

УДК 621.789

¹Е. В. Овчинников, д-р техн. наук, проф., ²Н. М. Чекал, канд. физ.-мат. наук,²И. П. Акула, канд. техн. наук, ³Т. И. Пинчук, инженер¹Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, г. Гродно, Беларусь²Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь³Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, г. Минск, БеларусьТел. /Факс: +375 (152) 684108; E-mail: ovchin@grsu.by

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ВАКУУМНЫХ ПОКРЫТИЙ.

В статье рассмотрены вопросы связанные с исследованием морфологии высокоэнтروпийных покрытий методами оптической и атомно-силовой микроскопии. Данные тонкослойные защитные слои формировали на металлическом субстрате по технологии ионно-плазменного распыления. Установлено, что в результате применения данной методики осаждения покрытий сложного химического состава в структуре формируются нанофазы. В зависимости от технологических режимов формирования покрытий, а также от химического состава защитных слоев концентрация наноструктур существенно изменятся. Проведенные исследования по определению значений удельной поверхностной энергии, сформированных высокоэнтропийных покрытий методом ионно-плазменного распыления, также показывают о взаимосвязи между технологией формирования покрытия и данным параметром. Таким образом, показана взаимосвязь между концентрацией наноструктур в высокотвердом покрытии сложного химического состава со значениями удельной поверхностной энергии данных защитных слоев.

Ключевые слова: ионно-плазменное осаждение, покрытие, поверхностная энергия, морфология, свойства

Y. V. Auchynnikaŭ, N. M. Chekan, I. P. Akula, T. I. Pinchuk

MORPHOLOGICAL FEATURES OF HIGH-ENTROPY VACUUM COATINGS.

The article deals with issues related to the study of the morphology of high-entropy coatings by optical and atomic force microscopy. These thin-layer protective layers were formed on a metal substrate using the ion-plasma sputtering technology. It has been established that as a result of the application of this technique for the deposition of coatings of complex chemical composition, nanophases are formed in the structure. Depending on the technological regimes for the formation of coatings, as well as on the chemical composition of the protective layers, the concentration of nanostructures will change significantly. The studies conducted to determine the values of the specific surface energy formed by high-entropy coatings by the ion-plasma sputtering method also show the relationship between the technology of coating formation and this parameter. Thus, the relationship between the concentration of nanostructures in a highly hard coating of a complex chemical composition and the values of the specific surface energy of these protective layers has been shown.

Keywords: ion-plasma deposition, coating, surface energy, morphology, properties

1. Введение. Поверхностное, структурное и химическое модифицирование материалов, нанесение тонких плазмохимических покрытий на рабочие поверхности изделий являются одним из наиболее эффективных технологических методов повышения их эксплуатационных свойств [1] – [3]. При этом достигаемый эффект зависит от большого числа факторов, среди которых наиболее важным является выбор оптимальных по химическому составу и свойствам материала покрытия и технологии его формирования.

Следует отметить, что в настоящее время достаточно полно разработаны физико-химические основы процессов формирования покрытий из порошковых материалов [4], расплавов [5] и растворов полимеров [6], полимеризацией мономеров в газовой фазе [24]. Предложены высокоэффективные технологии формирования металлических и полимерных покрытий различного назначения [5] – [7], получена обширная информа-

© Овчинников Е. В., Чекал Н. М., Акула И. П., Пинчук Т. И.; 2023

ция о физико-химических и механических свойствах тонкопленочных материалов, их связи и зависимости от технологических режимов и условий формирования [2] – [5].

Использование металлорежущего инструмента с антиадгезионным, антифрикционным тонким покрытием (0,5 – 10 мкм) обеспечивает ряд важных преимуществ по отношению к базовому инструменту: повышение производительности обработки резанием в 1,7 – 4 раз, увеличение срока службы инструмента до 1,5 – 10 раз при обработке конструкционных сталей, до 4 раз – при резании коррозионностойких и жаропрочных сталей, в 1,5 – 2,5 раза – при обработке титановых и никелевых сплавов. Основными особенностями как тонких металлических, так и полимерных покрытий являются их достаточно высокая структурная неоднородность, зависимость свойств от толщины слоя и природы материала подложки, на поверхность которой они осаждаются. Под действием поля твердой поверхности в слоях тонкослойного покрытия, находящихся в контакте с подложкой (граничных слоях), протекают специфические процессы структурной перестройки [6]. Если толщина покрытия соизмерима с толщиной граничного слоя, то возникает ряд эффектов, обусловленных термодинамической неустойчивостью пленочных систем [7]. Технология атомно-силовой микроскопии (АСМ) является незаменимым инструментом для изучения характеристик поверхности, особенно в наномасштабе. Большое количество литературных источников показывает, что технология АСМ широко используется в различных областях, таких как материаловедение, физико-химия поверхности, электроника, медицина, молекулярная биология и физика [8] – [14].

АСМ использует кантилевер с нанозондом для сканирования поверхности и измерения взаимодействия между поверхностью образца и наконечником зонда для изображения. АСМ включает проводящий кантилевер зонда, платформу образца, соединенную с пьезоэлектрической трубкой, систему тестирования зондов и систему компьютерного мониторинга и управления. В принципе, положение зонда АСМ фиксировано, а платформа образца может перемещаться в направлениях x , y и z с помощью пьезоэлектрической трубки, точность движения контролируется в области 1,0 нм в зависимости от модели микроскопа.

