

УДК 539.1.06:539.23.234

В. В. Тульев¹, И. С. Ташлыков²¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка**МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И СПЛАВА АК9,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ Mo И W
В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ**

На подложки из алюминия и сплава АК9 наносились тонкие пленки на основе металлов (молибден, вольфрам) методом ионно-ассистируемого осаждения в вакууме. Для реализации этого метода использовался ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов. Ионно-ассистируемое нанесение покрытий осуществлялось при ускоряющих напряжениях 7, 15, 20 кВ. Плотность ионного тока составляла ~4–6 мкА/см², а интегральный поток облучающих ионов достигал $2 \cdot 10^{16}$ ион/см². В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па.

Измерение микротвердости и глубины проникновения индентора для исходных и модифицированных образцов производилось на приборе ПМТ-3 по средней диагонали отпечатка при нагрузке на алмазную пирамиду Виккерса от 1 до 50 г.

Установлено, что микротвердость модифицированной поверхности образцов из Al увеличивается. Причинами наблюдаемого упрочнения являются введение в матрицу нерастворимых элементов, формирование в приповерхностных слоях структурных радиационных дефектов и включений силицидов, карбидов и оксидов. Для поверхности сплава АК9, модифицированной при ускоряющей разности потенциалов 7 кВ, отмечается уменьшение микротвердости. Причинами разупрочнения являются радиационно-индуцированный распад твердого раствора и растворение метастабильных выделений. С ростом ускоряющей разности потенциалов микротвердость поверхности сплава увеличивается. Упрочнение происходит вследствие частичного растворения выделений в сплаве, образования новых зон Гинье – Престона и метастабильных выделений.

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение, алюминий, сплав, тонкие пленки, молибден, вольфрам, микротвердость.

V. V. Tul'ev¹, I. S. Tashlykov²¹Belarusian State Technological University²Maxim Tank Belarusian State Pedagogical University**MICROHARDNESS OF ALUMINUM SURFACE AND AK9 ALLOY,
OBTAINED AT DEPOSITION OF Mo AND W COATINGS
UNDER ION-ASSISTING CONDITIONS**

Thin films on the basis of metals (molybdenum, tungsten) were applied on substrates from aluminum and an alloy of AK9 using the method of the ion-assisted deposition in vacuum. The ionic source of the vacuum arc plasma was used for implementation of this method. The ion-assisted deposition was accelerated through potential difference 7, 15, 20 kV. The density of ionic current at the deposition of the covering has changed in the range of 4 to 6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, and the ion fluence has been of $2 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} . The deposition of the covering has occurred at the vacuum in the working chamber $\sim 10^{-2}$ Pa.

The measurement of microhardness and depth of penetration of an indenter was made for initial and modified exemplars on the PMT-3 gauge.

It is established that the microhardness of the modified surface of samples from Al increases. The reasons for the observed hardening are the introduction to the substrates of insoluble elements, the formation of structural radiation defects in the near-surface layers and the inclusions of silicides, carbides and oxides. The decrease of microhardness is observed for AK9 alloy surface at the accelerating potential difference of 7 kV. The reason for weakening is the radiation-induced dissolution of the solid solution and the dissolution of metastable inclusions. The microhardness of the alloy surface increases with the growing accelerating potential difference. The hardening occurs due to subsolution of inclusions in the alloy, the formation of new Guinier – Preston zones and the metastable inclusions.

Key words: ion-beam assisted deposition, aluminum, alloy, thin film, molybdenum, tungsten, microhardness.

Введение. В результате ионно-лучевой обработки материалов и изделий происходит изменение композиционного состава и структурно-фазового состояния их поверхности, что может приводить к изменению таких ее механических свойств, как твердость, износостойкость, коэффициент трения и др. [1, 2].

В настоящей работе исследовалось влияние ионно-ассистируемого осаждения тонких молибденовых и вольфрамовых пленок на микротвердость поверхности алюминия и сплава алюминия АК9. Метод ионно-ассистируемого осаждения позволяет в процессе осаждения пленки облучать поверхность формируемой структуры ускоренными ионами осаждаемого материала. При этом происходит перемешивание атомов на поверхности подложки с атомами осаждаемого покрытия, в результате чего формируется покрытие с высокой степенью адгезии к основе. Для реализации этого метода использовался резонансный вакуумно-дуговой ионный источник [3].

