

## АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Юров В.М., Гученко С.А., Маханов К.М.

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда,  
e-mail: exciton@list.ru*

В настоящей работе на основе атомно-силовой микроскопии рассматриваются различные механизмы возникновения морфологии осаждаемых покрытий. Осаждение покрытий в плазме представляет собой термодинамически неравновесный процесс в открытой системе. Образование ячеистой наноструктуры в покрытии может происходить по нескольким моделям, из которых мы отметим некоторые. Ячеистая наноструктура при кристаллизации сплава возникает, как правило, при концентрационном переохлаждении. Такую же структуру имеют и ячейки Бенара, где параметром управления является градиент температуры. Явление самоорганизации возникает и в ячеистой дислокационной структуре в условиях многократного перемещения дислокаций, когда оказываются связанными коэффициенты размножения и уничтожения дислокаций. Этот критерий выполняется (как и в примере ячеек Бенара) при образовании такой ячеистой структуры. Модель макроскопической локализации пластического течения также дает ячеистую наноструктуру. В этой модели показано, что локализация пластического течения в металлах и сплавах имеет ярко выраженный волновой характер. Проблема Стефана при осаждении покрытий приводит к нелинейности уравнений, которая возникает из-за движения границы раздела фаз и малой диффузии поверхностных атомов. В этом случае возникает автоволновой процесс, приводящий к ячеистой наноструктуре.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийное покрытие, ячеистая наноструктура, автоволновой процесс

## ATOMIC-POWER MICROSCOPY OF HIGH ENTROPY COATINGS

Yurov V.M., Guchenko S.A., Makhanov K.M.

*Karaganda state university of E.A. Buketov, Karaganda, e-mail: exciton@list.ru*

In this work, on the basis of atomic force microscopy, we consider various mechanisms of the morphology of deposited coatings. The deposition of coatings in a plasma is a thermodynamically nonequilibrium process in an open system. The formation of a cellular nanostructure in the coating can occur according to several models, of which we note some. A cellular nanostructure during crystallization of an alloy occurs, as a rule, during concentration supercooling. Benard cells have the same structure, where the control parameter is the temperature gradient. The phenomenon of self-organization also arises in a cellular dislocation structure under conditions of multiple dislocation movements, when the multiplication and annihilation coefficients of the dislocations are related. This criterion is satisfied (as in the example of Benard cells) with the formation of such a cellular structure. The model of macroscopic localization of plastic flow also gives a cellular nanostructure. This model shows that the localization of plastic flow in metals and alloys has a pronounced wave character. The Stefan problem in the deposition of coatings leads to nonlinearity of the equations, which arises due to the motion of the phase boundary and small diffusion of surface atoms. In this case, an autowave process arises leading to a cellular nanostructure.

**Keywords:** high entropy coating, cellular nanostructure, autowave process

Из большого обзора 3D-изображений поверхности высокоэнтропийных покрытий, приведенных в работе [1], можно оценить шероховатость покрытий. Из этой работы видно, что покрытия имеют четко выраженный рельеф, присутствуют как возвышения, так и впадины. Большой объем обзорных работ, посвященных высокоэнтропийным сплавам и покрытиям как отечественных, так и зарубежных изданий, приведен в диссертациях [2–4] и нескольких обзорах (см. ниже). Так, в работах [5; 6] показано, что, несмотря на высокие прочности в литом состоянии, для данных сплавов присуща технологическая пластичность. В процессе деформации в высокоэнтропийных сплавах происходит формирование наноструктуры, которая существенно повышает прочностные характеристики материала. Разрушение в исследованных сплавах имеет характер

вязкого излома, и они обладают высокими прочностными характеристиками и пластичностью в исследованном интервале температур. В работах [7; 8] показано, что особенностью высокоэнтропийных сплавов является способность к упорядочению параметра решетки при отжиге, что сопровождается снижением параметра решетки и некоторым повышением модуля упругости и твердости. В обзорах [9–11] показано, что твердость высокоэнтропийного оксидного покрытия достигает значений 27 ГПа при модуле упругости в 270 ГПа, а после отжига при температуре 1100 °С в течение 300 мин. на воздухе снижается до 17 ГПа.

