УДК 538.95.405

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ZN-AL И FE-AL

[1]Юров В.М., [2]Вертягина Е.Н., [3]Гученко С.А., [3]Хуанбай Е.

[1]Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, e-mail: exciton@list.ru;
[2]Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана;
[3]Институт прикладной математики, Караганда

В настоящей работе приведены результаты исследования ионного облучения композиционных многофазных покрытий. Нами использовалось осаждение многофазных покрытий на ионно-плазменной установке. Облучение покрытий осуществлялось ионами аргона с помощью источника ионов с полым катодом. После ионного облучения структура и механические свойства покрытий изменяются, но характер изменений отличается для различных покрытий. Предлагается статистическая модель образования скопления дефектов при облучении большими дозами радиации.

Ключевые слова: композиционные покрытия, облучение

INFLUENCE OF AN IONIC IRRADIATION ON PROPERTY OF COMPOSITE COVERINGS ZN-AL AND FE-AL

[1]Jurov V.M., [2]Vertjagina E.N., [3]Guchenko S.A., [3]Huanbay E.

[1]Karaganda state university of a name E.A. Buketov, e-mail: exciton@list.ru;
[2]Eurasia national university of a name L.N. Gumilev, Astana;
[3]Institute of applied mathematics, Karaganda

In the present work results of research of an ionic irradiation of composite multiphase coverings are resulted. We used sedimentation of multiphase coverings on ionic-plasma installation. The irradiation of coverings was carried out by ions of argon by means of a source of ions with the hollow cathode. After an ionic irradiation the structure and mechanical properties of coverings change, but character of changes differs for various coverings. The statistical model of formation of a congestion of defects is offered at an irradiation the big doses of radiation.

Keywords: composite coverings, an irradiation

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.

Образцы и методика эксперимента

При проведении экспериментов нами использовались композиционные катоды, полученные методом индукционного плавления. С помощью этих катодов наносились покрытия на ионно-плазменной установке ННВ – 6.6И1 на стальную подложку при различных технологических режимах. Количественный анализ элементного состава композиционных покрытий проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910. Исследование микротвердости композиционных покрытий проводилось на микротвердомере ISOSCAN OD. Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе нами использовался атомно-силовой микроскоп NT-206.

Для нанесения нанопокрытий 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.

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.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1–4 показаны АСМ изображения поверхности композиционных покрытий до и после облучения, полученных в режиме латерально – силовой микроскопии (одновременно с контактной статической АСМ), а в табл. 1 и 2 параметры этих покрытий.

Приведенные результаты показывают резкое отличие в структуре исследованных покрытий. В случае покрытия Zn-Al наблюдается глобулярная структура, а в случае Fe-Al формируются незамкнутые диссипативные структуры. Подобные наноструктуры были обнаружены и описаны в работе [1]. Однако однозначный механизм их образования пока не совсем ясен. Ниже мы предложим одну из моделей этого явления.

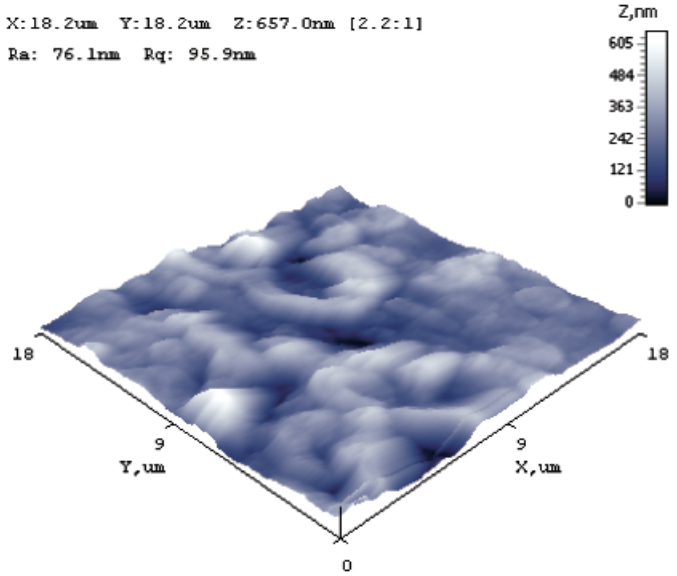

Рис. 1. АСМ изображение поверхности покрытия Fe-Al (до облучения)