Основная часть. В качестве материала подложки был выбран алюминий чистотой 99,995% и сплав алюминия АК9 (10,5 вес. % кремния и 0,5 вес. % марганца). Сплав АК9 был подвергнут отжигу и искусственному старению при $t = 300^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Микроструктура сплава АК9 представляла собой α -твердый раствор, кремний в составе эвтектики $\alpha + \text{Si}$, мелкодисперсные частицы метастабильной фазы MgSi_2 и нерастворимые фазы AlSiFeMn . Из данных материалов были изготовлены образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм и толщиной 2–3 мм. После предварительной обработки, включающей шлифовку и полировку с использованием окиси хрома и алмазных паст, на образцы были нанесены покрытия на основе Mo и W. Ионно-ассистируемое осаждение осуществлялось при ускоряющих напряжениях $U = 7, 15, 20$ кВ. Плотность ионного тока составляла $\sim 4\text{--}6$ мкА/см², а интегральный поток ассистирующих ионов достигал $2 \cdot 10^{16}$ ион/см². В рабочей камере в процессе осаждения поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па.

Испытание производилось на приборе ПМТ-3 путем вдавливания в поверхность образца алмазной четырехгранной пирамиды с углом при вершине 136° . После снятия нагрузки на поверхности образца остается отпечаток в виде пирамиды с квадратным основанием. Измеряя длину диагонали отпечатка, определяли число микротвердости H и глубину проникновения индентора h . Для каждой нагрузки было произведено 15 измерений диагонали отпечатка, по которым определялись среднее значение чисел микротвердости и средняя глубина проникновения индентора, а также случайная по-

грешность измерений. Для структур Me/Al погрешность измерений составляла $\sim 7\text{--}10\%$, а для структур Me/АК9 равнялась $\sim 10\text{--}12\%$.

Для сравнения экспериментальных данных нами определялось относительное изменение микротвердости H модифицированного образца по сравнению с микротвердостью $H_{\text{исх}}$ исходного (немодифицированного) образца:

$$\frac{\Delta H}{H_{\text{исх}}} = \frac{H - H_{\text{исх}}}{H_{\text{исх}}}. \quad (1)$$

Сравнение средних чисел микротвердости производилось на соизмеримых глубинах проникновения индентора, чтобы исключить влияние масштабного эффекта [4].

Чтобы определить относительное изменение микротвердости для одинаковых глубин проникновения индентора, у исходных и модифицированных образцов измерялась микротвердость при различных нагрузках на индентор. В наших исследованиях нагрузка на индентор варьировалась в интервале от 1 до 50 г, что соответствовало изменению глубины проникновения индентора от $(1,8 \pm 0,2)$ до $(8,9 \pm 0,5)$ мкм. Полученные экспериментальные значения микротвердости аппроксимировались степенной функцией вида [4]

$$H = ah^n, \quad (2)$$

где H – микротвердость; a – коэффициент, зависящий от формы индентора и свойств материала; h – глубина проникновения индентора; n – показатель степени. По графикам зависимости микротвердости от глубины проникновения индентора $H = f(h)$ определялось относительное изменение микротвердости модифицированного образца на одинаковых глубинах проникновения индентора.

Чтобы оценить влияние ускоряющей разности потенциалов при осаждении покрытий на микротвердость модифицированной поверхности, нами рассчитывалось среднее зарядовое число Q^* в потоке ассистирующих ионов [5]. По Q^* и ускоряющей разности потенциалов U находилась средняя энергия E_i ассистирующих ионов. По энергии ассистирующих ионов определялась средняя плотность энергии Θ , выделяющейся в каскаде атомных столкновений в расчете на один атом мишени [6].

Экспериментальные данные чисел микротвердости поверхности структур Mo/Al и W/Al представлены в табл. 1 (глубина для сравнения значений составляла $\sim (6,0 \pm 0,3)$ мкм).

Варьируя ускоряющую разность потенциалов, мы, соответственно, изменяем плотность энергии Θ , выделяемой при торможении ассистирующих ионов в каскаде атомных столкновений.