В перечисленных выше работах отмечается, что отсутствует единое мнение о природе, структуре, механизмах и последовательности структурно-фазовых превращений как в литых сплавах, так и в покрытиях.

В настоящей работе, которая является продолжением работ [12; 13], на основе атомно-силовой микроскопии рассматриваются различные механизмы возникновения морфологии осаждаемых покрытий.

**Материалы и методы исследования**

Для получения магнетронной мишени CrTiNiZrCu методом механического легирования брались микропорошки соответствующих металлов и смешивались в эквивалентных пропорциях [12; 13]. Нанесение покрытий произведено на тщательно отполированных образцах на установке ННВ 6 с магнетронной мишенью. Измерения проводились на атомно-силовом микроскопе JSPM-5400 производства компании JEOL. Для проведения сканирований были применены зонды с резонансной частотой колебаний 40–400 кГц, длиной балки 130 мкм и радиусом скругления острия зонда 10 нм. Для проведения измерений применялся полуконтактный метод сканирования. Размер области сканирования поверхности образцов варьировался от 0,1×0,1 мкм до 0,5 мкм при скорости сканирования 1 нм/с. Наибольшая чувствительность сканирования задавалась при помощи изменения параметров работы микроскопа, например таких, как амплитуда колебаний и коэффициент обратной связи. Затем полученные изображения обрабатывались при помощи программного пакета от компании JEOL для минимизации количества шумов и расчетов

интересующих параметров поверхности образцов. Электронно-микроскопическое исследование было проведено на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN. Исследования проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии около 15 мм. Коэффициенты трения измерялись на разработанной нами установке [14]. Микротвердость измерялась на приборе HVS – 1000.

**Результаты исследования и их обсуждение**

На рис. 1 показаны 3D-изображения поверхности покрытий CrTiNiZrCu на образцах из стали AISI-201 в трех различных точках, а внизу их фрактальные структуры.

Наблюдается ячеистая структура высокоэнтропийного покрытия CrTiNiZrCu, количественный состав которого показан в таблице. В этой же таблице показан химический состав многокомпонентного алюминиевого сплава, который не относится к высокоэнтропийному покрытию и ячеистая структура которого обнаружена нами ранее [15] и показана на рис. 2.

Количественный химический состав, ат. %

Элемент	Zr	Ti	Cr	Ni	Cu
CrTiNiZrCu	23,2	21,2	19,9	17,1	6,8
Элемент	Al	Fe	Mn	Si	Cu
AlFeCrMnSiCu	67,26	18,39	4,32	4,64	5,85

