

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПОКРЫТИЙ CRNITIZRCU

Юров Виктор Михайлович

кандидат физико-математических наук, доцент
Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
Караганда, Казахстан

Гученко Сергей Александрович

докторант 1-го курса PhD
Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
Караганда, Казахстан

THICKNESS OF SURFACE LAYER HIGH ENTROPICAL COATINGS CrNiTiZrCu

Yurov Viktor Mikhailovich

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor
Karaganda State University named after EA. Buketov
Karaganda, Kazakhstan

Guchenko Sergey Alexandrovich

1st year PhD student
Karaganda State University named after EA. Buketov
Karaganda, Kazakhstan

Аннотация

В работе предложена модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов на примере высокоэнтропийных сплавов и покрытий. Предложены простые уравнения, которые позволяют сделать оценку важнейших характеристик наноструктур: толщины поверхностного слоя $d(I)$ и $d(II)$. Показано, что высокоэнтропийные сплавы формируются при $d(I) > 3$ нм у чистого металла.

Abstract

In this work, a model of the surface layer of atomically smooth metals is proposed by the example of high-entropy alloys and coatings. Simple equations have been proposed that make it possible to estimate the most important characteristics of nanostructures: the surface layer thickness $d(I)$ and $d(II)$. It is shown that high-entropy alloys are formed at $d(I) > 3$ nm for a pure metal.

Ключевые слова: размерный эффект, поверхностный слой, наноструктура, атомный объем.

Keywords: size effect, surface layer, nanostructure, atomic volume.

В работе [1] обобщена предложенная нами модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов. Схематически эта модель представлена на рис. 1 Поверхностный слой атомарно-гладкого металла состоит из двух слоев – $d(I)$ и $d(II)$. Слой толщиной при $h=d$ назван слоем (I), а слой при $h \approx 10d$ – слоем (II) (рис. 1). При $h \approx 10d$ начинает проявляться раз-

мерная зависимость физических свойств материала. При $h=d$ в поверхностном слое происходит фазовый переход. Он сопровождается резкими изменениями физических свойств, например, прямой эффект Холла-Петча меняется на обратный [2], происходит релаксация и реконструкция поверхности [3] и т.д. Значения слоя $d(I)$ для некоторых металлов приведены в табл. 1.

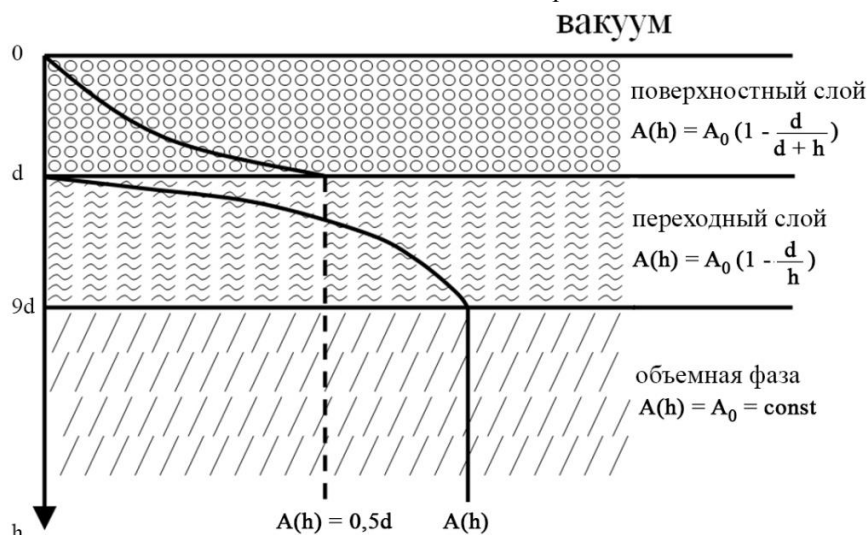


Рисунок 1 - Схематическое изображение поверхностного слоя [1]

ТАБЛИЦА 1

ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ d(I) НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ [1]