Анализируя, как изменяется при разных значениях плотности выделяемой энергии Θ микротвердость модифицированных образцов, следует отметить, что при Θ , лежащей в интервале от 0,2 до 1,4 эВ/ат., микротвердость поверхности алюминия варьирует в интервале от +10 до +40%. При этом максимальное увеличение микротвердости происходит при $U = 20$ кВ, что соответствует наименьшей плотности выделяемой энергии Θ (0,2 эВ/ат. для структуры Mo/Al и 0,5 эВ/ат. для W/Al). В этом случае меньше сказываются процессы отжига радиационных дефектов, влияние которых на микротвердость известно [7].

Таблица 1

Микротвердость поверхности структур Me/Al

Структура	U , кВ	Θ , эВ/ат.	H , $\times 10^7$ Па
Al	–	–	$37,2 \pm 4,1$
Mo/Al	7	0,8	$45,5 \pm 3,4$
	15	0,4	$43,5 \pm 3,9$
	20	0,2	$52,2 \pm 4,3$
W/Al	7	1,4	$50,4 \pm 5,0$
	15	0,6	$44,6 \pm 3,6$
	20	0,5	$52,5 \pm 3,4$

По нашему мнению, при формировании тонких пленок на поверхности алюминия конкурируют два механизма:

1) упрочнение за счет образования при осаждении в приповерхностном слое микронапряжений вследствие введения в матрицу нерастворимых элементов, формирования структурных радиационных дефектов и включений карбидных, оксидных и силицидных фаз;

2) разупрочнение за счет отжига радиационных дефектов, который приводит к снижению уровня микронапряжений.

Какой-либо монотонной закономерности в изменении микротвердости модифицированного алюминия в зависимости от плотности энергии Θ , выделяемой в каскаде атомных столкновений, не наблюдалось (рисунок, а).

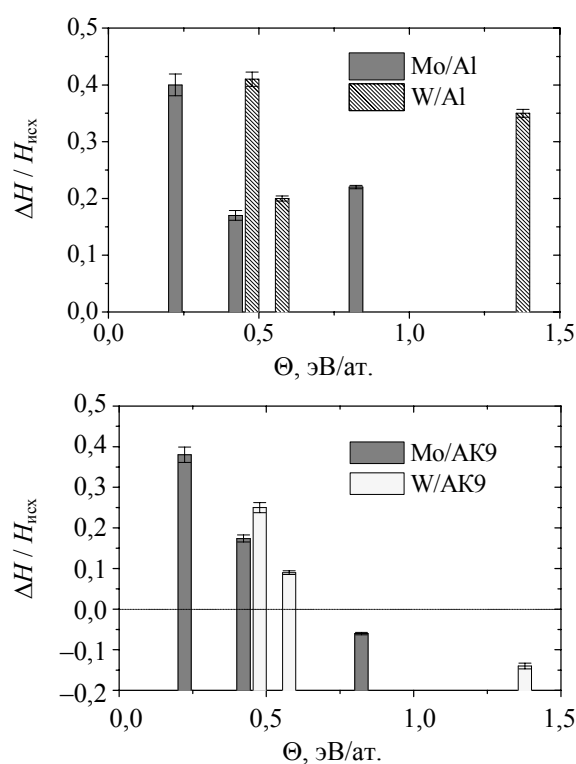
Таблица 2

Микротвердость поверхности структур Me/АК9

Структура	U , кВ	Θ , эВ/ат.	H , $\times 10^7$ Па
АК9	–	–	$115,5 \pm 6,3$
Mo/АК9	7	0,8	$108,2 \pm 12,0$
	15	0,4	$135,2 \pm 7,8$
	20	0,2	$158,7 \pm 10,1$
W/АК9	7	1,4	$99,6 \pm 5,9$
	15	0,6	$125,2 \pm 8,9$
	20	0,5	$144,4 \pm 8,0$

Экспериментальные данные чисел микротвердости поверхности структур Mo/АК9 и W/АК9 представлены в табл. 2 (глубина для сравнения значений составляла $\sim(4,0 \pm 0,2)$ мкм).