В ходе исследований применялся АСМ контактного режима для изучения морфологии поверхности покрытий из $AlTiSi(C,N)$ с диапазоном сканирования 20×20 мкм. Чтобы получить среднюю шероховатость поверхности, три разных образца при тех же условиях осаждения наблюдались, а затем анализировались программным обеспечением. Кроме того, параметры шероховатости были использованы для определения характеристики трансформирования морфология поверхности покрытий в зависимости от технологии. Средняя шероховатость (R_a), среднеквадратичный параметр шероховатости (R_q) и максимальной шероховатости (R_z) использовались для исследования поверхности различных образцов. Согласно [10, 11] высота (i, j) точки измерения ($Z(i, j)$), параметры шероховатости были определены следующим образом (3).

$$R_a = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} |z(i, j) - z_{mean}|$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N_y N_x} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} (|z(i, j) - z_{mean}|)^2} \quad (3)$$

$$R_z = Z_{\max}(x_i, y_i) - Z_{\min}(x_i, y_i)$$

где z_{mean} — средняя высота изображения,

$$z_{\text{mean}} = \frac{1}{N_y N_x} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} (z(i, j));$$

N_x и N_y — количество точек сканирования по оси x и оси Y соответственно;

z_{mean} — средняя высота всех измеренных точек.

Целью исследований является изучение морфологии высокоэнтропийных сверхтвердых покрытий в зависимости от технологических условий получения.

2. Методика эксперимента.

В качестве объекта исследований использовали покрытия AlTiSi (C,N) покрытия. Нанесение покрытий осуществлялось в вакуумной установке УВНИПА-1-001, оборудованной катодно-дуговым испарителем с системой электромагнитной фильтрации плазмы, а также ионным источником ИИ-4-0,15. В качестве подложек использовал различные марки стали 45. Поверхность подложек из стали подвергали закалке до HRC 53 – 60 и шлифовке до чистоты не ниже 10 класса.

Для удаления тонкого приповерхностного слоя толщиной порядка 100 – 300 нм, содержащего загрязнения, перед нанесением покрытия образцы подвергались интенсивной обработке высокоэнергетичными ионами аргона.

Условия формирования покрытий в зависимости от номера субстрата следующие: покрытие на образце №1 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В); №2 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В) + слой AlTiSiN (ток 55 А, напряжение смещения минус 50 В, $P_{N_2} \sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ Па); №3 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В) + слой AlTiSiN (ток 55 А, напряжение смещения минус 50 В, $P_{N_2} \sim 1,8 \cdot 10^{-2}$ Па); №4 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В) + слой AlTiSiNC (ток 55 А, напряжение смещения минус 50 В, $P_{N_2} \sim 1,8 \cdot 10^{-2}$ Па, $P_{C_2H_2} \sim 0,8-1,0 \cdot 10^{-2}$ Па)

Особенности строения граничных слоев в нанокпозиционных покрытиях функционального назначения исследовали с привлечением современных методов: растровой электронной, атомно-силовой микроскопии.

Морфологию покрытий исследовали на атомно-силовом микроскопе NT-206 производства ОДО «Микротестмашины» г. Гомель. Топографию защитных слоев определяли на профилометре «Surftest SJ-210».

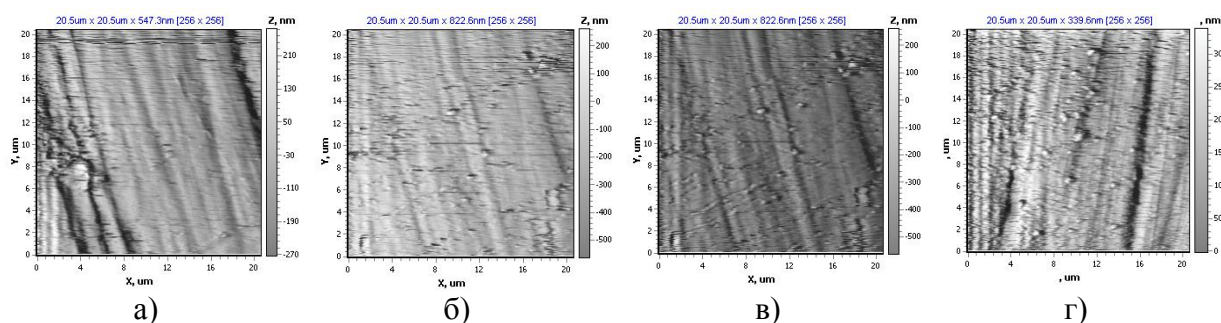
Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли стандартными методами математической статистики, определяя значения среднеквадратичного отклонения и границы доверительных интервалов по критерию Стьюдента при уровне надежности 0,95. Число параллельных испытаний во всех экспериментах составляло не менее 5.

3. Результаты исследований. Изображения морфологии поверхности и профиля стальной подложки получали с помощью АСМ. Данные исследований представлены на рис.1. Как показано, поверхность стальной подложки имеет множество микроцарапин и микровыпуклостей со средней шероховатостью 20 – 40 нм и средней квадратичной шероховатостью 30 – 60 нм соответственно.