<i>Me</i>	<i>d, nm</i>	<i>Me</i>	<i>d, nm</i>	<i>Me</i>	<i>d, nm</i>	<i>Me</i>	<i>d, nm</i>	<i>Me</i>	<i>d, nm</i>
<i>Li</i>	2.2	<i>Sr</i>	5.9	<i>Sn</i>	2.8	<i>Cd</i>	3.4	<i>Fe</i>	1.2
<i>Na</i>	4.5	<i>Ba</i>	6.6	<i>Pb</i>	3.1	<i>Hg</i>	1.8	<i>Co</i>	1.1
<i>K</i>	7.7	<i>Al</i>	1.6	<i>Se</i>	2.8	<i>Cr</i>	1.2	<i>Ni</i>	1.1
<i>Rb</i>	10.0	<i>Ga</i>	2.0	<i>Te</i>	3.5	<i>Mo</i>	1.8	<i>Ce</i>	3.6
<i>Cs</i>	12.1	<i>In</i>	2.7	<i>Cu</i>	1.2	<i>W</i>	1.6	<i>Pr</i>	3.5
<i>Be</i>	0.8	<i>Tl</i>	2.4	<i>Ag</i>	1.7	<i>Mn</i>	1.1	<i>Nd</i>	3.4
<i>Mg</i>	2.4	<i>Si</i>	2.0	<i>Au</i>	1.7	<i>Tc</i>	1.4	<i>Sm</i>	3.4
<i>Ca</i>	4.4	<i>Ge</i>	2.4	<i>Zn</i>	1.6	<i>Re</i>	1.5	<i>Eu</i>	5.0

Экспериментально толщину d(I) можно определить методом скользящих рентгеновских лучей. Так для золота и кремния получено [4] d(I) = 1.9 и 2.0 нм соответственно, что практически совпадает с табл. 1. Для определения толщины поверхностного слоя различных соединений нами использовалась размерная зависимость некоторого физического свойства A(r):

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), \quad r \gg d, \quad (1)$$

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{d+r}\right), \quad r \leq d.$$

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (2)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение массивного образца; v – объем одного моля; R – газовая постоянная; T – температура. В работе [1], а также [5], было показано, что с большой точностью выполняется соотношение $\sigma = 0.7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m$, где T_m – температура плавления твердого тела (К). Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. Если его подставить в (2), то при T = T_m получим:

$$d = 0.17 \cdot 10^{-6} v. \quad (3)$$

Уравнение (3) показывает, что толщина поверхностного слоя d(I) определяется одним фундаментальным параметром – атомным объемом элемента, который периодически изменяется в соответствии с таблицей Д.И. Менделеева. Однако, размерная зависимость физических свойств твердых тел начинается при h ≈ 10d (см. рис. 1).

В наших экспериментах мы использовали размерную зависимость диэлектрической постоянной [6], магнитной восприимчивости [7], интенсивности люминесценции [8]. В координатах A(r)/A₀ ~ 1/r получается прямая в соответствии с (1), тангенс которой дает d в соответствии с (2).

В настоящей работе мы обсудим величину поверхностного слоя высокоэнтропийных сплавов покрытий CrNiTiZrCu и сравним ее с чистыми металлами из табл. 1.

Для приготовления сплавов брались микропорошки соответствующих металлов и смешивались в эквимолярных пропорциях. Затем приготовленная смесь порошков помещалась в мелющий стакан планетарной шаровой мельницы изготовленный из карбида вольфрама и добавлялись мелющие тела (шары диаметром 5-10 мм) также изготовленные из карбида вольфрама, масса которых была равна 10-ти массам смеси порошков. После стакан наполняли бензином «Галоша», плотно закрывали крышку и включали планетарную шаровую мельницу (скорость вращения составляла 500 об/мин., время работы 5 ч.). Полученный гомогенизированный состав затем сушился в вакууме и при помощи прессформы пресовался в плоский диск диаметром 100 мм и толщиной в 5 мм. Далее диск помещался в вакуумную термо печь и спекался в ней в течении 3-х часов. Таким образом, изготовленная мишень CrNiTiZrCu использовалась для дальнейшего магнетронного нанесения покрытий на установке ННВ 6. Нанесение покрытий производилось на подготовленные подложки из стали марки AISI-201 (шестигранники с длиной стороны 22 мм и толщиной 5 мм.). Вакуумная камера откачивалась до давления 0,003 Па затем включался ПИНК производился напуск Ar до давления 1 Па на подложку подавался отрицательный потенциал смещения 1000 В и в течении 10 мин. производилась очистка и нагрев поверхности подложки. После давление аргона понижали до 0,1 Па и включался магнетрон. Смещение на подложке уменьшалось до 150 В ток магнетрона поддерживался постоянным 3 А. Подложка располагалась в камере на расстоянии 15 см, время напыления составляло 1 час.