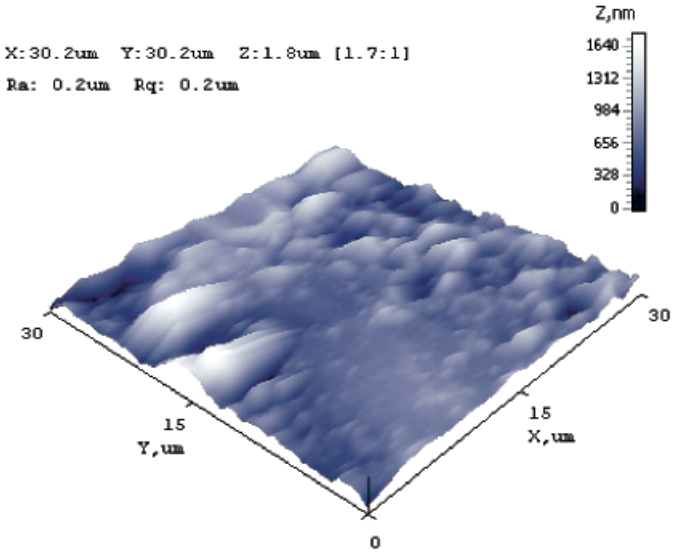

Рис. 2. АСМ изображение поверхности покрытия Fe-Al (после облучения)

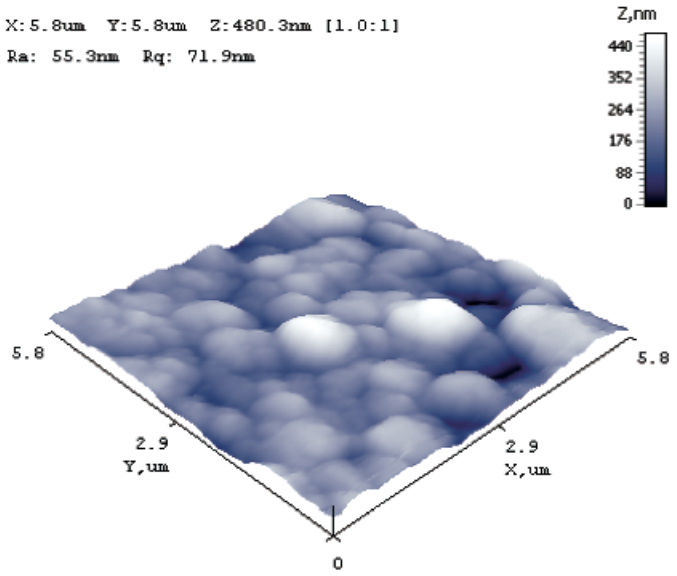

Рис. 3. АСМ изображение поверхности покрытия Zn-Al (до облучения)

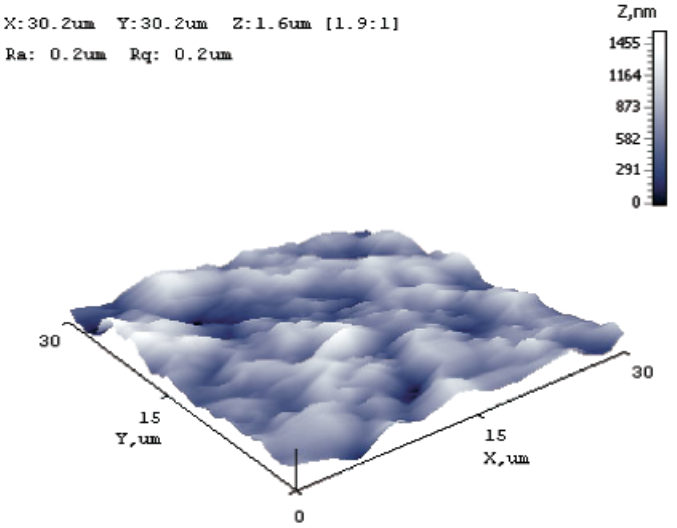

Рис. 4. АСМ изображение поверхности покрытия Zn-Al (после облучения)