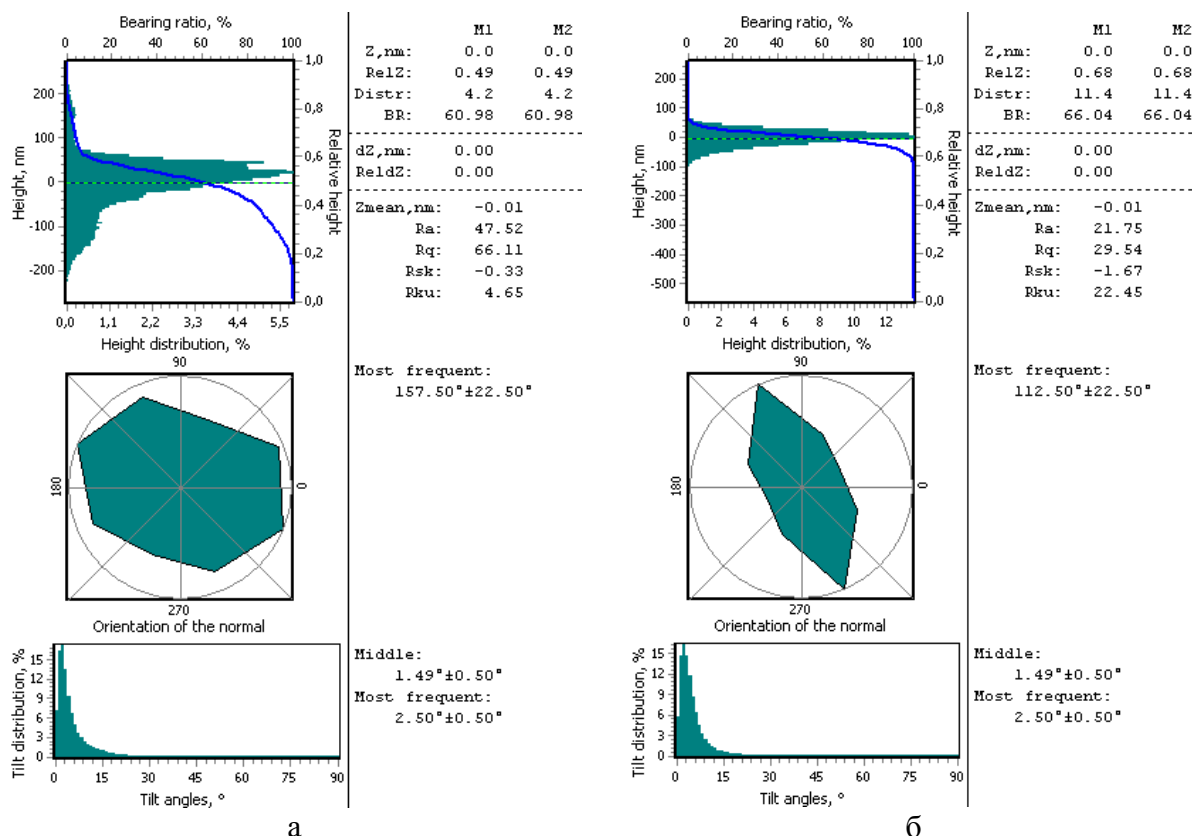
Чтобы получить полную информацию о топографии поверхности исследуемых образцов проводили съемку образца во взаимно перпендикулярных направлениях. Показано, что независимо от направлений съемки образца наблюдалось наличие крупных микроцарапин шириной 5 – 20 мкм и глубиной 50 – 120 нм, как показано на рис. 2 – 3(а).