Следует отметить, что в модифицированном сплаве АК9 микротвердость монотонно возрастает с повышением энергии ассистирующих ионов, хотя при $U = 7$ кВ микротвердость меньше микротвердости исходного образца. Поскольку с увеличением ускоряющей разности потенциалов U уменьшается плотность энергии Θ , выделяемой в каскаде атомных столкновений, то можно констатировать, что при увеличении плотности выделяемой энергии Θ микротвердость поверхности структур Mo/АК9 и W/АК9 уменьшается (рисунок, б).



Относительное изменение микротвердости структур Me/Al (а) и Me/АК9 (б) по сравнению с микротвердостью исходных образцов в зависимости от плотности выделяемой энергии Θ

На наш взгляд, различие в характере изменения микротвердости поверхности модифицированных образцов Al и АК9 отражает факт влияния особенностей структурно-фазового состояния исходных материалов на процессы упрочнения их поверхности [8]. Микроструктура сплава АК9, в отличие от чистого алюминия, представляла собой α -твердый раствор, кремний в составе эвтектики $\alpha + Si$, мелкодисперсные частицы метастабильной фазы $MgSi_2$ и нерастворимые фазы $AlSiFeMn$. В приповерхностном

слое сплава АК9 при небольших ускоряющих напряжениях (при наибольших значениях Θ), мы полагаем, доминируют процессы растворения метастабильных выделений и включений, которые способствуют разупрочнению приповерхностных слоев образцов. При увеличении ускоряющего напряжения (уменьшении Θ) преобладают процессы частичного растворения выделений, образования новых метастабильных выделений и зон Гинье – Престона, которые приводят к увеличению дисперсности приповерхностных слоев, что способствует упрочнению образцов [7, 8]. Образование метастабильных выделений и новых зон Гинье – Престона обусловлено миграцией радиационных дефектов и легирующих компонентов, усиливающейся в условиях возбуждения электронной подсистемы структуры кристаллов.

Анализируя значения чисел микротвердости в серии измерений для одного образца, необходимо отметить следующие особенности: в пределах одного образца значения микротвердости отдельных измерений могут отличаться на $\pm 30\%$, в то время как для необлученных образцов данное отличие не превышает $\sim 5\text{--}10\%$. Особенно отчетливо это проявляется при изучении микротвердости поверхности сплава алюминия. Причиной указанного экспериментального факта является неоднородность распределения механических свойств по модифицированной поверхности. Неоднородность механических свойств модифицированной поверхности связана с наличием в покрытии фаз с различной микротвердостью.

Заключение. Микротвердость поверхности образцов из алюминия и сплава алюминия АК9, модифицированных ионно-ассистируемым осаждением тонких пленок на основе Mo, W при ускоряющей разности потенциалов 7, 15, 20 кВ и интегральным потоком $2 \cdot 10^{16}$ ион/см², зависит от структурно-фазового состояния исходной подложки. Так, для структур, полученных осаждением тонких пленок на чистый алюминий, наблюдается увеличение микротвердости. Причиной наблюдаемого упрочнения являются введение в матрицу нерастворимых элементов, формирование в приповерхностных слоях структурных радиационных дефектов и включений силицидов, карбидов и оксидов. В формируемых структурах возникают упругие напряжения, которые обуславливают упрочнение, аналогичное упрочнению при пластических деформациях. Для структур, полученных осаждением тонких пленок на сплав алюминия АК9 при ускоряющей разности потенциалов 7 кВ, наблюдается уменьшение микротвердости поверхности. Причиной разупрочнения являются радиационно-индуцированный распад твердого раствора и растворение метастабильных выделений. С ростом ускоряющей разности потенциалов (с уменьшением плотности выделяемой энергии) микротвердость поверхности модифицированного АК9 увеличивается. Упрочнение происходит вследствие частичного растворения выделений в сплаве, образования новых зон Гинье – Престона и метастабильных выделений, приводящих к повышению дисперсности приповерхностных слоев образцов.