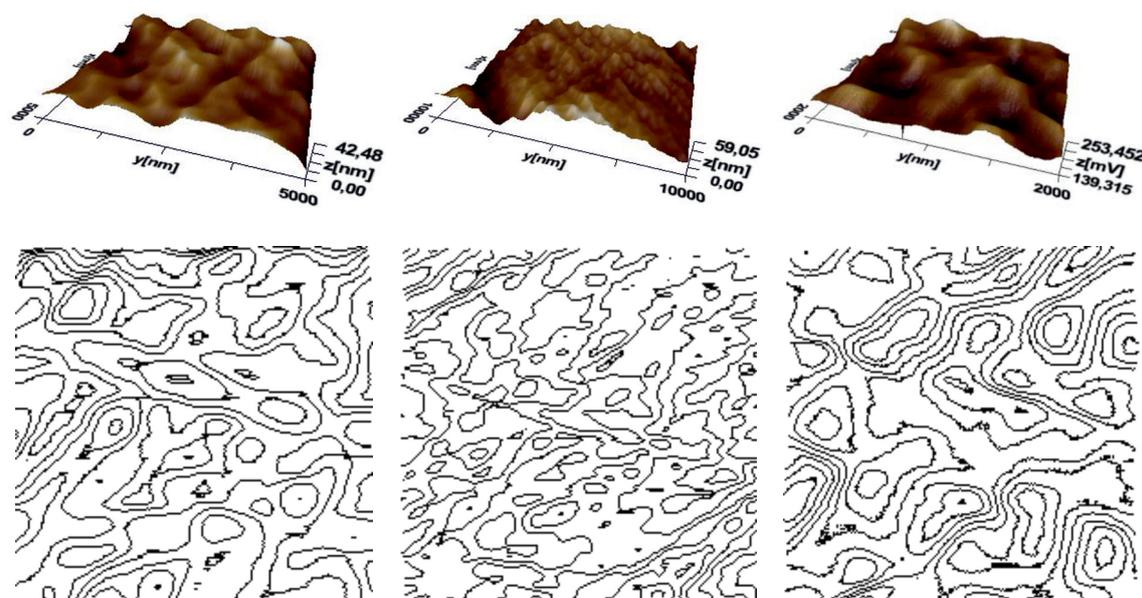


Рис. 1. 3D-изображения поверхности покрытий CrTiNiZrCu в трех различных точках, ниже – их фрактальные структуры

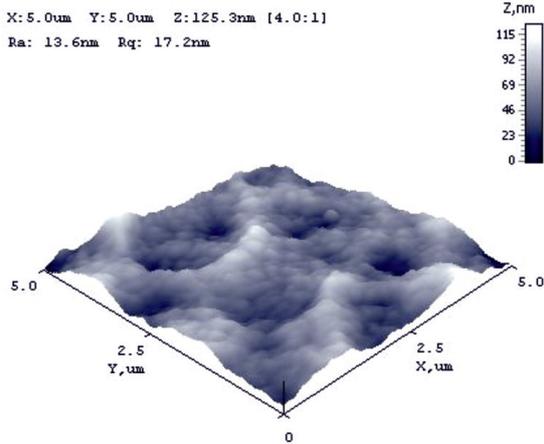


Рис. 2. 3D-изображение покрытия AlFeCrMnSiCu

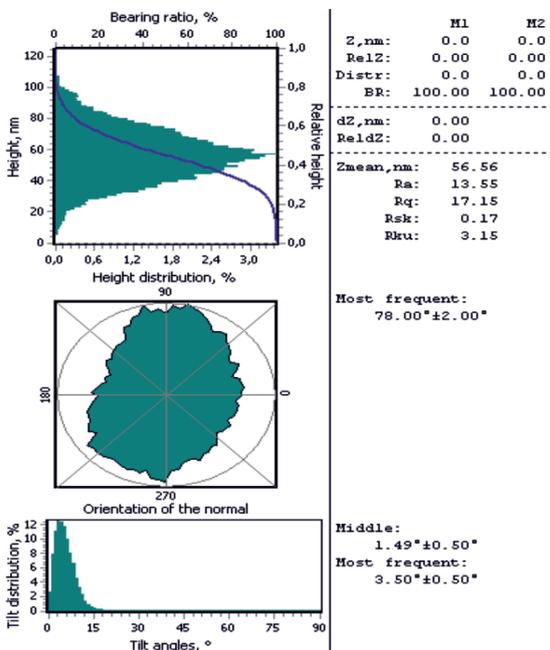


Рис. 3. Гистограмма распределения хиллококов покрытия

Но ячеистая структура наблюдается в покрытиях многих сплавов и соединений [16].

