

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ
ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

ФИЗИКА сериясы
№ 3(71)/2013
Серия **ФИЗИКА**

Шілде–тамыз–қыркүйек
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Июль–август–сентябрь
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГП

**Қарагандинский государственный университет
имени академика Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор

Е.К.КУБЕЕВ,

академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

Зам. главного редактора

Х.Б.Омаров, д-р техн. наук

Ответственный секретарь

Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

К.К.Кусаинов,
Т.А.Кокетайтеги,
Н.Х.Ибраев,
А.О.Саулебеков,
К.М.Арынгазин,
И.В.Брейдо,
С.Д.Джуманов,
М.М.Кидибаев,
З.Ж.Жанабаев,
Г.В.Климушева,
С.А.Кумеков,
В.М.Лисицын,
И.А.Огородников,
Г.И.Пилипенко,
С.В.Плотников,
А.Ж.Турмухамбетов,
К.Ш.Шункеев,
Л.В.Чиркова,

редактор д-р техн. наук;
д-р физ.-мат. наук;
д-р физ.-мат. наук;
д-р физ.-мат. наук;
д-р пед. наук;
д-р техн. наук;
д-р физ.-мат. наук (Узбекистан);
д-р физ.-мат. наук (Кыргызстан);
д-р физ.-мат. наук;
д-р физ.-мат. наук (Украина);
д-р физ.-мат. наук;
д-р физ.-мат. наук (Россия);
д-р физ.-мат. наук (Россия);
д-р физ.-мат. наук (Россия);
д-р физ.-мат. наук;
д-р физ.-мат. наук;
д-р физ.-мат. наук;
ответственный секретарь
канд. техн. наук, доцент

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: <http://www.ksu.kz>

Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*
Техн. редактор *Д.Н.Муртазина*

Издательство Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова
100012, г. Караганда,
ул. Гоголя, 38,
тел., факс: (7212) 51-38-20
e-mail: izd_kargu@mail.ru

Басуға 26.09.2013 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 14,0 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 968.

Подписано в печать 26.09.2013 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 14,0 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 968.

Отпечатано в типографии
издательства КарГУ
им. Е.А.Букетова

© Карагандинский государственный университет, 2013

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан.

Регистрационное свидетельство № 13111–Ж от 23.10.2012 г.

МАЗМҰНЫ

КОНДЕНСАЦИЯЛАҢҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ

| | |
|--|----|
| <i>Алонцева Д.Л., Прохоренкова Н.В.</i> Болат төсе- ніштерге плазмалық ағынмен қондырылған ұнтақтық жабындының құрылымдық-фазалық күйі мен қасиеттерін сәулелендірумен моди- фикациялау..... | 4 |
| <i>Дёмина И.А., Попова Г.В., Старостенков М.Д.</i> Cu ₃ Au құймасын реттеу үрдісіне нүктелік ақаулар кешенінің әсері..... | 11 |
| <i>Ермаганбетов Қ.Т., Чиркова Л.В., Қасенов Б.К., Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б.</i> Алып магнит- тік кедергі — іргелі ғылымның салтанаты..... | 17 |
| <i>Зейниденов А.К., Оспанова Ж.Ж., Тенчури- на А.Р., Савельева Н.А.</i> Қатты әдіспен алынған нанокеуекті алюминий оксидінің фотолюми- несценциясы..... | 28 |
| <i>Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Крысина О.В., Шу- гуров В.В., Лопатин И.В.</i> Төмен қысымды доғалық разрядта титан нитридi негiзiнде жасалған көпкомпонентті нанокристалдық бүркемелерді синтездеу..... | 34 |
| <i>Лауринас В.Ч., Завацкая О.Н., Гученко С.А.</i> Композициялық бүркемелердің қасиеттері мен құрылымдық-фазалық құрамы..... | 45 |
| <i>Юров В.М.</i> Металдық нанокұрылымдардың механикалық берiктiгi..... | 56 |

ЖЫЛУ ФИЗИКАСЫ ЖӘНЕ ТЕОРИЯЛЫҚ ЖЫЛУ ТЕХНИКАСЫ

| | |
|--|----|
| <i>Стоев М., Құсайынов Қ., Тұрдыбеков Қ.М., Шушубаева Н.Н., Қужуханова Ж.А.</i> Тасты жердегі жылу алмасу ұңғыларды бұрғылау- дың электротехнологиясы..... | 62 |
|--|----|

ТЕХНИКАЛЫҚ ФИЗИКА

| | |
|--|----|
| <i>Одинокое В.В., Долгополов В.М., Павлов Г.Я., Рацинский В.П., Шпаков А.Н., Шубников А.Н.</i> Инновациялық технологияларға қажетті ваку- умдық-плазмалық және физика-термиялық қондырғылар..... | 67 |
| <i>Босяков М.Н., Бондаренко С.В., Жук Д.В., Коз- лов А.А., Поболь И.Л.</i> Машиналар мен меха- низмдердің бөлшектерін берiктендiруге арналған иондық-плазмалық азоттандыру құ- рылғылары және оларды қолдану..... | 76 |
| <i>Колесников В.А., Халенов О.С., Байсагов Я.Ж., Юров В.М.</i> Композиттік электролиттердің ион- дық өткізгіштігіне ылғалдың әсері..... | 86 |

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

| | |
|---|----|
| <i>Алонцева Д.Л., Прохоренкова Н.В.</i> Модифика- ция облучением структурно-фазового состоя- ния и свойств порошковых покрытий, нане- сенных плазменной струей на стальные под- ложки..... | 4 |
| <i>Дёмина И.А., Попова Г.В., Старостенков М.Д.</i> Влияние комплексов точечных дефектов на процесс разупорядочения сплава Cu ₃ Au..... | 11 |
| <i>Ермаганбетов К.Т., Чиркова Л.В., Касенов Б.К., Сагiнтаева Ж.И., Касенова Ш.Б.</i> Гигантское магнетосопротивление — триумф фундамен- тальной науки..... | 17 |
| <i>Зейниденов А.К., Оспанова Ж.Ж., Тенчурина А.Р., Савельева Н.А.</i> Фотолюминесценция нанопорис- того оксида алюминия, полученного жестким методом анодирования..... | 28 |
| <i>Koval N.N., Ivanov Yu.F., Krygina O.V., Shugu- rov V.V., Lopatin I.V.</i> Synthesis of multicompo- nent nanocrystalline coatings based on titanium nitride in arc low-pressure discharges..... | 34 |
| <i>Лауринас В.Ч., Завацкая О.Н., Гученко С.А.</i> Структурно-фазовый состав и свойства ком- позиционных покрытий..... | 45 |
| <i>Юров В.М.</i> Механическая прочность металли- ческих наноструктур..... | 56 |

ТЕПЛОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

| | |
|--|----|
| <i>Stoyev M., Kussaiynov K., Turdybekov K.M., Shuyushbayeva N.N., Kuzhukhanova Zh.A.</i> Elec- tro technology of heat exchange drilling in rocky soil..... | 62 |
|--|----|

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

| | |
|--|----|
| <i>Одинокое В.В., Долгополов В.М., Павлов Г.Я., Ра- цинский В.П., Шпаков А.Н., Шубников А.Н.</i> Ва- куумно-плазменное и физико-термическое обо- рудование для инновационных технологий..... | 67 |
| <i>Босяков М.Н., Бондаренко С.В., Жук Д.В., Коз- лов А.А., Поболь И.Л.</i> Оборудование и приме- нение ионно-плазменного азотирования для упрочнения деталей машин и механизмов..... | 76 |
| <i>Колесников В.А., Халенов О.С., Байсагов Я.Ж., Юров В.М.</i> Влияние влажности на ионную проводимость композитных электролитов..... | 86 |

ФИЗИКАНЫ ОҚЫТУ ӘДІСТЕМЕСІ

| | |
|---|-----|
| <i>Бадаева Л.С., Ильина Л.Ф.</i> Интерактивтік технологияларды қолдана отырып мектепте және жоғарғы білім беретін орындарда термодинамика бойынша сабақ өткізу әдістері | 95 |
| <i>Ильина Л.Ф., Құралбаева Ж.Ш.</i> Дәстүрлі және интерактивті технологияларды қолдана отырып Максвелл теориясы бойынша есеп шешімдеріне салыстырмалы сараптама жүргізу .. | 105 |
| АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР | 110 |

МЕТОДИКА ФИЗИКИ

| | |
|--|-----|
| <i>Бадаева Л.С., Ильина Л.Ф.</i> Использование интерактивных технологий при изучении основ термодинамики в школе и вузе | 95 |
| <i>Il'ina L.F., Kuralbayeva Zh.Sh.</i> Comparative analysis of solutions the problems on the Maxwell theory with the use of traditional and interactive technologies | 105 |
| СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ | 110 |

КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 538.95.405

Д.Л.Алонцева, Н.В.Прохоренкова

*Восточно-Казахстанский государственный технический университет
им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск (E-mail: dalontseva@mail.ru)*

Модификация облучением структурно-фазового состояния и свойств порошковых покрытий, нанесенных плазменной струей на стальные подложки

В статье обсуждены результаты исследования общих закономерностей воздействия электронного облучения на структурно-фазовое состояние и свойства защитных порошковых покрытий на основе Ni-Cr с целью выработки практических рекомендаций по модификации их эксплуатационных свойств (твердости, износостойкости, коррозионной стойкости) облучением. На основе экспериментальных данных просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного фазового анализа разработана модель строения толстых (до 300 мкм) порошковых покрытий, нанесенных высокоскоростной плазменной струей на стальные подложки.