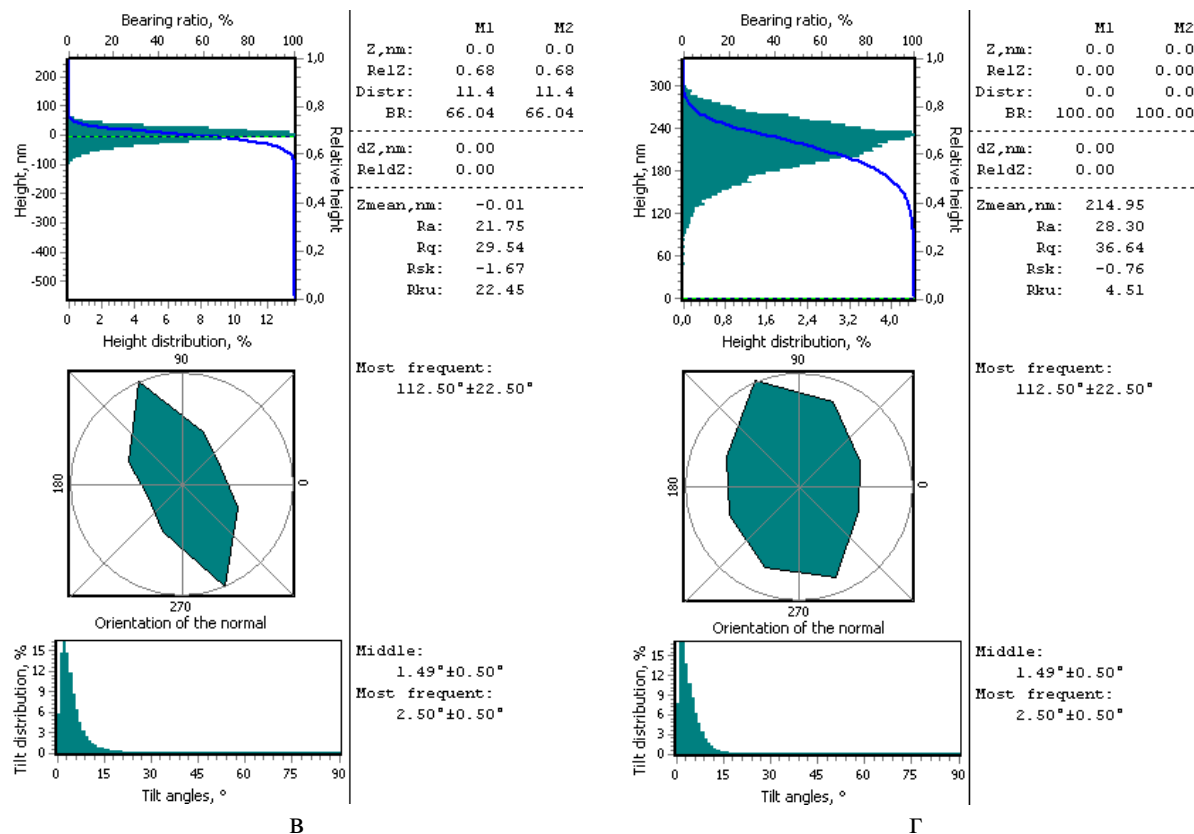
Наоборот, размеры зернистых структур очень малы по сравнению с микроцарапинами. Гранулированные структуры имеют размер 100 – 500 нм и глубину 5 – 50 нм. В заключение, можно констатировать, что образцы исходной стали имеют относительно гладкую структуру поверхности с низкими параметрами шероховатости по отношению к покрытиям, сформированным на данных субстратах.

На рис. 4 – 7 представлены данные атомно-силовой микроскопии по изучению морфологии и топографии покрытий AlTiSi(C,N).



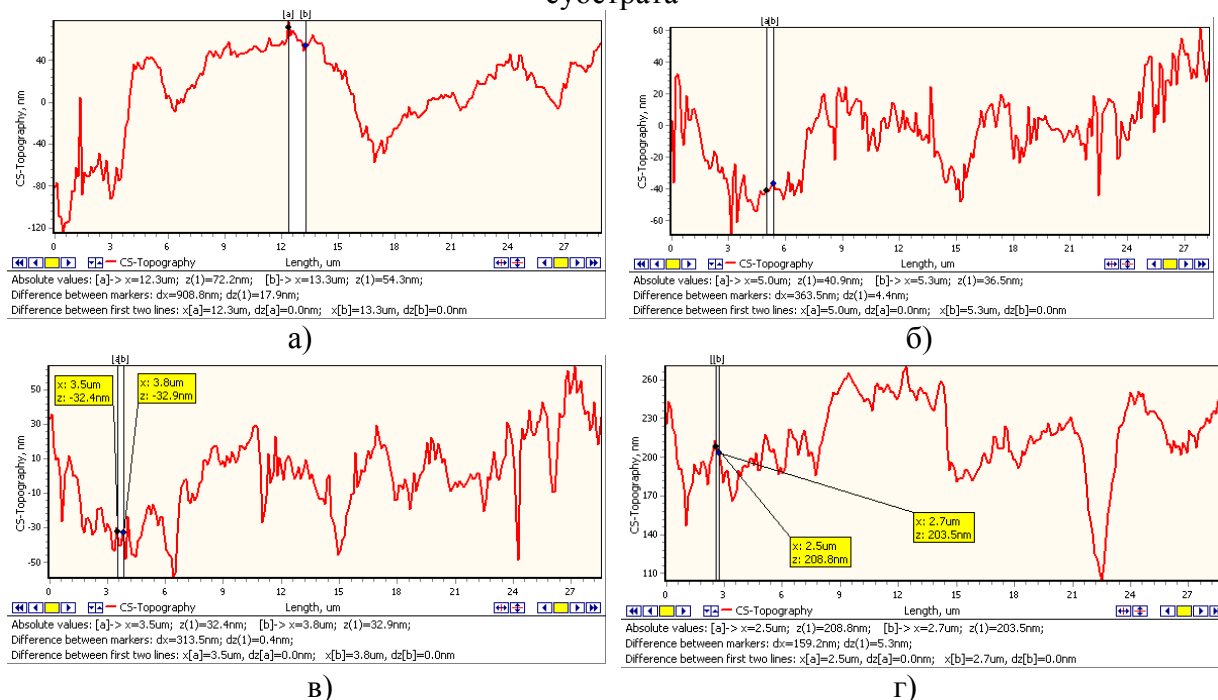
а – образец №1; б – образец №2; в – образец №3; г – образец №4.
 2D-изображение получено методом АСМ. Площадь сканирования 20×20 мкм
 Рисунок 1. Морфология поверхности исходной стали 45 исследуемых образцов.