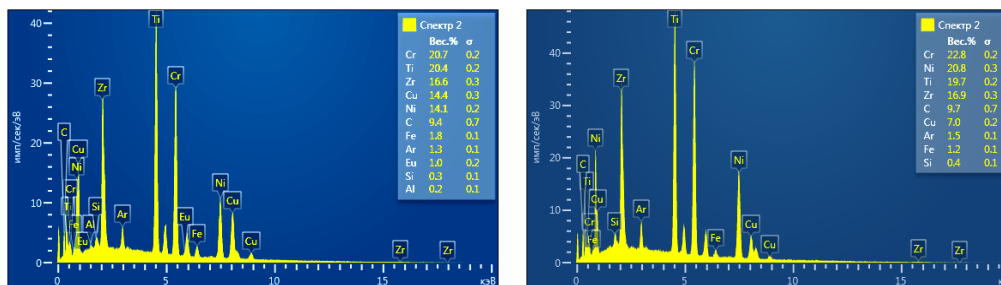
Электронно-микроскопическое исследование было проведено на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN. Исследования проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии около 15 мм. Плотность образцов определялась стандартным методом.

Рисунок 2 показывает химический состав CrNiTiZrCu, ат. % в эквимолярных пропорциях (табл. 2) в аргоне и азоте. Исключение составляет Cu, но он попадает в диапазон > 5 ат. %.

ТАБЛИЦА 2

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ CRNITIZRCU, АТ. %

Элемент	Cr	Ni	Ti	Zr	Cu	
Номинальный	20	20	20	20	20	
в аргоне	23,2	21,2	19,9	17,1	6,8	
в азоте	22,8	20,8	19,7	16,9	7,0	



а) б)
Рисунок 2 - РФЭС CrNiTiZrCu в аргоне (а) и в азоте (б)

Для традиционных сплавов в системе Cr-Ni-Ti-Zr-Cu характерно формирование множества интерметаллидов, например, таких как Ni₃Ti, Ni₃Cu, Cr₂Ti. Тогда как в полученном многокомпонентном сплаве CrNiTiZrCu они не образуются, и он полностью состоит из простого ОЦК-твердого раствора,

а общее число фаз значительно ниже максимального равновесного количества, разрешенного правилом фаз Гиббса.

Нами использовался микротвердомер HVS-1000A. Результаты измерений покрытий CrNiTiZrCu даны в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОКРЫТИЯ CRNITIZRCU В СРЕДЕ АРГОНА И АЗОТА

Микротвердость	1	2	3	4	5	6	7	8	Среднее
HV аргон	839	909	864	842	967	753	821	902	886
HV азот	897	899	899	863	879	887	966	962	888

Микротвердость покрытия CrNiTiZrCu в среде аргона и азота практически не изменились. Это означает, что азот не вступает в состав покрытия.

Результаты эксперимента и расчеты по формуле (3) ($v = M/\rho$) представлены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CRNITIZRCU

Сплав элемент	ρ , г/см ³	M, моль ⁻¹	d(I), нм	d(II), нм
CrNiTiZrCu	5,8	314	9,2	92
Cr	7,19	52	1,2	12
Ni	8,90	59	1,1	11
Ti	4,51	48	1,8	18
Zr	6,51	91	2,4	24
Cu	8,96	64	1,2	12

Сравнение табл. 1 с табл. 2 показывает, что толщина поверхностного слоя моноэлементов не превышает 2 нм. В табл. 2 слой d(I) попадает в мезоскопическую область, а слой d(II) имеет размеры в среднем около 100 нм, что характерно для наноструктур по Глейтеру [9].

Считается (рис. 1), что необходимым условием для проявления наноструктурных свойств конденсированной среды является размерная зависимость ее свойств [10]. «Обычные» размерные эффекты

связаны с вкладом поверхностной энергии в энергию Гиббса. Их называют размерными эффектами I рода (по Щербакову Л.М. [11]). Такие размерные эффекты характерны для любых систем и определяются рассеянием квазичастиц (электронов, фононов и пр.) на границах системы.