Ключевые слова: порошковые покрытия, плазменная струя, электронный пучок, структурно-фазовое состояние, эксплуатационные свойства.

Введение

В последнее время интенсивно разрабатываются плазменно-детонационные технологии для формирования порошковых защитных покрытий и радиационно-пучковые технологии для их модифицирования, а также для модификации поверхности сталей и сплавов. Физическую основу данных технологий представляют процессы взаимодействия заряженных частиц с твердым телом, а при больших плотностях мощности пучков (более 105 Вт/см^2) основным их воздействием на поверхность, помимо радиационного, является термическое [1, 2], что позволяет рассматривать электронное излучение и плазменные струи как концентрированные энергетические потоки.

Улучшение механических и трибологических свойств защитных покрытий из порошковых сплавов при электронном облучении может быть реализовано путем формирования в них ультрамелкозернистых структур или наноразмерных интерметаллидных соединений. Основная особенность интерметаллидных соединений — высокая твердость и износостойкость наряду с удовлетворительной пластичностью, способность сохранять прочность и структуру при высоких температурах [2]. Интерметаллиды в ультрамелкозернистом или в наноструктурном состоянии могут повысить пластичность конструкционных материалов, работающих при высоких температурах, не снижая их прочностных характеристик. В настоящее время способы упрочнения сплавов путем формирования в них наноразмерных интерметаллидов мало изучены, хотя они очень перспективны, особенно при модификации металлических покрытий пучками заряженных частиц, так как особенно эффективно наноструктурированные состояния достигаются при высоких скоростях нагрева и при малом времени воздействия высоких температур [3, 4]. Улучшение эксплуатационных характеристик происходит за счет структурно-фазовых превращений в материале, обусловленных, в основном, термическим и механическим воздействием и радиационно-стимулированной диффузией [5]. Научной основой для модификации материалов в данном случае является выяснение общих закономерностей структурно-фазовых превращений, протекающих при электронном облучении изучаемых материалов. Для того чтобы разработать общие модели поведения данных материалов при высокоэнергетическом воздействии и дать

практические рекомендации по режимам воздействия, ведущим к оптимизации механических и эксплуатационных свойств, необходимо хорошее знание материаловедческих аспектов для конкретных материалов.

На основании исследования структуры данных покрытий, результаты которого представлены в наших работах [6–9], была предложена схема их строения, положенная в основу модели двухслойного покрытия, нагреваемого движущимся плоским осесимметричным источником. Были рассчитаны формирующиеся при облучении температурные поля и рекомендованы режимы облучения [10, 11], приводящие к оплавлению поверхности покрытий и нагреву покрытий до определенных температур на границе с подложкой, чтобы обеспечить выделение интерметаллидных фаз (в соответствии с диаграммами фазового состояния) и ускорить диффузионные процессы.

Целью настоящего исследования являлось установление общих закономерностей воздействия электронного облучения на структурно-фазовое состояние и свойства защитных порошковых покрытий на основе Ni-Cr с целью выработки практических рекомендаций по модификации их эксплуатационных свойств (твердости, износостойкости, коррозионной стойкости) облучением.

Объекты и методика эксперимента

В плазменно-детонационной установке «Импульс-6» на подложке из углеродистой стали обыкновенного качества Ст. 3 (Fe — основа, C — 0,25 вес.%, Mn — 0,8 вес.%, Si — 0,37 вес.%, P < 0,045 вес.%) формировались защитные покрытия толщиной от 150 до 300 мкм из порошковых сплавов на основе Ni: ПГ-10Н-01 (Ni-осн.; Cr — 14...20 вес.%; В — 3,3 вес.%; Si — 4,8 вес.%; Fe до 7 вес.%; С — 0,8 вес.%) и ПГ-АН-33 (Ni-осн.; Cr — 19–24%; Mo — 4%; В — 2%; Si — 2%; W — 1%), ГОСТ 28377–89. Для напыления применялся порошок с размером фракций от 56 до 100 мкм. В качестве материала подложки использовались стальные образцы размером 20x30x10 мм³, поверхность которых предварительно подвергалась пескоструйной обработке. Порошковые покрытия осаждались в воздушной среде со следующими параметрами импульсно-плазменной обработки: расстояние от подложки до среза сопла установки 60 мм; скорость перемещения образца 360 мм/мин, расход порошка 21,6 г/мин, частота следования импульсов 4 Гц (частота детонации). Плотность электрического тока в плазменной струе может варьироваться от 1 до 7 А/см², средние температуры потока плазмы на срезе сопла установки достигают величин порядка нескольких тысяч С, средний диаметр струи на образце 25 мм, длительность импульса порядка 10 мкс [1, 374–379], эродирующий электрод — Мо.

Облучение образцов со стороны покрытий по расчетным режимам (описание процедуры расчетов приводится в работах [10, 11]) проводили в вакууме электронным пучком на источнике «У-212» с ускоряющим напряжением 30 кВ в непрерывном режиме. Развертка пилообразная, скорость перемещения пучка в горизонтальном направлении 360 мм/мин, диаметр пучка электронов на образце 10 мм, сила тока 20–30 мА.

Исследования структуры поверхности и морфологии проводили методами сканирующей электронной микроскопии на JSM-6390LV («JEOL», Япония) с приставкой энергодисперсионного анализа INCA ENERGY («Oxford Instruments», Великобритания). Топографию поверхности покрытий исследовали на атомно-силовых микроскопах JSPM-5200 («JEOL», Япония) и NT-206 (Белоруссия). Шероховатость поверхности оценивали согласно ГОСТу 2789-7, сравнивая Ra — среднее арифметическое отклонение профиля для покрытий до и после модификации облучением. Металлографическое исследование образцов всех исследуемых материалов проводили на инвертированном фотомикроскопе отраженного света Neophot-21 («Carl Zeiss», Германия) и на металлографическом микроскопе МИМ-7. Использовали электролитическое травление образцов.

Для изучения структурно-фазового состава покрытий и подложек применяли рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO («PANalytical», Нидерланды), дополнительно для анализа покрытий использовали метод скользящего рентгеновского пучка. Для определения элементного состава покрытий и стальной подложки применяли рентгенофлуоресцентный спектральный анализ с использованием рентгеновских спектрометров JSX-3100RП («JEOL», Япония) и СРВ-1 («Техноаналит», Казахстан).

Испытания на микротвердость всех образцов проводили на приборе ПМТ-3 по косым шлифам. Испытания покрытий на износостойкость проводили путем измерения объемного уноса материала на установке СМТС-2 (Украина) по схеме «плоскость-цилиндр» в среде технического вазелина. Для проведения коррозионных испытаний использовали потенциостат ПИ–50.1.1, оценивая потенциалы, токи и скорости коррозии покрытий и подложки в кислой среде.

Результаты измерений подвергались стандартной статистической обработке. Проведено сравнение структуры и свойств покрытий до и после их модификации облучением. Проанализирована эволюция микроструктуры и фазового состава покрытий, обусловленная нагревом при облучении.

Результаты эксперимента

Поверхность плазменно-детонационных покрытий представляет собой неоднородный по высоте слой со средним значением параметров шероховатости $Ra = 400$ нм для ПГ-АН-33 (рис. 1, а) и 121,6 нм — для ПГ-19Н-01 (рис. 1, в)).