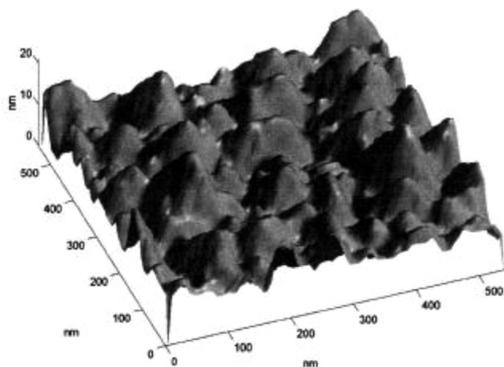


Рис. 4. Трехмерное изображение фрагмента поверхности InSiAs [9]

Мы рассмотрим несколько моделей, приводящих к ячеистой наноструктуре.

Механизм концентрационного переохлаждения [17; 18]. Ячеистая наноструктура возникает, как правило, при кристаллизации в режиме концентрационного переохлаждения [17; 18]. Эта структура состоит обычно из параллельных стержней, которые располагаются в направлении фронта кристаллизации (рис. 5).

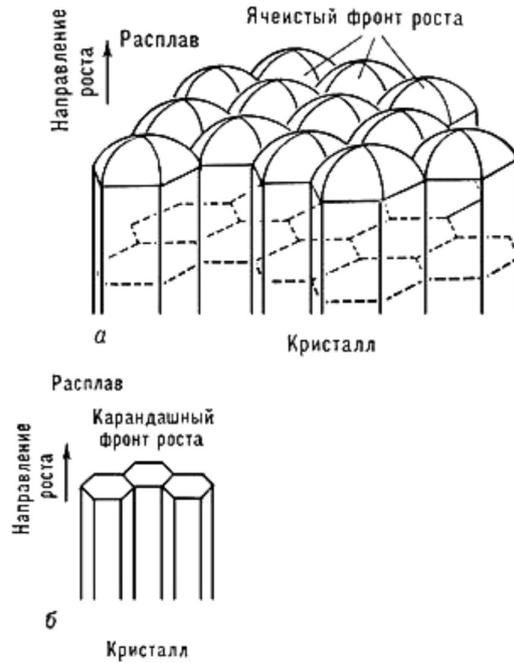


Рис. 5. Ячеистая структура (а) и карандашная (столчатая) структура (б) [10]

В поперечном сечении структура образует семейство правильных шестиугольных ячеек и представляет собой волновую структуру. После дальнейшего увеличения концентрации примеси на фронте кристаллизации ячеистая структура переходит в дендритную. Модель концентрационного переохлаждения вполне подходит и к нашей модели осаждаемого покрытия, где в качестве примеси может выступать один или все элементы из высокоэнтропийного сплава. Высокоэнтропийный сплав содержит примесей от 5 до 35 ат. % в эквимольном соотношении. Как правило, он состоит из элементов простой кубической структуры. Однако из этой модели не следует ответ на вопрос о причине самоорганизации покрытия в процессе его осаждения из плазмы.

Конвективная неустойчивость и ячейки Бенара [19; 20]. Для решения вопроса о самоорганизации структурных единиц покрытия рассмотрим модель ячеек Бенара. Ячейки Бенара – это возникновение упо-

рядочности в виде конвективных ячеек в форме цилиндрических валов или правильных шестигранных фигур в слое вязкой жидкости с вертикальным градиентом температуры (рис. 6) [19; 20].

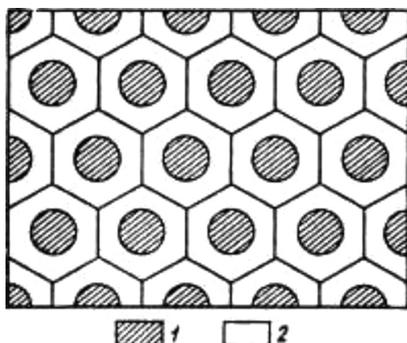


Рис. 6. Схема ячеек Бенара [19]: 1 – восходящее движение, 2 – нисходящее движение