а – образец №1; б – образец №2; в – образец №3; г – образец №4. Результаты получены на основании метода АСМ. Площадь сканирования 20×20 мкм

Рисунок 3. Зависимости распределения и ориентации вещества в поверхностных слоях субстрата



а – образец №1; б – образец №2; в-образец №3; г-образец №4.
Рисунок 4. Топография поверхности исходной стали 45 исследуемых образцов.

Профиль получен методом АСМ. Площадь сканирования образца 20×20 мкм

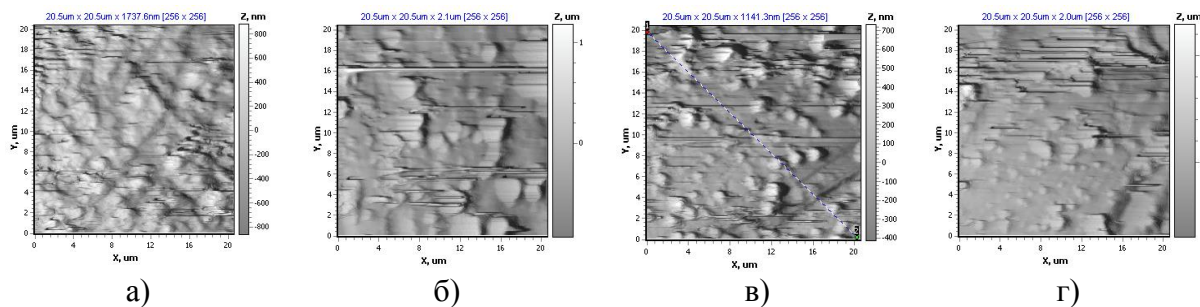
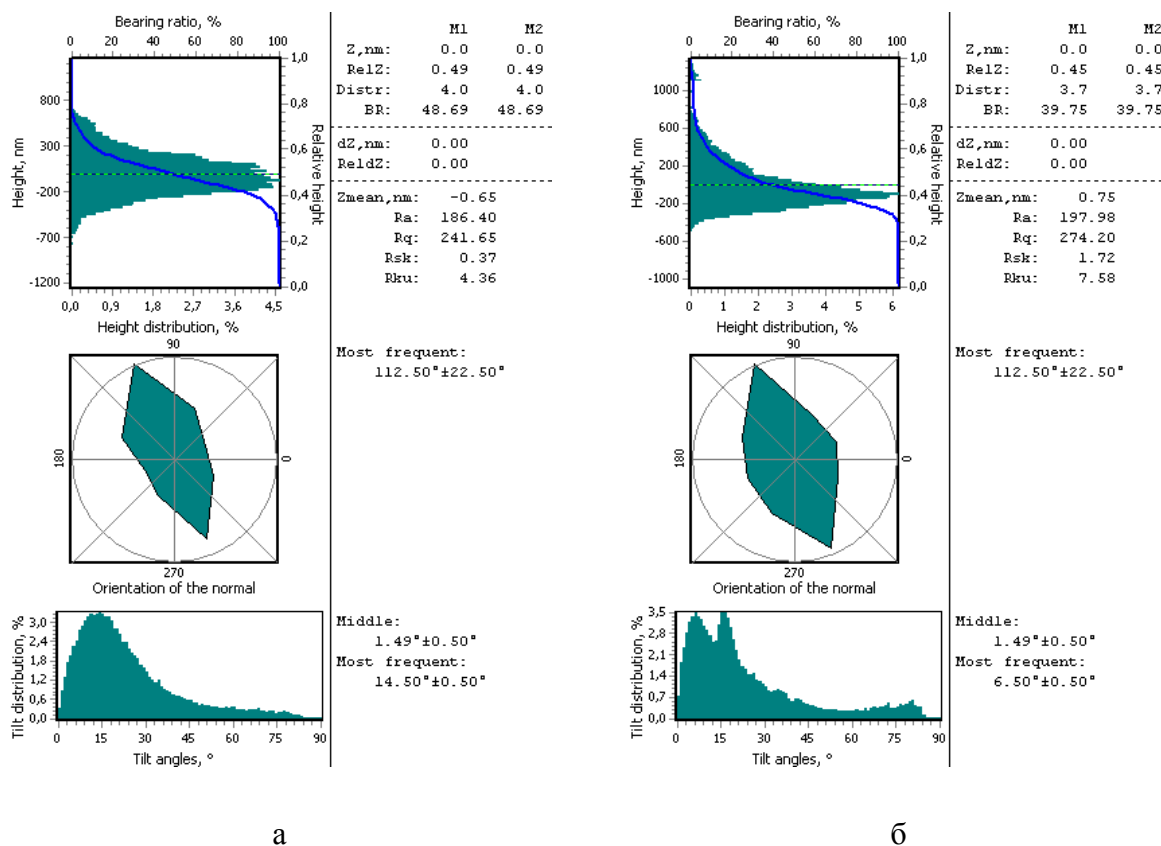


Рисунок 5. Морфология поверхности покрытий алтинов (AlTiSi(N,C)) на стали 45: а – образец №1 с покрытием; б – образец №2 с покрытием; в – образец №3 с покрытием; г – образец №4 с покрытием. 2D-изображение получено методом АСМ. Площадь сканирования 20×20 мкм