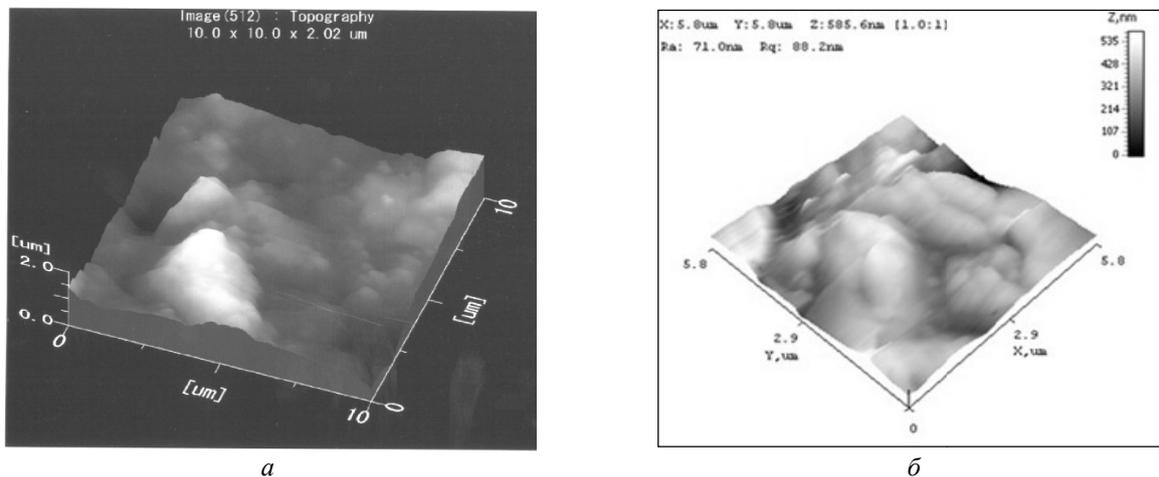


Рисунок 1. Топография поверхности плазменно-детонационных покрытий из ПГ-АН-33 (а) и ПГ-10Н-01 (б)

После электронного облучения поверхность покрытий оплавляется, как было рассчитано, и шероховатость покрытий резко уменьшается (рис. 2). Средние значения параметров шероховатости модифицированных покрытий Ra составляют 100,0 нм для ПГ-АН-33 (рис. 2 а) и 18,0 нм — для ПГ-10Н-01 (рис. 2, б).

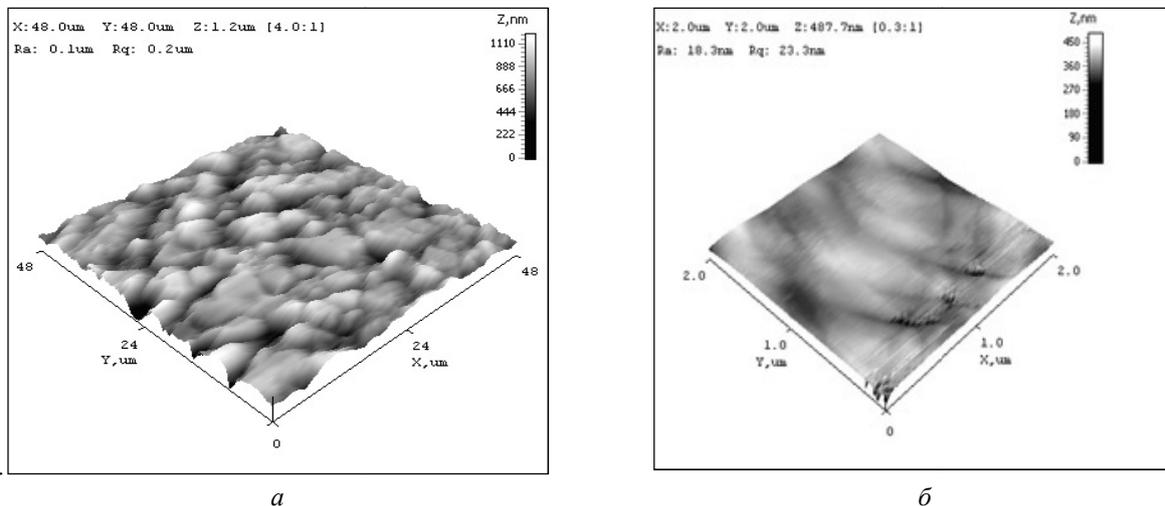


Рисунок 2. Топография поверхности плазменно-детонационных покрытий из ПГ-АН-33 (а) и ПГ-10Н-01 (б) после электронного облучения

Установлено, что в результате модификации покрытий облучением их микротвердость увеличилась в среднем на 25 % (рис. 3), а их износостойкость возросла до 3 крат (рис. 4). Очевидно изменение характера распределения микротвердости по сравнению с необлученными покрытиями (рис. 3). Ширина упроченной переходной (диффузионной) зоны от покрытия к подложке увеличивается и достигает в среднем 150 мкм.

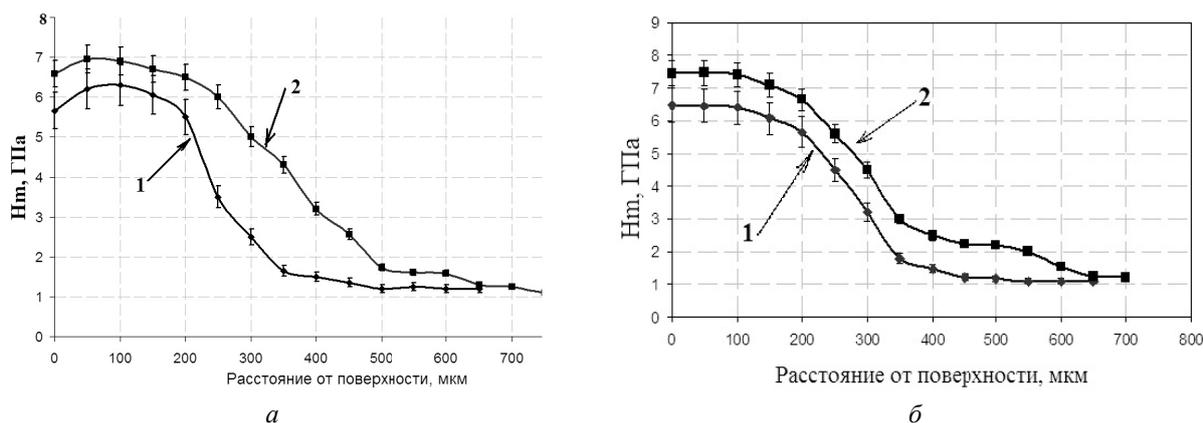


Рисунок 3. Графики распределения микротвердости по глубине покрытий из ПГ-19Н-01(а) и из ПГ-АН-33 (б) от поверхности до (нижние кривые) и после дополнительного облучения (верхние кривые)

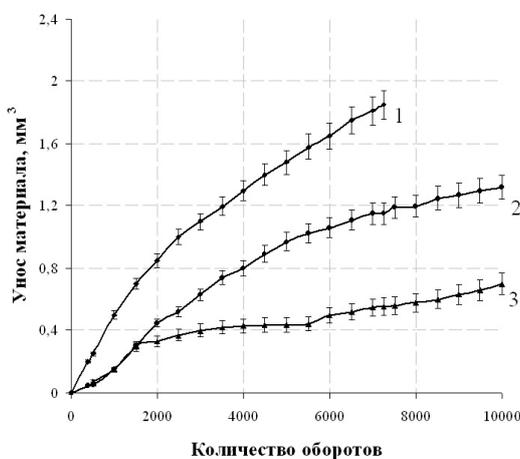


Рисунок 4. Кривые износа, полученные на подложке (1), исходных покрытиях (2) и после модификации (3) покрытий из порошка ПГ-10Н-01 облучением

Методом энергодисперсионного спектрального анализа фиксируется проникновение Ni и Si из облученных покрытий в подложку, вид границы модифицированного покрытия с подложкой и карта распределения соответствующих элементов для покрытия из ПГ-10Н-01 представлена на рисунке 5. Микроструктура покрытия из ПГ-АН-33 после облучения показана на рисунке 6. Формируется мелкозернистая однородная микроструктура со средним размером зерна 2 мкм (рис. 6).

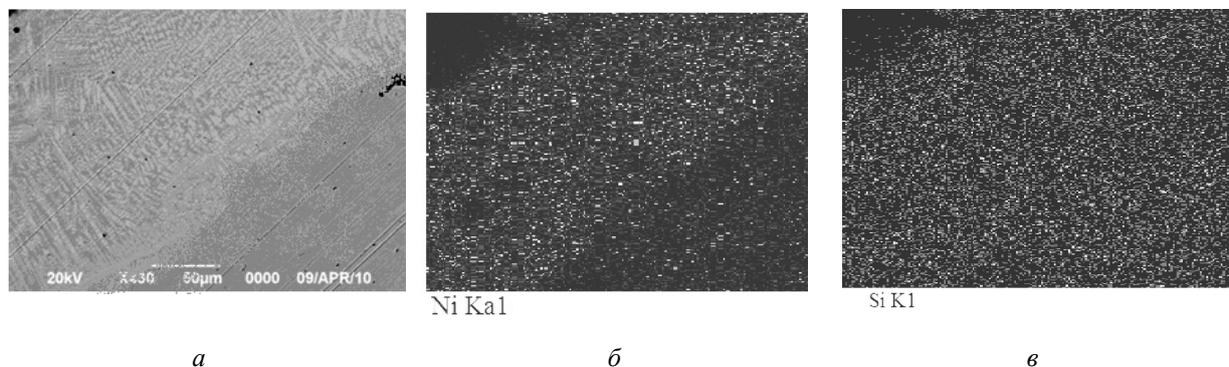


Рисунок 5. Изображение поперечного сечения покрытия из ПГ-10Н-01 на стальной подложке после облучения электронами (а) и соответствующая карта распределения Ni (б) и Si (в) в покрытии и подложке

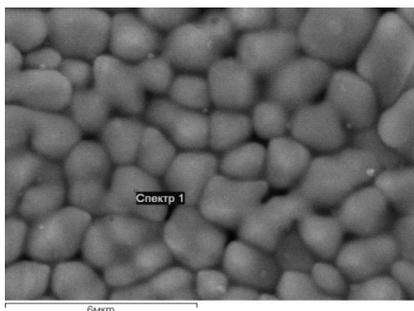


Рисунок 6. Микроструктура покрытия из ПГ-АН-33 после облучения

Объемная доля твердого раствора на основе Ni в покрытиях увеличивается после облучения среднем на 5–9 %, согласно данным рентгеноструктурного фазового анализа, число интерметаллидных фаз-соединений Ni с Fe возрастает (рис. 7).