Ячейки Бенара представляют собой один из примеров самоорганизующихся структур. Управляющим параметром служит градиент температур, который приводит к волнообразному возникновению ячеистых структур в однородной жидкости из-за возникновения неоднородности в плотности. Эти диффузионные валы, которые движутся навстречу друг другу, постепенно распадаются на множество волн, образуя ячеистую структуру. Но при дальнейшем увеличении градиента температуры ячеистая структура разрушается и периодические валы постепенно переходят в хаос. Теплопроводность наших покрытий высока и приводит к малому градиенту температур, так что он не может выступать управляющим параметром при образовании ячеистых структур типа ячеек Бенара. При строгом рассмотрении физики ячеек Бенара (см., например, в [19]) в качестве параметра управления обычно выбирают число Релея  $Re = gL^3bdT/va$ , где  $g$  – ускорение свободного падения,  $L$  – характерный размер,  $b$  – коэффициент объемного расширения,  $dT$  – градиент температуры,  $v$  – кинематическая вязкость,  $a$  – коэффициент теплопроводности среды. Кинематическая вязкость обратно пропорциональна величине поверхностного натяжения (поверхностной энергии). Поэтому управляющим параметром в ячеистой структуре должно становиться поверхностное натяжение покрытия, как это указывалось в нашей работе [21].

*Ячеистая дислокационная структура.* Возникновение ячеистой структуры при образовании плазменных покрытий оказывается не столь простым вопросом. Здесь мы рассмотрим эту модель с привлечением модели

ячеистой дислокационной структуры. Она возникает при пластической деформации твердого тела или покрытий на нем и отображает рельеф поверхности на различных уровнях (вплоть до наноструктурного уровня). В работе [22] (см. также ссылки в ней) рассмотрены пять стадий формирования ячеистой дислокационной структуры. Ячеистая дислокационная структура формируется в конце третьей стадии деформационного упрочнения. Эта структура возникает также в процессе самоорганизации (как и ячейки Бенара). Однако механизм самоорганизации связан с размножением и уничтожением дислокаций (рис. 7).

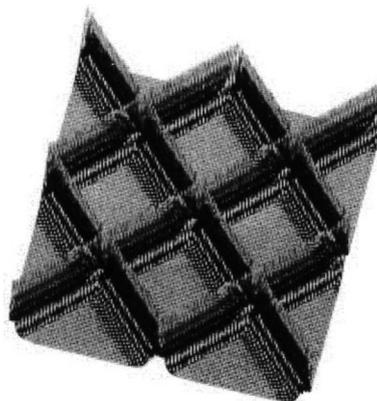


Рис. 7. Ячеистая дислокационная структура в аксонометрической проекции [22]

*Ячеистая структура и автоволновые процессы [23].* Оказалось, что локализация пластического течения в металлах и сплавах имеет ярко выраженный волновой характер. При этом на стадиях легкого скольжения, линейного и параболического деформационного упрочнения, а также на стадии предразрушения 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. На основании полученных результатов в работе [23] была предложена двухкомпонентная модель пластической деформации, в основе которой лежит взаимодействие фононной и дефектной подсистем в процессе деформирования. Эту модель можно считать достаточно перспективной, поскольку она позволяет правильно оценивать и предсказывать поведение макроскопических картин локализации в процессе пластической деформации металлов и сплавов. На рисунке 8 показана картина ячеистой наноструктуры.

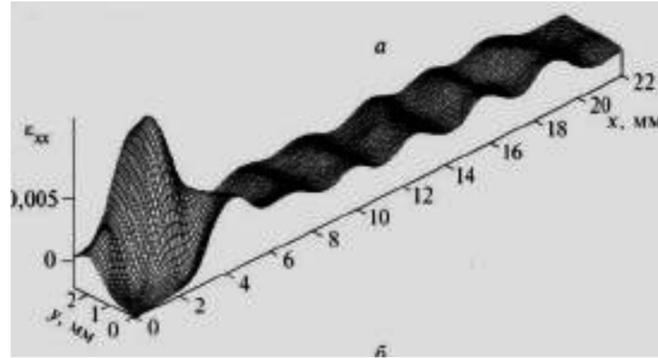


Рис. 8. Распределения локальных удлинений, наблюдаемые на рабочей поверхности деформированного монокристалла кремнистого железа [23]