Таблица 1

Измерение модуля Юнга методом наноиндентирования

Покрытие	После облучения	До облучения
	E, ГПа	*E*, ГПа
Zn-Al	0,6	0,6
Fe-Al	0,2	0,7

Таблица 2

Шероховатость покрытия R_a

Покрытие	После облучения	До облучения
	R_a, нм	R_a, нм
Zn-Al	76,39	78,0
Fe-Al	147,06	56,14

Из рис. 1–4 следует, что ионное облучение влияет на структуру покрытий Fe-Al, но не влияет на покрытие Zn-Al, которое оказалось радиационно-стойким. С полученным результатом коррелирует и значение модуля Юнга, измеренного до и после облучения.

Радиационная стойкость покрытия Zn–Al связывается нами с его ярко выражен-

ной глобулярной структурой (см. рис. 3). 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 (см. табл. 1) и параметре шероховатости (см. табл. 2).

Структура покрытия Fe-Al резко отличается от структуры покрытия Zn-Al. В этом случае мы наблюдаем незамкнутые наноструктуры (см. рис. 1). Шероховатость этого покрытия после облучения увеличивается почти в три раза, в то время как модуль Юнга уменьшается во столько же раз.

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.

Микроструктуру однофазных пленок качественно хорошо можно описать с помощью моделей, предложенных Мовчаном и Демчишиным, Торнтоном [2,3]. Однако эти модели сильно изменяются, если в пленку добавить легирующую примесь. Примеси останавливают рост зерна и стимулируют перезародышеобразование. Это явление приводит, как правило, к формированию глобулярной структуры. Для среднего и высокого содержания примесей полностью исчезает столбчатая микроструктура, которая типична главным образом для зоны I однофазных пленок. Этот факт описывает модель, которая была развита Барна и Адамиком [4].

Однако модель Барна–Адамика не в состоянии объяснить появление незамкнутых наноструктур, обнаруженных нами в системе Fe–Al.

Согласно классической теории, образование зародышей новой фазы в старой метастабильной фазе рассматривается как флуктуационный процесс [5]. 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:

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma\vartheta_2}{r_к},$$

где ϑ_2 – объем одного атома (молекулы) фазы 2, а $r_к$ – критический радиус сферического зародыша.

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

$$r_к = \frac{2M\sigma T_0}{\rho q \Delta T}.$$

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 табл. 3 приведены значения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе, полученные нами в работе [6].

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 табл. 3 следует, что вели-

чины поверхностного натяжения железа и алюминия отличаются более чем в 2 раза. Это и обусловило резкое различие в структуре формируемых покрытий.

После облучения ионами аргона поверхностная энергия и поверхностное натяжение могут меняться как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. В настоящее время нет количественных моделей, объясняющих всю совокупность экспериментальных данных, изложенных нами выше.

Таблица 3

Поверхностное натяжение металлов в твердой фазе

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

Модель образования нанокластеров

Нами предлагается статистическая модель образования нанокластеров при облучении ионами. Рассмотрим покрытие с числом дефектов m. Пусть расстояние между дефектами одинаково и равно R. Опишем вокруг каждого дефекта 0 сферу радиусом R. Пусть плотность числа частиц в этой сфере равна n_0, тогда вероятность $W_0(r)$ того, что ближайшая частица находится на расстоянии r от частицы 0, нетрудно получить из классической статистической физики и она равна:

$$W_0(r) = 4\pi n_0 r^3 \exp[-4\pi n_0 r^3 / 3]. \quad (1)$$

Вероятность нахождения N_0 частиц в зоне дефекта 0 радиусом r равна, очевидно,

$$W_{N_0}(r) = \prod_{k=1}^{N_0} W_k(r) = (4\pi n_0)^{N_0} r^{3N_0} \exp[-4\pi N_0 n_0 r^3 / 3]. \quad (2)$$