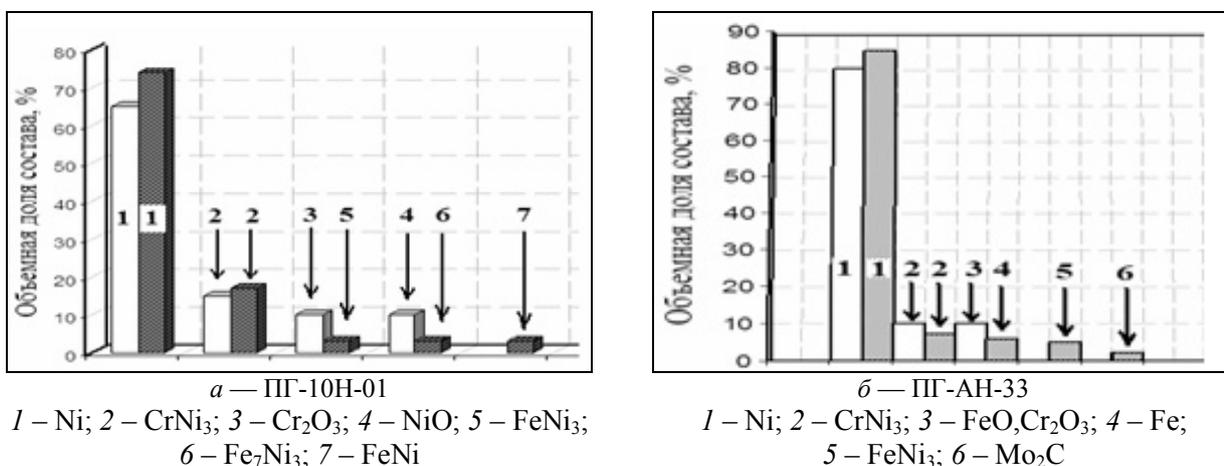


Рисунок 7. Сравнение фазовых составов покрытий из ПГ-10Н-01 и ПГ-АН-33 до (светлые столбики) и после (темные столбики) электронного облучения

В таблице представлены результаты коррозионных испытаний подложки и покрытия из порошка ПГ-10Н-01 до и после электронного облучения.

Т а б л и ц а

Результаты тестов на стойкость к коррозии

| Материал | Потенциал коррозии, $\varphi_{корр}$ (мВ) | Ток коррозии, $i_{кор}$ (мА) | Ток пассивации, $i_{пас}$ (мА) | Потенциал пассивации, $\varphi_{пас}$ (мВ) | Скорость коррозии, $v_{корр}$ (мм/г) |
|--|---|------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------------|
| Результаты тестов на стойкость к коррозии в 0,5 м H ₂ SO ₄ | | | | | |
| Подложка Ст.3 | -685 | 5,70 | 2,52 | 1352 | 3,9 |
| Покрытие из ПГ-10Н-01 | -330 | 0,78 | 1,1 | 1035 | 3,0 |
| Покрытие из ПГ-10Н-01 после обработки электронным пучком | -278 | 0,59 | 0,82 | 984 | 2,4 |

Обсуждение результатов эксперимента

Анализируя экспериментальные результаты, можно прийти к заключению, что причиной улучшения эксплуатационных свойств покрытий после электронного облучения служит, во-первых, достигнутое увеличение ширины переходной диффузионной зоны между покрытием и подложкой. Проникновение Ni и Si из облученного покрытия в подложку экспериментально подтверждается (рис. 5),

а по графикам распределения микротвердости по глубине (рис. 3) видно увеличение значений микротвердости в переходном от покрытия к подложке слое, что также подтверждает увеличение ширины диффузионной зоны. Глубина проникновения Ni и Si в подложку составляет величины более 100 мкм (рис. 5).

Во-вторых, микротвердость покрытия увеличивается за счет увеличения суммарной объемной доли интерметаллидных фаз в покрытиях после облучения (рис. 7). Наблюдается заметное увеличение коррозионной стойкости модифицированного покрытия ПГ-10Н-01 (см. табл.), что косвенно свидетельствует об улучшении адгезии покрытия к подложке и согласуется с наблюдаемым ускорением диффузионных процессов при облучении.

В-третьих, формирование достаточно однородной мелкозернистой структуры в облученных покрытиях (рис. 6) свидетельствует о гомогенизации структуры покрытия, что также согласуется с ростом коррозионной стойкости. Таким образом, наблюдается хорошее согласие экспериментальных результатов с предполагаемым на основании модельного эксперимента [10, 11] ускорением диффузионных процессов.

Ожидалось возникновение радиационно-стимулированной диффузии в материалах – поглотителях при облучении, но без экспериментального измерения коэффициентов диффузии судить о вкладе тех или иных факторов в ускорение массопереноса можем только по косвенным признакам. В работе [3] отмечается, что электронное облучение, как правило, приводит к миграции вакансий в облучаемом материале, что может, в свою очередь, приводить к перераспределению растворённых атомов. Также в [3] подчеркивается, что в аустенитных сплавах Fe-Cr-Ni никель менее всех взаимодействует с вакансиями, поэтому им обогащены области вокруг стоков; хром, быстрый диффузонт, мигрирует навстречу вакансионному потоку (т.е. в направлении от стоков); кремний, который прочно связан с межузельными атомами, движется вместе с ними к стокам. Стоками для точечных дефектов, как наблюдалось методами просвечивающей электронной микроскопии [3; 150], являются поры, поверхности, линии дислокаций и дислокационные петли, а также границы зерен. Полагаем, что наблюдаемая по картам фаз картина распределения Ni и Si в подложке на основе Fe и в покрытии после облучения согласуется с описанным явлением миграции Ni и Si к стокам, которыми обогащена зона раздела между покрытием и подложкой. Таким образом, экспериментально наблюдаемое перераспределение элементов покрытия в подложку в результате электронного облучения согласуется с наблюдаемым и теоретически описанным другими авторами явлением радиационно-стимулированной диффузии.

Заключение

Электронное облучение покрытий по рекомендованным режимам приводит к эволюции структурно-фазового состояния покрытий: к увеличению размеров диффузионной зоны между покрытием и подложкой, к увеличению объемной доли упрочняющих интерметаллидных фаз, к формированию достаточно однородной мелкозернистой структуры в облученных покрытиях и, соответственно, к существенному увеличению твердости и износостойкости модифицированных покрытий. Наблюдаемое перераспределение элементов покрытия в подложку свидетельствует об ускорении диффузионных процессов при облучении (предположительно о радиационно-стимулированной диффузии).

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований».

Список литературы

- 1 Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. — М.: Изд. МГУ, 2005. — 640 с.
- 2 Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П., Фортуна С.В., Конева Н.А., Божко И.А., Калашиников М.П. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-лучевом воздействии // Отв. ред. Н.Н.Коваль. — Томск: НТЛ, 2008. — 324 с.
- 3 Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Д.М.Поута, Г.Фоти, Д.К.Джекобсона. — М.: Машиностроение, 1987. — 424 с.
- 4 Погребняк А.Д., Береснев В.М., Азаренков Н.А. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных материалов. — Харьков: Изд. ХНУ, 2007. — 560 с.
- 5 Фазовые превращения при облучении / Под ред. Ф.В.Нолфи: Пер. с англ. — Челябинск: Metallurgia, 1989. — 311 с.

6 Алонцева Д.Л., Братушка С.Н., Борисенко А.А., Дробышевская А.А., Кулик И.А., Прохоренкова Н.В., Пишк А.В., Рогоз В.Н. Формирование микро- и наноструктурных фаз в покрытиях на основе Ni-Cr и Co-Cr, их структура и свойства // Металлофизика и новейшие технологии. — 2011. — Т. 33. — № 6. — С. 721–745.