Ячеистая структура и проблема Стефана [24; 25]. Мы рассмотрели задачу о кристаллизации осаждаемого покрытия в форме цилиндра конечных размеров с подвижной границей раздела фаз [24; 25]. Нестационарное уравнение, описывающее этот процесс в подвижной цилиндрической системе координат, движущейся по закону  $\beta(t)$ , имеет вид:

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

где  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности. В результате решение получено в виде:

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

Радиальная и осевая составляющие градиента температуры равны:

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

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

Оба уравнения, содержащие функции Бесселя  $I_0(2r/R)$  и  $I_1(2r/R)$ , показывают волновой характер затвердевания покрытия (рис. 8).

Развитая нами теория кристаллизации цилиндра конечных размеров относится к задачам с движущейся границей фазового раздела и носит название задачи Стефана [26]. Краевые задачи подобного типа существенно отличаются от классических задач теплопроводности или диффузии. Это отличие связано с движением раздела фаз по произвольному закону, так что разделение переменных классическими методами

неосуществимо. Не допускается также метод интегральных преобразований Фурье.

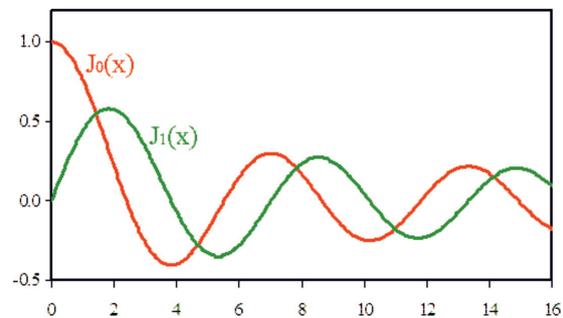


Рис. 9. Графики функций Бесселя (ср. с рис. 8)

Движение фазовой границы приводит к нелинейности системы уравнений, что и вызывает возникновение автоволн.

### Заключение

Осаждение покрытий в плазме представляет собой термодинамически неравновесный процесс в открытой системе. Образование ячеистой наноструктуры в покрытии может происходить по нескольким моделям:

- ячеистая субструктура часто образуется при затвердевании в результате возникновения концентрационного переохлаждения;
- ячейки Бенара являются примером самоорганизации. Управляющим параметром самоорганизации служит градиент температуры, приводящей к ячеистой субструктуре;
- ячеистая дислокационная структура является процессом самоорганизации дислокаций в условиях множественного скольжения;
- модель макроскопической локализации пластического течения также дает ячеистую наноструктуру. В этой модели показано, что локализация пластического течения

в металлах и сплавах имеет ярко выраженный волновой характер;

– проблема Стефана приводит к нелинейности уравнений, которая возникает из-за движения границы раздела фаз и малой диффузии поверхностных атомов. В этом случае возникает автоволновой процесс.