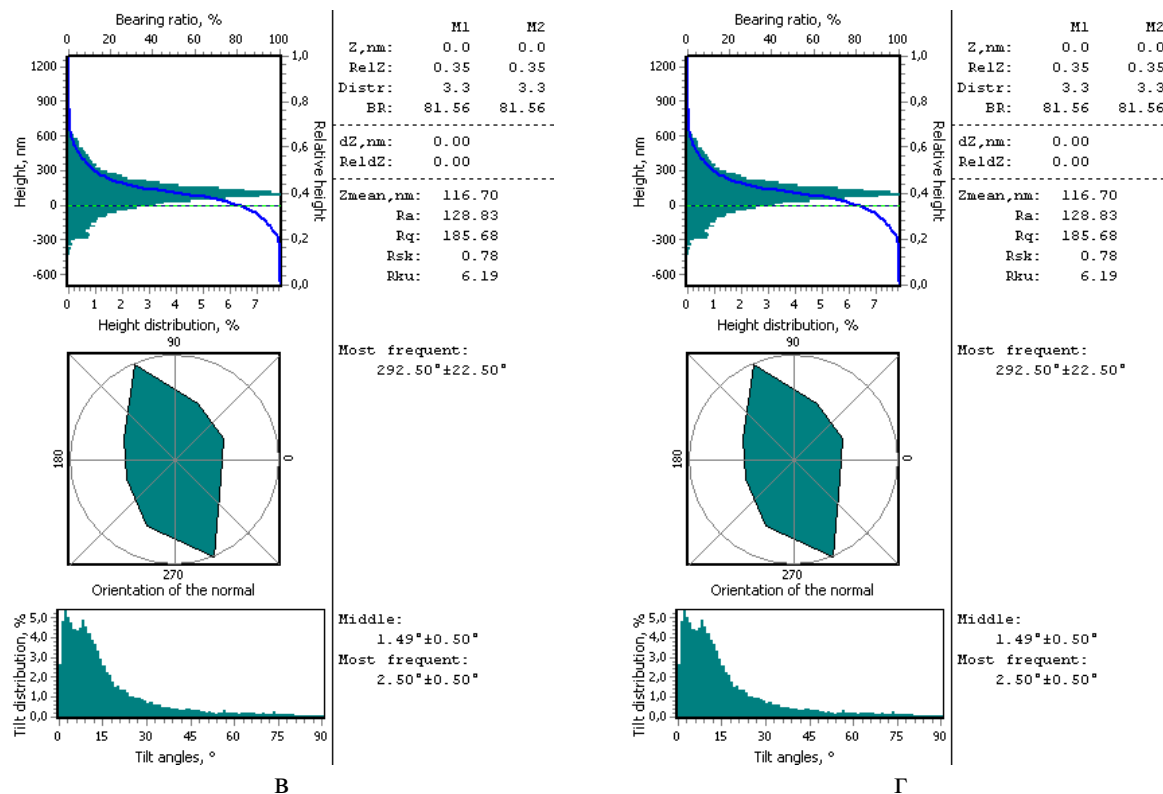


Рисунок 6. Зависимости распределения и ориентации вещества в поверхностных слоях покрытий алтинов (AlTiSi (N,C)), сформированных на стали 45: а – образец №1 с покрытием; б – образец №2 с покрытием; в – образец №3 с покрытием; г – образец №4 с покрытием. 2D-изображение получено методом АСМ. Площадь сканирования 20×20 мкм