Вероятность (1) определим, с другой стороны, как отношение числа частиц N_0 в зоне дефекта к общему числу частиц в выделенной сфере – $Q_0 = 4/3\ \pi n_0 R^3$:

$$p_0 = \frac{N_0}{Q_0} = (4\pi n_0)^{N_0} r^{3N_0} \exp[-4\pi n_0 r^3 / 3]. \quad (3)$$

Для системы из m дефектов имеем:

$$p_0 = (4\pi n_0)^{N_0} r^{3N_0} \exp[-4\pi N_0 n_0 r^3 / 3] = \frac{N_0}{Q_0},$$

$$p_1 = (4\pi n_1)^{N_1} r^{3N_1} \exp[-4\pi N_1 n_1 r^3 / 3] = \frac{N_1}{Q_1}, \quad (4)$$

.....

$$p_m = (4\pi n_m)^{N_m} r^{3N_m} \exp[-4\pi N_m n_m r^3 / 3] = \frac{N_m}{Q_m}.$$

Для всего покрытия с числом дефектов 0, 1, 2, …, m имеем:

$$P = \prod_{i=0}^{m} p_i = \prod_{i=0}^{m} (4\pi n_i)^{N_i} r^{3N_i} \exp[-4\pi N_i n_i r^3 / 3] = \frac{\prod_{i=0}^{m} N_i}{\prod_{i=0}^{m} Q_i}. \quad (5)$$

Система уравнений (4) и (5) представляет собой систему трансцендентных уравнений, решить которую можно только приближенными или численными методами.

В связи с этим можно сделать численную оценку, основываясь на реальной ситуации и уравнении 1 системы (4):

$$\ln N_0 - \ln Q_0 = N_0 \ln(4\pi n_0) + 2N_0 \ln r - \frac{4\pi}{3} N_0 n_0 r^3. \quad (6)$$

Соответствующая оценка дает, что первый член левой части уравнения (6) и первые два члена правой части – пренебрежимо малы. В результате получим:

$$N_0 = \frac{3\ln Q_0}{4\pi n_0 r^3}. \quad (7)$$

Учитывая, что $4\pi r^3/3 = V$ и $\ln n_0 > \ln R$, из (7) имеем:

$$V_0 = \frac{\ln n_0}{n_0 N_0}. \quad (8)$$

Беря в качестве функции отклика объем нанокластера, получим:

$$V_0 = c\frac{kT}{G^0} \cdot N_0. \quad (9)$$

Сравнивая (8) и (9), получим:

$$N_0 = \left(\frac{1}{c} \cdot \frac{\ln n_0}{n_0} \cdot \frac{G^0}{kT}\right)^{1/2}. \quad (10)$$

Формула (10) отвечает равновесному значению числа частиц в кластере. Сделаем оценку числа частиц в кластере для покрытия нитрида титана: $G^0 \approx 410$ кДж/моль; $c \approx 0{,}001$; $\ln n_0/n_0 \approx 0{,}02$; $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$, $T = 300$ К.

Тогда $N_0 \approx 60$ молекул нитрида титана. Полученное нами значение коррелирует с числом атомов N в зародыше при гомогенном образовании нанокластеров в расплавах различных металлов. При этом размер кластера с учетом (7) оказывается равным – $r \approx 1$ нм.

Заключение

Приведенные выше исследования показывают, что используя ионное облучение можно изменять механические свойства покрытий. В частности, уменьшение модуля Юнга означает уменьшение коэффициента трения, поскольку его величина пропорциональна микротвердости и модулю Юнга. Этот эффект особенно важен для деталей космической техники – спутников связи и т.д., траектория полета которых часто находится в пределах ионосферы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. 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 end Thin Films. Edited Pfleau Y., Barna P.B. – 1977. Kluwer Academic, Dortrecht, The Netherlans. – P. 279–297.

5. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. – Новосибирск: Наука, 1979. – 134 с.

6. Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Поверхностное натяжение металлов в жидкой и твердой фазах // Научная жизнь. – 2009. – №5. – С. 18–21.