Литература

1. Белый А. В., Кукареко В. А. Структурное состояние и износостойкость модифицированных ионами азота хромистых сталей // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 104, № 6. С. 641–649.
2. Ионно-лучевое модифицирование трибологических свойств хромистой стали / Д. А. Козлов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 1. С. 50–53.
3. Бобрович О. Г., Тульев В. В. Анализ композиционного состава и химических связей элементов металлосодержащих (Zr, W) покрытий // Физика. Известия высших учебных заведений. 2011. № 1/3. С. 350–354.
4. Анищик В. М., Васильева Л. А., Жукова С. И. Влияние имплантации высокоэнергетических ионов неона на структуру сплава алюминий-марганец // Физика и химия обработки материалов. 1998. № 1. С. 5–8.
5. Implantation of titanium, chromium, yttrium, molybdenum, silver, hafnium, tantalum, tungsten and platinum ions generated by a metal vapour vacuum ion source into 440C stainless steel / J. Sasaki [et al.] // Surf. Coat. Technol. 1992. Vol. 51. P. 166–175.
6. Sigmund P. Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes // Appl. Phys. Lett. 1974. Vol. 25. P. 169–171.
7. Анищик В. М., Жукова С. И., Поляк Н. И. Влияние высокоэнергетической имплантации на тонкую структуру и микротвердость сплавов алюминия // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы IV Междунар. науч. конф., Минск, 3–5 окт. 2001 г. Минск, 2001. С. 240–242.
8. Анищик В. М., Жукова С. И., Поляк Н. И. Микротвердость сплавов системы алюминий – медь – марганец, имплантированных высокоэнергетическими ионами криптона // Физика и химия обработки материалов. 1999. № 6. С. 9–12.
9. Механизм упрочнения стареющего сплава на основе алюминия при высокоэнергетической имплантации / В. М. Анищик [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 5. С. 37–39.

References

1. Belyy A. V., Kukareko V. A. The structural state and wear resistance of modified chromium steels with nitrogen ions. *Fizika metallov i metallovedenie* [The Physics of Metals and Metallography], 2014, vol. 104, no. 6, pp. 641–649 (In Russian).
2. Kozlov D. A., Krit B. L., Stolyarov V. V., Ovchinnikov V. V. Ion-beam modification of the chromium steel tribological behavior. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2010, no. 1, pp. 50–53 (In Russian).
3. Bobrovich O. G., Tul'ev V. V. Analysis of composite composition and chemical bonds of metal elements (Zr, W) of coatings. *Fizika. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy* [Russian Physics Journal], 2011, no. 1/3, pp. 350–354 (In Russian).
4. Anishchik V. M., Vasil'eva L. A., Zhukova S. I. Effect of high-energy implantation of neon ions at the alloy of aluminum and manganese. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 1998, no. 1, pp. 5–8 (In Russian).
5. Sasaki J., Hayashi K., Sugiyama K., Ichiko O., Hashiguch Y. Implantation of titanium, chromium, yttrium, molybdenum, silver, hafnium, tantalum, tungsten and platinum ions generated by a metal vapour vacuum ion source into 440C stainless steel. *Surf. Coat. Technol.*, 1992, vol. 51, pp. 166–175.
6. Sigmund P. Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes. *Appl. Phys. Lett.*, 1974, vol. 25, pp. 169–171.
7. Anishchik V. M., Zhukova S. I., Polyak N. I. [Influence of high-energy implantation of a thin structure and micro hardness of aluminum alloys]. *Materialy IV mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii (Vzaimodeystvie izlucheniya s tverdym telom)* [Materials of IV International Scientific Conference (Interaction of radiation with solids)]. Minsk, 2001, pp. 240–242 (in Russian).
8. Anishchik V. M., Zhukova S. I., Polyak N. I. The microhardness of the alloys of aluminum-copper-manganese, high-energy krypton ions implanted. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 1999, no. 6, pp. 9–12 (In Russian).
9. Anishchik V. M., Zhukova S. I., Vasil'eva L. A., Ustinova M. V., Didyk A. Yu., Skuratov V. A. The mechanism of aging hardening alloy based on aluminum with a low-energy ion implantation. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2001, no. 5, pp. 37–39 (In Russian).

Информация об авторах

Тул'ев Валентин Валентинович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tvv69@mail.ru

Ташлыкoв Игорь Серафимович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики. Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка (220050, г. Минск, ул. Советская, 18, Республика Беларусь). E-mail: tashl@bspu.unibel.by

Information about the authors

Tul'ev Valentin Valentinovich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tvv69@mail.ru

Tashlykov Igor Serafimovich – DSc (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Physics. Maxim Tank Belarusian State Pedagogical University (18, Sovetskaya str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tashl@bspu.unibel.by

Поступила 10.03.2016