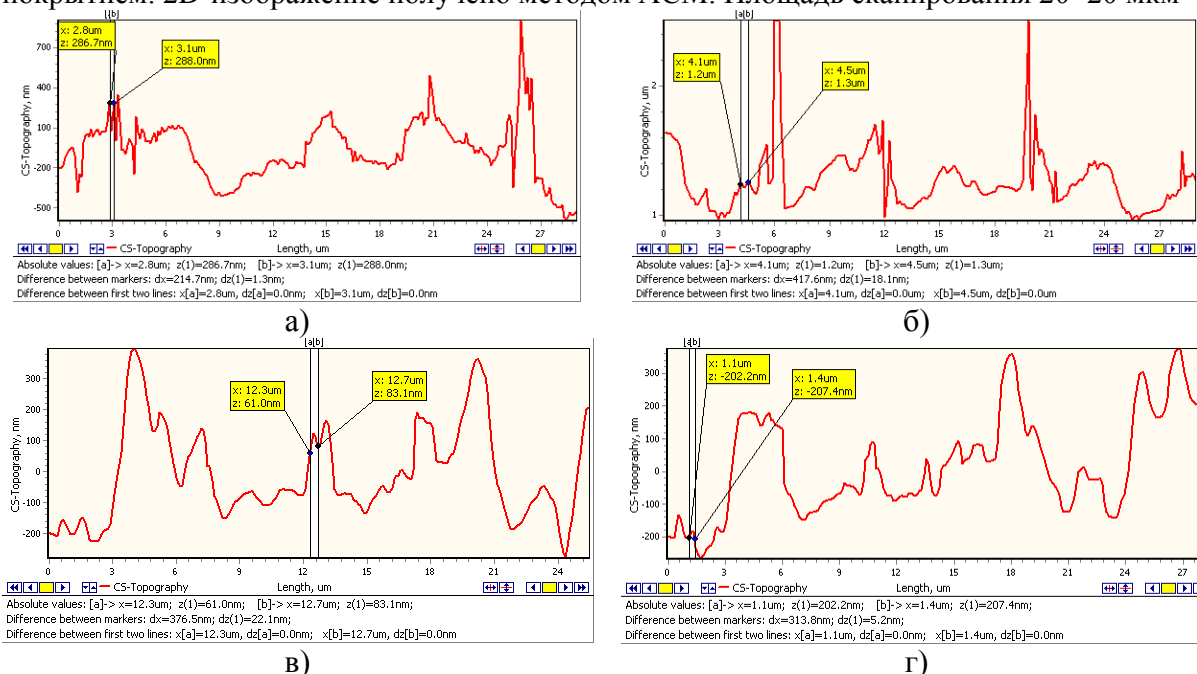


Рисунок 7. Топография поверхностных слоев покрытий алтинов (AlTiSi (N,C)), сформированных на стали 45 : а – образец №1 с покрытием; б – образец №2 с покрытием; в – образец №3 с покрытием; г – образец №4 с покрытием. Данные получены методом АСМ. Площадь сканирования 20×20 мкм.

Исходя из представленных данных, в структуре покрытий образуется достаточно большое количество образований сферической формы, латеральные размеры которых находятся в нанодиапазоне. Размеры и форма получаемых образований зависят от технологических режимов формирования покрытий. Так, морфология покрытия AlTiSi характеризуется большим количеством крупных глобулярных образований с невысокой высотной характеристикой по оси Z. Введение в вакуумную камеру азота приводит к дальнейшему укрупнению глобулярных структур с увеличением размеров по оси Z, с уменьшением концентрации в поверхностных слоях покрытия. Увеличение концентрации азота в вакуумной камере при формировании покрытия приводит (образец №3 с покрытием) к увеличению концентрации сферических образований с уменьшением латеральных размеров в плоскости XY.

Условия формирования покрытий оказывают существенное влияние на морфологию, формируемых защитных слоев на субстратах из стали 45.

Согласно представленных данных на рис. 8 – 9 исходные подложки полировались до 10 класса чистоты поверхности и выше. Параметры R_a и R_z исследуемых исходных параметров представлены в таблице 1.

Исходная морфология субстратов при характеризуется сглаженной поверхностью, в которой в ряде случаев наблюдаются дефекты, обусловленные процессом полирования. Наличие данных дефектов мало по сравнению с общей площадью образца. Формирование покрытий на исходных стальных субстратах приводит к существенному изменению морфологии модифицируемых подложек.

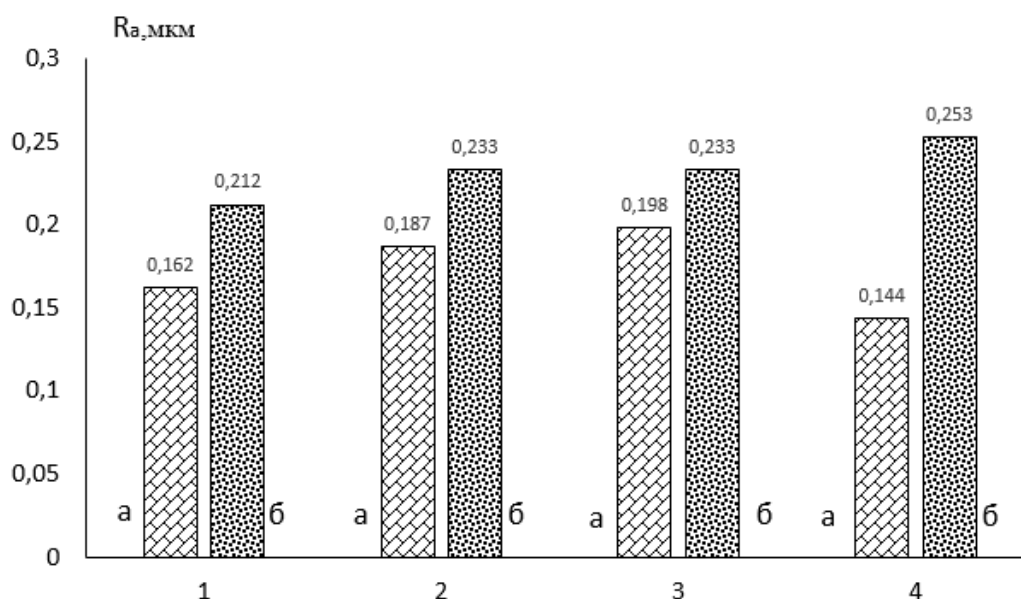


Рисунок 8. Зависимость параметра шероховатости, исследуемых исходных образцов (а) и образцов с покрытием (б): 1 – образец №1; 2 – образец №2; 3 – образец №3; 4 – образец №4.