7 Алонцева Д.Л., Братушка С.Н. и др. Формирование стабильных наноструктурных фаз в Ni-Cr порошковых покрытиях в результате воздействия плазменной струи // Физика металлов и металловедение. — 2012. — Т. 113. — № 8. — С. 827–836.

8 Alontseva D., Missevra S., Russakova A.V. Characteristics of Structure and Properties of Plasma-Detonated Ni-Cr and Co-Cr Based Powder Alloys Coatings // Journal of Materials Science and Engineering. — 2013. — Vol. 3. — № 1A. — P. 41–49.

9 Алонцева Д.Л., Иванов С.А., Погребняк А.Д., Русакова А.В., Прохоренкова Н.В. Плазменно-детонационные покрытия на основе Ni-Cr и Co-Cr I. Структура, прочность и модель строения // Деформация и разрушение материалов. — 2012. — № 8. — С. 14–20.

10 Алонцева Д.Л., Красавин А.Л., Погребняк А.Д., Рахметуллина С.Ж., Русакова А.В. Модификация электронным облучением структурно-фазового состояния и свойств плазменно-детонационных покрытий на основе Ni-Cr // Перспективные материалы. — 2013. — № 1. — С. 5–12.

11 Alontseva D.L., Krasavin A.L. Computer Simulation of Temperature Profiles of a Two-Layer Sample During Heating by the Electron Beam // The Kazakh-American Free University Academic Journal. — 2013. — J 38, USA, Oregon, — P. 252–257.

Д.Л.Алонцева, Н.В.Прохоренкова

Болат төсеніштерге плазмалық ағынмен қондырылған ұнтақтық жабындының құрылымдық-фазалық күйі мен қасиеттерін сәулелендірумен модификациялау

Мақалада эксплуатациялық қасиеттерін (қаттылық, тозуға және коррозияға төзімділік) модификациялауда практикалық ұсыныстар жасау мақсатында Ni-Cr негізіндегі ұнтақтық қорғаныш жабындының құрылымдық-фазалық күйі мен қасиеттеріне электрондық сәулеленудің әсерлерінің жалпы заңдылықтарын зерттеу нәтижелері қарастырылған. Трансмиссиялық және растрлық микроскопия, атомдық-күштік микроскопия, рентгенқұрылымдық-фазалық талдаудың эксперименттік мәліметтерінің негізінде болат төсеніштерге жоғары жылдамдықты плазма ағынымен қондырылған қалың (300 мкм-ге дейін) ұнтақтық төсеніштердің ескеру моделі жасалған.

D.L.Alontseva, N.V.Prokhorenkova

Modification by irradiation of structural phase states and properties of powder coating deposited on a steel substrate by plasma jet

The paper discusses the results of an investigation the general regularities of electron beam irradiation on the structural-phase state and the properties of protective powder Ni-Cr based coatings in order to develop practical recommendations for the modification of their operational properties (hardness, wear resistance, corrosion resistance) by irradiation. Based on the experimental data transmission and scanning electron microscopy, atomic force microscopy and X-ray phase analysis developed the structure model of thick (300 micron) powder coatings deposited by high velocity plasma jet on steel substrate.

References

- 1 Kadyrzhanov K.K., Komarov F.F., Pogrebnyak A.D., Russakov V.S., Turkebaev T.E. *Ion-beam and Ion-plasma Modification of Materials*, Moscow, MGU, 2005.
- 2 Kurzina I.A., Kozlov E.V., Sharkeev Y.P., Fortuna S.V., Koneva N.A., Bozhko I.A., Kalashnikov M.P. *Nanocrystalline intermetallic and nitride structures formed by ion-beam exposure* // Ans. Ed. N.N.Koval, Tomsk: NTL, 2008, p. 324.
- 3 Poate J.M., Foti G., Jacobson D.C. *Surface Modification and Alloying by Laser, Ion and Electron Beams*. N.Y., 1983, p. 424.
- 4 Pogrebnyak V.S., Beresnev V.M., Azarenkov N.A. *Structure and the properties of protective coatings and modified materials*, Kharkov: Publ. KNU, 2007, p. 560.
- 5 Nolfi F.V. *Phase Transformation during Irradiation*, Chelyabinsk: Metallurgiya, 1989, p. 311.
- 6 Alontseva D.L., Bratushka S.N., Borysenko A.A., Prokhorenkova N.V., Shablya V.T. *Formation of Micro- and Nanostructured Phases in Coatings Based on Ni-Cr and Co-Cr*, Their Structure and Properties, *Металлофизика I Noveishie Tekhnologii*, 2011, 33, p. 721–745.
- 7 Alontseva D.L., Bratushka S.N., Iljashenko M.V., Mahmudov N.A., Prokhorenkova N.V. et al. *Formation of stable nanostructured phase in plasma-jet-treated Ni-Cr powder coatings* // The Physics of Metals and Metallography, 2012, vol. 113, No. 8, p. 827–836.
- 8 Alontseva D., Missevra S., Russakova A.V. *Characteristics of Structure and Properties of Plasma-Detonated Ni-Cr and Co-Cr Based Powder Alloys Coatings* // Journal of Materials Science and Engineering, 2013, vol. 3, No. 1A, p. 41–49.

9 Alontseva D.L., Ivanov S.A., Pogrebnyak A.D., Russakova A.V., Prokhorenkova N.V. *Structural-phase state and structure model of Ni-Cr and Co-Cr based powder coatings deposited by plasma detonation on a steel substrate* // Deformation and fracture of materials, 2012, No. 8, p. 14–20.

10 Alontseva D.L., Krasavin A.L., Pogrebnyak A.D., Rakhmetullina S.Z., Russakova A.V. *Modification of a structure-phase composition and properties of plasma detonation coatings by e-beam irradiation* // Journal of Advanced Materials, 2013, No. 1, p. 5–12.

11 Alontseva D.L., Krasavin A.L. *Computer Simulation of Temperature Profiles of a Two-Layer Sample During Heating by the Electron Beam* // The Kazakh-American Free University Academic Journal, J 38, USA, Oregon, 2013, p. 252–257.

УДК 538.911

И.А.Дёмина¹, Г.В.Попова¹, М.Д.Старостенков²

¹Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск;

²Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова,
Барнаул, Россия (E-mail: irdyomina@mail.ru)

Влияние комплексов точечных дефектов на процесс разупорядочения сплава Cu_3Au

Статья посвящена исследованию методом молекулярной динамики вклада комплексов точечных дефектов в процесс разупорядочения сплава Cu_3Au , а также изучению стадий образования комплексов, состоящих из двух вакансий, в зависимости от расстояния между ними, предельной температуры их существования и влияния давления всестороннего сжатия и растяжения на температурные области их устойчивости. Выявлены температурные интервалы образования комплексов и их существование. Показано, что температура распада комплексов зависит от их состава.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, комплексы точечных дефектов, вакансии, дивакансионные комплексы, межузельные атомы, процесс разупорядочения, давление всестороннего сжатия, давление всестороннего растяжения.

Известно, что к точечным дефектам относятся различные ассоциации или комплексы точечных дефектов [1–3]. Число возможных комплексов очень велико, а вероятность их образования тем больше, чем больше концентрация простых дефектов и чем больше вероятность их встреч. Образовавшиеся комплексы в большинстве случаев обладают свойствами, отличными от свойств образующих их простых дефектов. При высоких температурах, когда равновесная концентрация достаточно велика, одиночные вакансии могут образовывать вакансионные комплексы типа ди-, тривакансии в зависимости от энергии их связи. Ранее особенности процесса разупорядочения сплава Cu_3Au в зависимости от концентрации вакансий и температуры были рассмотрены в работе [4]. В настоящей работе методом молекулярной динамики изучены стадии образования комплексов, состоящих из двух вакансий, в зависимости от расстояния между ними, предельной температуры их существования и их вклад в процесс разупорядочения сплава Cu_3Au , в зависимости от температуры, и влияние давления всестороннего сжатия и растяжения на температурные области их устойчивости.

В качестве объекта исследования был взят двумерный кристалл сплава Cu_3Au , соответствующий упаковке атомов плоскости $\{111\}$ ГЦК-решётки сверхструктуры $L1_2$. Расчетный блок кристалла представлялся содержащим 1600 атомов, за пределами блока структура повторялась с помощью периодических граничных условий. Кристалл импульсно разогревался от 0 К до определенной температуры, выдерживался при этой температуре в течение 50 пс компьютерного времени, а затем охлаждался. Всего конфигураций в интервале расстояний между парами вакансий до пятого соседства десять. На более далёких расстояниях эффекты взаимодействия между парами вакансий оказываются незначительными и поэтому не рассматриваются. Эксперименты проводились с использованием программы [5].

