4$  Дж/м<sup>2</sup>).

Полученный результат позволяет сделать следующий важный вывод: используя свойство аддитивности поверхностного натяжения, можно подбирать компоненты покрытия так, чтобы уменьшать или увеличивать поверхностное натяжение покрытия по сравнению с чистыми металлами.

*Влияние температуры подложки на поверхностное натяжение многофазных покрытий.* Температура подложки контролировалась хромель – алюмелевой термопарой, прикрепленной непосредственно к подложке. Результаты измерения поверхностного натяжения, полученные

$$\sigma_{Zn-Cu-Al} = 0,351 \text{ Дж/м}^2.$$

Поверхностная энергия Гиббса  $G = \sigma \cdot S$  ( $S$  – площадь поверхности покрытия) в случае идеальных твердых растворов является величиной аддитивной, поэтому должно выполняться соотношение:

обоими методами, описанными выше приведены в таблице 2.

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 межзеренным границам (ротационный эффект). В этом случае для дальнейшего повышения поверхностного натяжения требуется затормозить процесс скольжения по межзеренным границам. Такое торможение может быть достигнуто за счет формирования соответствующей наноструктуры с упрочнением межзеренных границ.

**Таблица 2** – Зависимость поверхностного натяжения от температуры подложки

Покрытие	Температура подложки, °С			Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м <sup>2</sup>		
	350	400	450			
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

*Влияния величины тока дуги на свойства многофазных покрытий.* Проведенные нами исследования поверхностного натяжения многофазных покрытий при различных значениях тока дуги приведены в таблице 3.

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 воз-

**Таблица 3** – Зависимость поверхностного натяжения покрытия от тока дуги

Покрытие	Ток дуги испарителя, А				Поверхностное натяжение покрытия, Дж/м <sup>2</sup>			
	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

растает довольно быстро, а это приводит, в свою очередь, к увеличению плотности дислокаций в формируемом покрытии.

*Влияние остаточного давления на свойства многофазных покрытий.* Нами была исследована зависимость свойств композиционных покрытий от давления азота в рабочей камере; при этом сила тока, опорное напряжение, материал катода, усло-

вия 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 представлены результаты экспериментов.

**Таблица 4** – Зависимость поверхностного натяжения покрытия от давления газа в камере

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

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

### Заключение

Несмотря на то, что делаются попытки теоретического описания плазменных методов осаждения покрытий, однако на сегодняшний день они носят качественный и рекомендательный характер. Последнее слово за экспериментом и для отработки того или иного метода получения покрытий с заданными свойствами необходима большая трудоемкая работа по определению оптимальных технологических параметров с учетом свойств катодов, реактивных газов и материала самой подложки.

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

### Литература

- 1 Псахье С.Г., Зольников К.П., Коноваленко И.С. Синтез и свойства нанокристаллических и субструктурных материалов. – Томск: изд-во Томского ун-та, 2007. – 264 с.
- 2 Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – №2. – С.119-130.
- 3 Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. и др. Влияние технологических параметров на свойства композиционных покрытий Mn-Fe-Cu-Al // Вестник развития науки и образования. – 2011. – №2. – С. 18-23.

4 Юров В.М., Вертягина Е.Н., Гученко С.А. и др. Влияние технологических параметров на свойства композиционных покрытий Mn-Fe-Cu-Al // Вестник развития науки и образования. – 2011. – №2. – С.18-23.

5 Юров В.М., Вертягина Е.Н., Гученко С.А. Влияние ионного облучения на структуру и свойства композиционных покрытий // Вестник

КарГУ. Сер. физика. – 2011. – № 2. – С. 39-48.

6 Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Способ измерения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий // Патент РК №66095. Оpubл. 15.11.2010, Бюл. №11.

7 Jurov V.M. Superficial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical journal. – 2011. – Vol. 8, № 1(15). – P. 10-14.

В.М. Юров, Е.Н. Вертягина, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко, О.Н. Завацкая  
**Көпфазалы наноқұрылымды жабылмалар және олардың қасиеттері**

Қарастырылатын жұмыста иондық ассистация арқылы ионды – плазмалық әдіспен алынған көпфазалы жабылмаларды зерттеу нәтижелері келтірілген. Жабылмалардың фракталдық өлшемдерімен микроқатандығы арасындағы корреляция байқалған.

Жабылмаларды беттік керілуіне және құрылымына дайындау кезіндегі технологиялық параметрлердің әсері көрсетілген. Іс жүзінде қолдануға қатысты жабылмаларды жасау үшін тиімді технологиялық параметрлер анықталған.

**Түйін сөздер:** иондық – плазмалы шаңдану, микроқаттылық, көп фазалы жамылғылар, электрондық микроскопия, атомдық – күштік микроскопия.

V. M. Jurov, E.N. Vertjagina, V. Ch. Laurinas, S.A. Guchenko, O.N. Zavatsky  
**Nanostructural multiphase coverings and their properties**

In the present work results of researches of the multiphase coverings received by an ionic-plasma method are resulted. Correlation between of fractal dimension and microhardness of a covering is found out.

Influence of technological parametres of drawing of coverings on their structure and superficial tension is shown. Optimum parametres of technology of drawing of coverings from the point of view of their practical use are defined.

**Keywords:** ion-plasma spraying, micro-hardness, multi-coating, electron microscopy, atomic force microscopy.