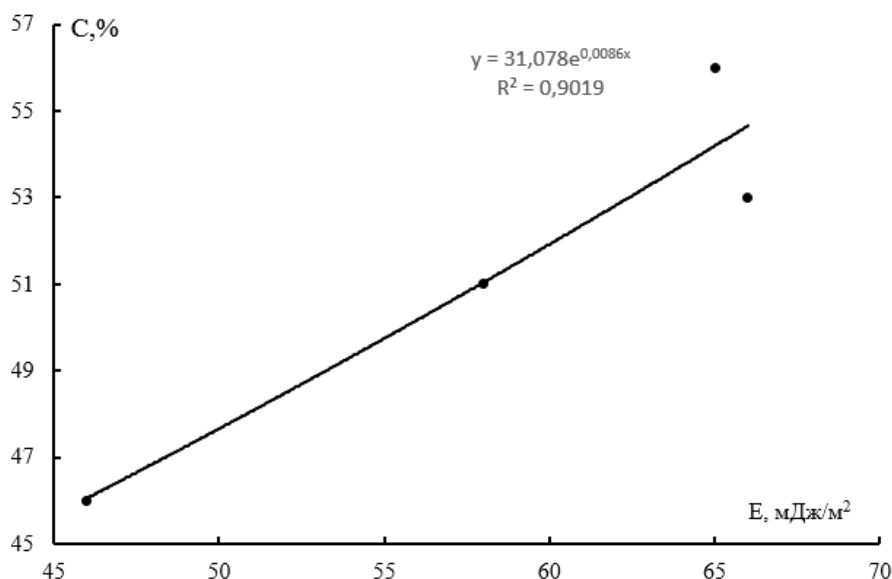


Рисунок 9. Зависимость низкоразмерных частиц в структуре высокоэнтропийных покрытий от значений удельной поверхностной энергии, зависящей от условий формирования защитных вакуумных слоев.

В покрытиях AlTiSi(C,N) наблюдается большое количество включений находящихся по размерам в микронной области. Данные образования являются агломератами более низкоразмерных частиц. Возможно, данные частицы являются фазами трехкомпонентных и более соединений, наподобие МАХ-фаз. Проведенный анализ по определению количества данных частиц в исследуемых образцах показал зависимость концентрации данных частиц от значений удельной поверхностной энергии, которая определялась условиями формирования покрытий (рисунок 9).

Заключение. Изменение значений такого параметра, как напряжением смещения с минус 100 В до минус 50 В, также изменяет морфологию покрытий наблюдается уменьшение латеральных размеров глобулярных образований с дальнейшим ростом их концентрации в структуре покрытия. В результате наблюдается корреляция данных оптической микроскопии с данными атомно-силовой микроскопии, свидетельствующая о формировании нанофазных объектов в структуре покрытий, которые должны приводить к существенным изменениям физико-механических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Полевой С. Н., Упрочнение машиностроительных материалов / С. Н. Полевой, В. Д. Евдокимов. – М.: Машиностроение, 1994. – 496 с.
2. Чеботаровский, В. В. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении / В. В. Чеботаровский, Э. К. Кондратов. – М.: Машиностроение, 1978. – 295 с.
3. Ткачук, Б. В. Получение тонких полимерных покрытий из газовой фазы / Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин. – М.: Химия, 1977. – 216 с.
4. Белый, В. А. Полимерные покрытия / В. А. Белый, В. Д. Довгяло, О. Р. Юркевич. – Мн.: Наука и техника, 1976. – 416 с.
5. Корякина, М. И. Технология полимерных покрытий / М. И. Корякина, В. Е. Попцов – М.: Химия, 1983. – 336 с.

6. Яковлев, Д. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / Д. Д. Яковлев – Л.: Химия, 1981. – 352 с.
7. Ясуда, Х. Полимеризация в плазме / Х. Ясуда – М.: Мир, 1988. – 376 с.
8. Овчинников, Е. В. Формирования тонкопленочных покрытий при воздействии технологических факторов / Е. В. Овчинников // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: Международный сборник научных трудов – Вып. 1, 2 (45). – Донецк: ДонНТУ, 2013. – С. 197-205.
9. Дерягин, Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. / Б. В. Дерягин – М.: Наука, 1986. – 206 с.
10. Lofaj, F. [et al.] Nanoindentation, AFM and tribological properties of thin nc-WC/a-C coatings / J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – Vol. 32. – P. 2043–2051.
11. Elia G. [et al.] Ethanol effect on gold nanoparticle aggregation state and its implication in the interaction mechanism with DNA / J. Colloid Interface Sci. – 2018. – Vol. 529. – P. 65–76.
12. Овчинников, Е. В. Высокотемпературные многослойные покрытия на основе многокомпонентных соединений / Е. В. Овчинников [и др.] // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. – Сер. 6. Тэхніка. – 2017. – Т. 7. – № 2. – С. 6-17.
13. Shi X.N. [et al.] Atomic force microscopy-Scanning electrochemical microscopy (AFM-SECM) for nanoscale topographical and electrochemical characterization: principles, applications and perspectives // Electrochim. Acta. – 2020. – Vol. 332. – P. 135472.
14. Овчинников, Е. В. Особенности наноструктурированных покрытий при воздействии энергетических факторов / Е. В. Овчинников // Веснік ГрДУ, сер. 6. – 2011. – № 1 (116). – С. 5-13.

Поступила в редколлегию 06.02.2023 г.