В результате исследований было установлено, что для двумерного кристалла упорядоченного сплава Cu_3Au объединение пары вакансий в комплекс и его трансформация в тривакансию и межузельный атом происходит в интервалах температур от 10 до 300К в зависимости от расстояния между

парами вакансий. В таблице 1 приведено изменение температуры активации процесса объединения двух одиночных вакансий в дивакансионный комплекс.

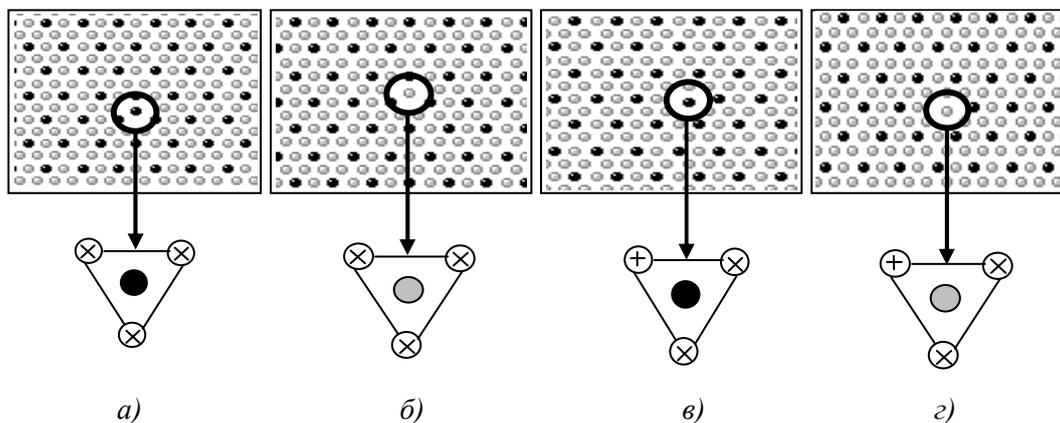
Т а б л и ц а 1

Изменение температуры активации процесса объединения двух одиночных вакансий в дивакансионный комплекс

| | Координационная сфера | T, К |
|-------|-----------------------|------|
| Au-Cu | 1 | 200 |
| | 2 | 100 |
| | 4 | 350 |
| | 5 | 300 |
| Cu-Cu | 1 | 50 |
| | 2 | 100 |
| | 3 | 10 |
| | 4 | 300 |
| | 5 | 350 |
| Au-Au | 3 | 300 |

Как видно из таблицы 1, температуры, при которых происходит образование комплекса, зависят от типа узлов, в которые помещаются вакансии. Одним из факторов, объясняющих, что в третьем соседстве пары вакансий Cu-Cu обнаруживается относительный минимум энергии образования комплекса по температуре (10К), может служить свободный объём. В случае дивакансии в ближайшем соседстве свободный объём составляет $\frac{5a^2\sqrt{3}}{2}$, тогда как в третьем соседстве — $3a^2\sqrt{3}$.

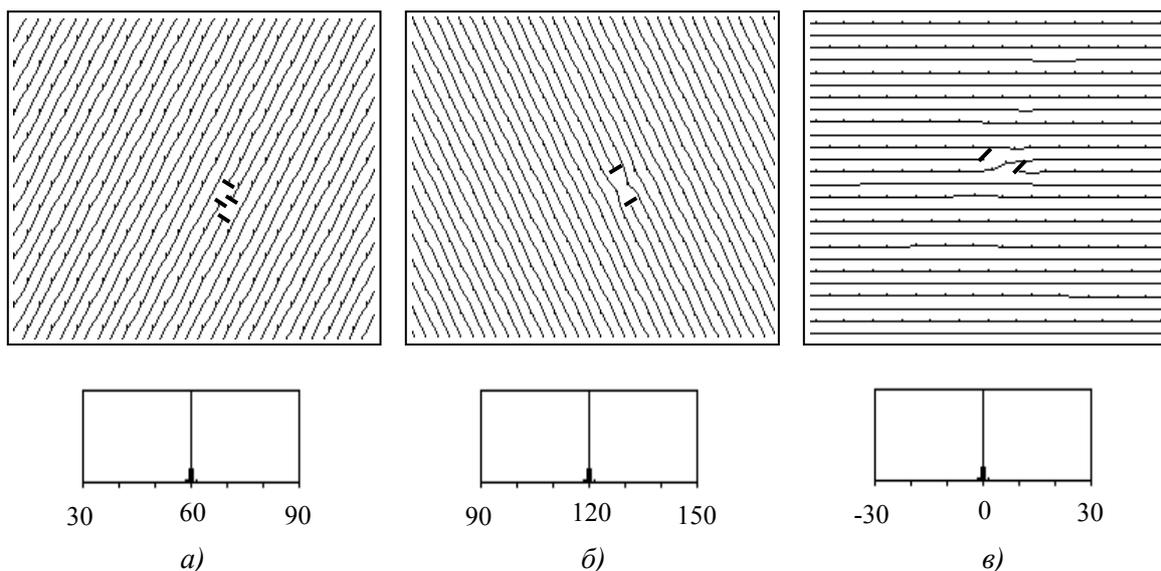
В работе [6] показано, что пары близкорасположенных вакансий могут объединяться в дивакансии, которые трансформируются в комплекс, состоящий из межузельного атома и трёх близкорасположенных вакансий. В плоскости {111} сверхструктуры L_{12} можно выделить четыре типа тривакансий, центрируемых межузельным атомом. Примеры стартовых конфигураций комплексов приведены на рисунке 1.



а) комплекс, состоящий из трех вакансий в узлах Cu и внедренного атома Au; б) комплекс, состоящий из трех вакансий в узлах Cu и внедренного атома Cu; в) комплекс, состоящий из одной вакансии в узле Au, двух вакансий в узлах Cu и внедренного атома Au; г) комплекс, состоящий из одной вакансии в узле Au, двух вакансий в узлах Cu и внедренного атома Cu: ● — атом Cu; ● — атом Au; ⊗ — вакансия в узле решётки Cu; ⊕ — вакансия в узле решётки Au

Рисунок 1. Стартовые конфигурации комплексов

Характеристикой образования последнего комплекса является визуализатор, показывающий распределение плотноупакованных рядов. Картина атомных рядов включает три диапазона (относительно оси x): $-30^{\circ}-30^{\circ}$; $30^{\circ}-90^{\circ}$; $90^{\circ}-150^{\circ}$. На рисунке 2 показано распределение атомных рядов в случае одиночных вакансий, их объединение в дивакансию и образование комплекса.



а) двойная дислокационная петля; б) дислокационная петля; в) дислокационный диполь

Рисунок 2. Картина распределения атомных рядов вблизи комплекса, состоящего из трех вакансий и межузельного атома

Как видно из рисунка 2, вблизи комплекса, состоящего из межузельного атома и трех вакансий, наблюдается деформация рядов по сравнению с их идеальным кристаллогеометрическим распределением. Последнее обстоятельство демонстрирует график радиального распределения атомов по координационным сферам, как показано на рисунке 3. При образовании комплекса линии распределения атомов по координационным сферам размываются.