*Работа выполнена по программе МОН РК. Гранты № 0118РК000063 и № Ф.0781.*

### Список литературы

1. Погребняк А.Д., Якущенко И.В., Abadias G., Chartier P., Бондар О.В., Береснев В.М., Takeda Y., Соболев О.В., Андреев А.А. Влияние параметров осаждения нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrHfVNb)N на их структуру, состав, механические и трибологические свойства // *Сверхтвердые материалы*. 2013. № 6. С. 36–51.
2. Ивченко М.В. Структура, фазовые превращения и свойства высокоэнтропийных эквивалентных металлических сплавов на основе AlCrFeCoNiCu: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург, 2015. 167 с.
3. Шайсултанов Д.Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X = Mn, V, Nb и Ti, Al и Cu): дис. ... канд. тех. наук. Белгород, 2015. 142 с.
4. Юрченко Н.Ю. Разработка и исследование высокоэнтропийных сплавов с высокой удельной прочностью на основе системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr: дис. ... канд. тех. наук. Белгород, 2019. 187 с.
5. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А., Турбин П.В., Торьяник И.Н. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2013. Т. 35. № 8. С. 1061–1084.
6. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия // *Вестник ТГУ*. 2013. Т. 18. № 4. С. 1938–1940.
7. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Андреев А.О., Крапивка Н.А. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтропийных сплавов // *Наука и инновации*. 2013. Т. 9. № 5. С. 32–39.
8. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.И., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. № 11. С. 1027–1061.
9. Максимчук И.Н., Ткаченко В.Г., Вовчок А.С., Медолович Н.П., Макаренко Е.С. Кинетика распада и термическая стабилизация литого сплава системы Mg-Al-Ca-Mn-Ti // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2014. Т. 36. № 1. С. 1–15.
10. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В. Связь соотношения  $\sigma$ -фазы и ГЦК-фазы с электронной концентрацией литых двухфазных высокоэнтропийных сплавов // *Композиты и наноструктуры*. 2015. Т. 7. № 2. С. 72–84.
11. Шагинян Л.Р., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А., Копылов И.Ф. Свойства покрытий из высокоэнтропийного сплава Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu-V, получаемых методом магнетронного распыления // *Сверхтвердые материалы*. 2016. № 1. С. 33–44.
12. Yurov V.M., Platonova E.S., Baltabekov A. High entropy coatings CuTiZrCrN. *Norwegian Journal of development of the International Science*. 2019. V. 1. № 36. P. 25–29.
13. Юров В.М., Гученко С.А. Антифрикционные свойства высокоэнтропийного покрытия TiNiZrCuCr // *Современные наукоемкие технологии*. 2019. № 10. С. 97–101.
14. Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Определение коэффициента трения скольжения. // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2010. № 8. С. 148–152.
15. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Заваякая О.Н. Образование ячеистой наноструктуры при формировании многофазных покрытий // *Наноматериалы и нанотехнологии*. 2012. № 2. С. 17–24.
16. Цырлин Г.Э., Самсоненко Ю.Б., Петров В.Н., Поляков Н.К., Егоров В.А., Масалов С.А., Горбенко О.М., Голубок А.О., Сошников И.П., Устинов В.М. Наноструктурированный твердый раствор InSiAs, полученный на поверхности Si(001) методом молекулярно-пучковой эпитаксии // *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26. № 17. С. 59–66.
17. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. М.: Мир, 1967. 170 с.
18. Чуркин Б.С. Теория литейных процессов. Екатеринбург: РГПТУ, 2006. 454 с.
19. Гершуни Г.З., Жуховницкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 232 с.
20. Цымбал В.П. Введение в теорию самоорганизации с примерами из металлургии. Новокузнецк: СибГИУ, 2001. 251 с.
21. Юров В.М., Вертягина Е.Н., Гученко С.А., Хуанбай Е. Влияние ионного облучения на свойства наноструктурных покрытий Zn-Al и Fe-Al // *Современные наукоемкие технологии*. 2011. № 5. С. 63–68.
22. Малыгин Г.А. Моделирование деформационного рельефа поверхности пластически деформируемого кристалла // *ФТТ*. 2007. Т. 49. № 8. С. 1392–1397.
23. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. Новосибирск: Наука, 2008. 328 с.
24. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Возникновение автоволн при осаждении плазменных покрытий // *«Вестник НИЦ МИСИ: актуальные вопросы современной науки»*. 2019. Вып. 19. С. 65–71.
25. Юров В.М., Сыздыкова А.Л., Гученко С.А. Автоволновые процессы в покрытиях высокоэнтропийного типа // *Тенденции развития науки и образования*. 2019. № 54. Ч. 6. С. 89–92.
26. Gupta S.C. *The Classical Stefan Problem: Basic Concepts, Modelling and Analysis*. Amsterdam: Elsevier. 2003. 385 p.