Фазовые размерные эффекты (размерные эффекты II рода) определяются всем коллективом ато-

мов в системе (коллективные процессы). Такие размерные эффекты наблюдаются только в нанокластерах и наноструктурах [12].

Помимо этих классических размерных эффектов, существуют квантово-размерные эффекты [13], связанные с квантованием энергии носителей заряда, движение которых ограничено в одном, двух или трёх направлениях. Наличие квантовых размерных эффектов накладывает фундаментальные ограничения на использование наноэлектронных элементов сверхмалых размеров [14]. Квантово-размерные эффекты наблюдаются когда размер структуры соизмерим с волной де Бройля ($\sim 0,01 - 0,1$ нм).

По мнению авторов [15] - отличительной особенностью высокоэнтропийных сплавов (ВЭСов) от традиционных является то, что эти сплавы имеют высокую энтропию смешения, которая влияет на образование структур на основе твердых растворов. Между тем в отношении роли этого параметра имеется противоречивая информация [16]. Исходя из анализа литературных данных, в настоящее время не существует универсального параметра и/или их сочетания, которые могли бы точно предсказывать образование той или иной структуры в многокомпонентных системах сплавов.

В таблице 5 приведены толщины поверхностного слоя лантаноидов

ТАБЛИЦА 5

ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ D(I) ЛАНТАНОИДОВ

Me	d(I), нм	Me	d(I), нм	Me	d(I), нм
Ce	3.8	Eu	5.8	Er	5.5
Pr	4.2	Gd	5.3	Tm	5.2
Nd	4.5	Tb	5.3	Yb	4.6
Pm	4.4	Dy	5.3	Lu	5.7
Sm	4.4	Ho	5.5	-	-

Из табл. 5 следует, что толщина поверхностного слоя d(I) лантаноидов в 2 и более раза превышает базовые элементы для ВЭСов. Формирование высокоэнтропийных сплавов для лантаноидов и актиноидов не наблюдалось. Не наблюдалось ВЭСов также для элементов Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba.

Это означает, что высокоэнтропийные сплавы формируются при $d(I) > 3$ нм у чистого металла.

Список литературы

1. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. (2018) Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, Вып. 10. – С. 691-699.
2. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. (2013) Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Вып. 5. - С. 408-412.
3. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. (2006) Введение в физику поверхности. - М.: Наука. - 490 с.
4. Guo J. X-Rays in Nanoscience: Spectroscopy, Spectromicroscopy, and Scattering Techniques. (2010). - Wiley-Vch. Verlag. - 263 p.
5. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. (2007). К расчету постоянной Толмена // Письма в ЖТФ. Т. 33. вып. 2. – С. 1-7.
6. Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения и плотности поверхностных состояний диэлектриков // Патент РК № 58155. Оpubл. 15.12.2008, Бюл. № 12.
7. Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения магнитных материалов // Патент РК № 58158. Оpubл. 15.12.2008, Бюл. № 12.

8. Юров В.М. Способ измерения поверхностного натяжения люминофоров // Патент РК №23223. Оpubл. 27.11.2010. Бюл. №11.

9. Gleiter H. (2000). Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // Acta mater. - V.48. - P. 1-29.

10. Андриевский Р.А., Глезер А.М. (1999). Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления. // Физика металлов и металловедение. Т. 88. № 1. - С. 50-73.

11. Щербаков Л.М. (1966). О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Доклады АН СССР. Т. 168. № 2. – С. 388-391.

12. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. (2001). Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. Т. 70 (4). – С. 307-329.

13. Tringides M.C., Jatochowski M., Bauer E. (2007). Quantum size effects in metallic nanostructures // Physics Today. Vol. 60. №. 4. - P. 50-54.

14. Арутюнов К.Ю. (2015). Квантовые размерные эффекты в металлических наноструктурах // ДАН ВШ РАН. №3(28). – С. 7-16.

15. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. (2007). High-entropy alloys – a new era of exploitation // Materials Science Forum. Vol. 560. – P. 1-9.

16. Шайсултанов Д.Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu). (2015). - Дисс. канд. тех. наук, Белгород. – 142 с.