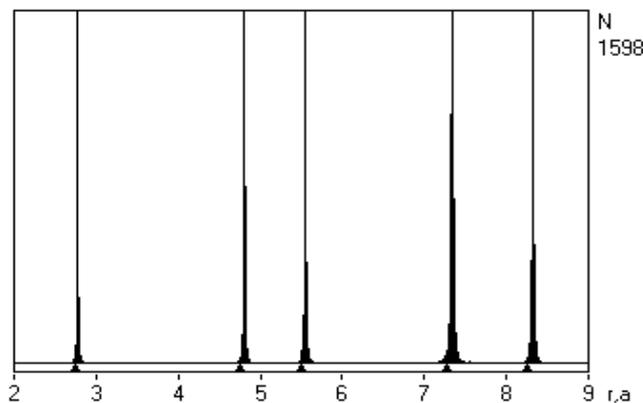


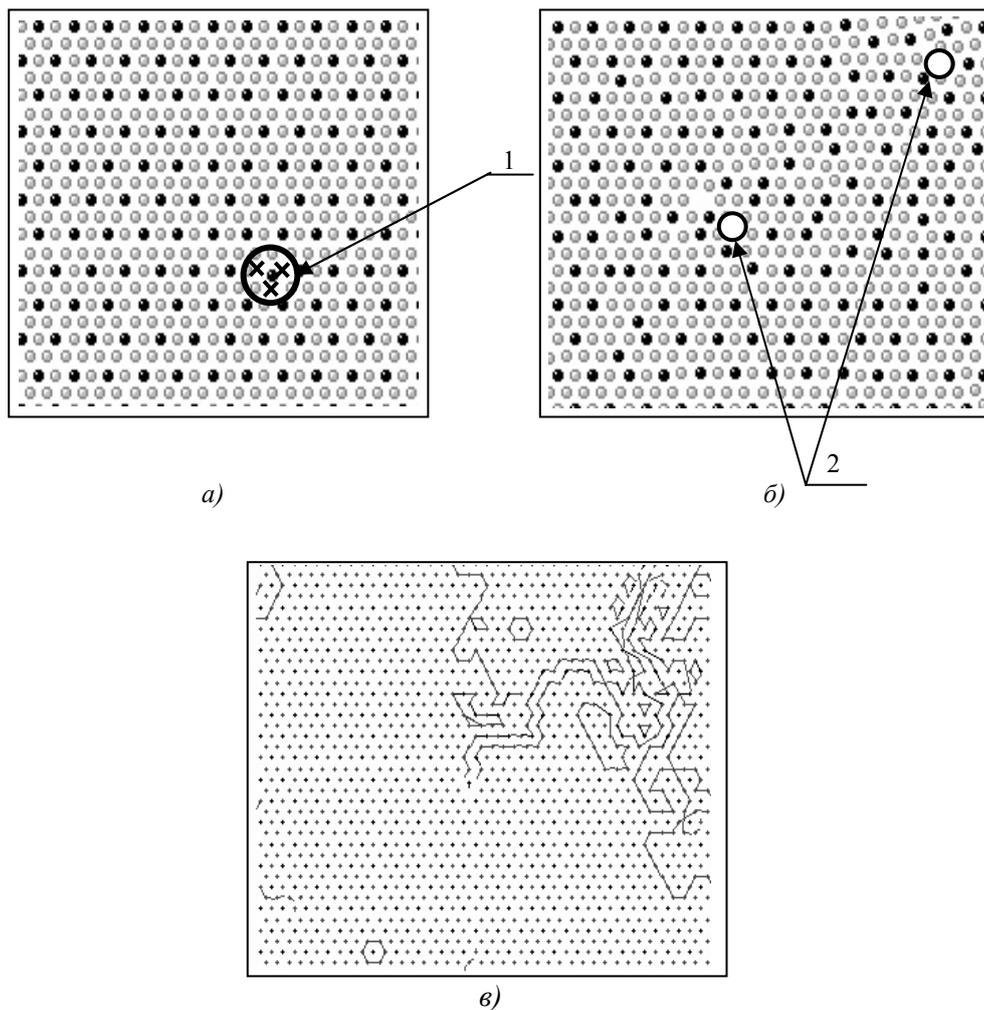
Рисунок 3. Диаграмма радиального распределения атомов по координационным сферам

Компьютерный эксперимент показал, что комплексы, состоящие из вакансии в узле Au, двух вакансий в узлах Cu и внедрённого атома Au, сохраняются вплоть до температуры 850К. В процессе перемещения комплекса создаются обширные области разупорядочения, большие, по сравнению с одиночной вакансией и наличием точечного дефекта замещения. При наличии одной вакансии доля разупорядоченной фазы составила 5,82%, тогда как при наличии комплекса доля разупорядочённой фазы увеличилась до 8,39%. Более быстро разрушаются комплексы, состоящие из вакансий в узлах Cu и внедрённого атома Cu.

Как показали результаты исследования, температура стабильности стартового комплекса, состоящего из одной вакансии в узле Au, двух вакансий в узлах Cu и внедренного атома Au при деформации всестороннего сжатия, соответствующей 2,6 %, повышается до 1450К. При 1500К комплекс распадается, образуется пара одиночных вакансий, которая вносит в процесс разупорядочения неза-

висимые вклады, как показано на рисунке 4. Следует отметить, что при такой температуре вновь возникает целая система конкурирующих механизмов диффузии, включающих кольцевой механизм перемещения атомов, краудинный и механизм расщепления комплексов вакансий, создаваемых за счёт термоактивируемых коллективных смещений атомов. При введении деформации всестороннего растяжения 1,03% температура стабильности комплекса, состоящего из одной вакансии в узле Au, двух вакансий в узлах Cu и внедренного атома Au, снижается до 10 К, по-видимому, при данном виде деформации подобный комплекс не должен существовать.

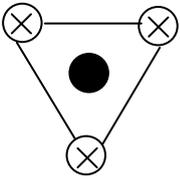
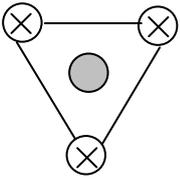
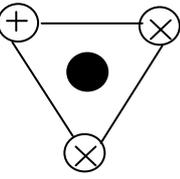
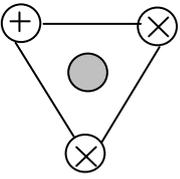
При деформации всестороннего сжатия комплексы сохраняются вплоть до температуры, превышающей $T_{пл.}$, при деформации всестороннего растяжения комплексы разрушаются при более низких температурах. В таблице 2 приведена температура распада комплексов.



- а) начальная конфигурация расчетной ячейки; 1 — комплекс, состоящий из одной вакансии в узле Au, двух вакансий в узлах Cu и внедренного атома Au; X — положения, соответствующие вакансиям;
- б) конечная конфигурация расчетной ячейки; 2 — две одиночные вакансии;
- в) картина траектории атомных перемещений после разогрева

Рисунок 4. Фрагмент расчетной ячейки при 1500 К

Температура распада комплексов

| Конфигурации комплексов | Параметр решётки, нм | Относительное изменение параметра решётки $\Delta a/a$, % | Температура распада комплекса, К | Доля разупорядоченной фазы, % |
|---|----------------------|--|---|-------------------------------|
|  | 0,375 | -2,6 | Комплекс сохраняется, вплоть до температуры, превышающей $T_{пл}$. | - |
| | 0,389 | 0 | 800 | 8,76 |
| | 0,401 | 1,03 | 100 | 5,76 |
|  | 0,375 | -2,6 | Комплекс сохраняется, вплоть до температуры, превышающей $T_{пл}$. | - |
| | 0,389 | 0 | 750 | 8,08 |
| | 0,401 | 1,03 | 100 | 5,63 |
|  | 0,375 | -2,6 | 1450 | 18,46 |
| | 0,389 | 0 | 900 | 9,27 |
| | 0,401 | 1,03 | 10 | 5,57 |
|  | 0,375 | -2,6 | Комплекс сохраняется, вплоть до температуры, превышающей $T_{пл}$. | - |
| | 0,389 | 0 | 900 | 8,64 |
| | 0,401 | 1,03 | 10 | 5,63 |

Примечание. \circ — атом Cu; \bullet — атом Au; \otimes — вакансия в узле решётки Cu; \oplus — вакансия в узле решётки Au.

Как видно из таблицы 2, при $\Delta a/a = -2,6\%$ комплексы остаются стабильными, при $\Delta a/a = 0\%$ температура распада комплексов находится в интервале температур 750–900 К, при $\Delta a/a = 1,03\%$ комплексы распадаются при более низких температурах 10 и 100К. По-видимому, это связано с наличием свободного объёма в расчётной ячейке. При деформации всестороннего сжатия происходит уменьшение свободного объёма в кристалле, в результате чего уменьшается подвижность атомов, и комплексы остаются стабильными.

Таким образом, из полученных результатов видно, что комплексы из трёх близкорасположенных вакансий и межузельного атома в сплаве Cu_3Au вносят вклад в термоактивируемый диффузионный процесс в интервалах температур их существования от 10 до 900К. В температурных интервалах стабильности данный комплекс, по сравнению с другими точечными дефектами, такими как вакансия или точечный дефект замещения, вносит наибольший вклад в процесс разупорядочения сплава Cu_3Au , вследствие его высокой подвижности. Для их образования необходимо наличие пар близкорасположенных вакансий, в интервале соседства от первого до пятого. Причём температура их образования растёт с увеличением расстояния между парами вакансий. Очевидно, что при этом уменьшаются температурные интервалы существования таких комплексов.

Список литературы

- 1 Ермаков С.С. Физика металлов и дефекты кристаллического строения. — Л.: Изд. Ленингр. ун-та, 1989. — 280 с.
- 2 Структурно-фазовые состояния и свойства металлических систем / Под общ. ред. А.И.Потекаева. — Томск: Изд. НТЛ, 2004. — 356 с.
- 3 Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. I. Дефекты решётки: Учебник для вузов. — М.: МИСИС, 1999. — 384 с.
- 4 Дудник Е.А., Дудник В.Г., Дёмина И.А., Скаков М.К., Старостенков М.Д. Исследование стадий разупорядочения в двумерном кристалле сверхструктуры $L1_2$ в зависимости от концентрации вакансий. Сравнительный анализ сплавов Cu_3Au и Ni_3Al // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — Барнаул. — 2004. — № 1. — С. 183–188.
- 5 Поletaев Г.М. Моделирование методом молекулярной динамики структурно-энергетических превращений в двумерных металлах и сплавах (MD2). Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2008610486 от 25.01.2008 г.
- 6 Старостенков М.Д., Дудник Е.А. Классификация точечных дефектов и их комплексов в случае двумерной гексагональной кристаллической решетки. Ч. I. Статистическая модель структуры и энергии образования точечных дефектов и их комплексов // Препринт. — Барнаул: Изд. АлГТУ, 2002. — 40 с.

И.А.Дёмина, Г.В.Попова, М.Д.Старостенков

Cu_3Au құймасын реттеу үрдісіне нүктелік ақаулар кешенінің әсері

Мақала молекулярлық динамика әдісімен Cu_3Au құймасын реттеу үрдісіне нүктелік ақаулар кешені үлесін, сонымен қатар олардың арасындағы ара қашықтығына, олардың тіршілігінің шекті температурасына және жан-жақты тығыздау қысымының әсері мен олардың төзімділігінің температуралық аймақтардың тартылыстарына созылуына байланысты, екі вакансиядан тұратын кешендер түзілуінің сатыларын оқып-үйренуді зерттеуге арналған. Кешендердің түзілуінің температуралық аралықтары және олардың тіршілігі табылған. Кешендер температурасы олардың құрамына байланысты екендігі көрсетілген.

I.A.Dyomina, G.V.Popova, M.D.Starostenkov

Effect of complexes of point defects in the process of disordering of the alloy Cu_3Au

The present work is devoted to the study of molecular dynamics contribution complexes of point defects in the process of disordering of the alloy Cu_3Au , as well as the study of the stages of formation of complexes consisting of two positions depending on the distance between them, the temperature limit of their existence and effect of pressure hydrostatic compression and tension on the temperature of their sustainability. Detected temperature ranges of formation of the complexes and their existence. It is shown that the temperature of decomposition of complexes depends on their composition.

References

- 1 Ermakov S.S. *Fizika metals and defects in the crystal structure*, Leningrad: Publ. Leningrad State University, 1989, 280 p.
- 2 *Structural and phase states and properties of metallic systems* / Ed. A.I.Potekaeva, Tomsk: Publ. NTL, 2004, 356 p.
- 3 Shtremel M.A. *Durability of alloys*. A part I. Defects of a lattice: the Textbook for high schools, Moscow: MISIS, 1999, p. 384.
- 4 Dudnic E.A., Dudnic V.G., Dyomina I.A., Skakov M.K., Starostenkov M.D. *The research stages of disorder in the two-dimensional crystal superstructure $L1_2$ depending on the concentration of vacancies*. Comparative analysis of the alloy Cu_3Au and Ni_3Al // The fundamental problems of modern materials, Barnaul, 2004, No. 1, p. 183–188.
- 5 Poletaev G.M. *Molecular dynamics simulations of structural and energy transformations in two-dimensional metals and alloys (MD2)*. Certificate of state registration of the computer number 2008610486 from 25.01.2008.
- 6 Starostenkov M.D., Dudnic E.A. *Classification of point defects and their complexes in the case of a two-dimensional hexagonal lattice*. Part I. The statistical model of the structure and the energy of formation of point defects and their complexes // Preprint. Barnaul: AIGTU Publ., 2002, 40 p.

К.Т.Ермаганбетов¹, Л.В.Чиркова¹, Б.К.Касенов², Ж.И.Сагинтаева², Ш.Б.Касенова²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда (E-mail: kasenov1946@mail.ru)

Гигантское магнетосопротивление — триумф фундаментальной науки

В статье представлен краткий обзор работ, посвященных эффекту гигантского магнетосопротивления, за открытие которого европейским физикам А.Ферту и П.А.Грюнбергу присуждена Нобелевская премия 2007 года. Изложены физические механизмы и условия, приводящие к возникновению явления гигантского магнетосопротивления. Классическое магнетосопротивление обусловлено распределением носителей заряда по энергиям согласно закону Максвелла-Больцмана. Гигантское магнетосопротивление связано с сильным взаимодействием электронной и спиновой подсистем с кристаллической решеткой. Сфера применения эффекта гигантского магнетосопротивления — датчики магнитного поля, используемые для считывания информации в жестких дисках, биосенсорах и т.д.

Ключевые слова: магнетосопротивление, проводимость, электросопротивление, тепловые колебания атомов, спин, магнетизм.

Природа возникновения обычного электрического сопротивления

Электроны проводимости — это валентные электроны атомов, образующих кристалл, они находятся в непрерывном хаотическом движении. Электроны проводимости движутся даже при абсолютном нуле. Неустранимое движение электронов проводимости связано с принципом Паули — важнейшим квантовым законом, запрещающим двум или более электронам занимать одинаковое квантовое состояние. Это означает, что электроны не могут иметь слишком близкие значения энергии, а значит, они не могут остановиться. В результате электроны в металле могут обладать любыми значениями энергии — от нуля до некоторой величины, которую называют энергией Ферми.

Если к кристаллу приложить внешнее напряжение, то на быстрое беспорядочное движение электронов будет накладываться медленное смещение под действием внешних электрических сил. Этот медленный дрейф электронов и есть электрический ток.

Таким образом, электроны в кристалле, участвуя в направленном движении под действием внешнего электрического поля, создают электрический ток. Если идеальность периодического поля кристаллической решетки не нарушена, то электроны проводимости не будут испытывать сопротивления при направленном движении. К нарушению идеальности периодического поля кристаллической решетки в основном приводят тепловые колебания атомов, образующих кристалл, и примесей. Примеси бывают внедренными и замещенными.

В соответствие тепловым колебаниям атомов кристаллической решетки ставят квазичастицы, называемые фононами. При направленном переносе заряда электроны проводимости могут рассеиваться как фононами, так и примесными атомами. Каждый электрон проводимости на длине свободного пробега, определяемой столкновениями с фононами и примесными атомами, в среднем увеличивает свою энергию за счет энергии внешнего источника на определенную величину δE . При столкновениях эта накопленная энергия передается окружающей среде — кристаллу, т.е. происходит преобразование энергии источника электрической энергии в тепловую. Для характеристики этого процесса вводят понятие активного сопротивления.

Здесь нужно отметить следующее: в переносе заряда могут участвовать далеко не все электроны, а только их небольшая часть — лишь те, которые обладают энергией, близкой к максимальной (то есть к энергии Ферми E_F). Если таких электронов много, то ток течет большой, а значит, сопротивление маленькое. Если таких электронов мало, то величина тока незначительна и материал имеет большое сопротивление.

Природа возникновения обычного магнетосопротивления

Если проводник с током поместить во внешнее магнитное поле, то оно может слегка изменить величину электрического тока — так, словно под действием магнитного поля изменилось электрическое сопротивление материала. Этот эффект носит название эффекта магнетосопротивления.

Обычно классическое магнетосопротивление возникает из-за распределения носителей заряда по скоростям в соответствии с законом Максвелла-Больцмана. Поскольку распределение Максвелла-Больцмана не симметрично относительно некоторой средней скорости, то имеются электроны, скорость которых превышает среднюю скорость — так называемые «горячие» электроны, и электроны, движущиеся со скоростями меньшими, чем средняя скорость — их называют «холодными» электронами. В общем случае концентрации «горячих» и «холодных» электронов различны.

Холловское поле, существующее в проводнике с током, помещенном во внешнее магнитное поле, компенсирует силу Лоренца, соответствующую средней скорости поступательного движения электронов. При этом сила Лоренца, действующая на «горячие» электроны, будет превышать силы Холловского поля, а сила, действующая на «холодные» электроны, будет меньше сил этого поля. В результате в проводнике возникает поперечный микропоток носителей заряда (электронов). Вторичное воздействие магнитного поля на этот микропоток приводит либо к уменьшению, либо к увеличению первичного тока. Так возникает магнетосопротивление. Эффект магнетосопротивления был открыт давно, еще 150 лет назад, когда люди еще толком не знали, откуда вообще берется электрическое сопротивление.

Сама связь электрического тока и магнитного поля совершенно естественна и никогда не удивляет. Ключевое слово в открытии, отмеченном Нобелевской премией 2007 года, — это слово «гигантский». Дело в том, что за более чем вековую историю изучения электромагнитных явлений в самых разнообразных веществах измеренные значения величины магнетосопротивления не превышали нескольких процентов — в обычных материалах большому магнетосопротивлению просто неоткуда взяться. Лишь после того, как ученые научились создавать принципиально новые материалы, до которых природа не додумалась сама, стало ясно, что в них могут таиться физические явления, казавшиеся ранее невозможными.

Открытие Грюнбергом и Фертом гигантского магнетосопротивления в новых слоистых структурах стало одним из ярчайших примеров того, что человек превзошел изобретательность природы.

Спин и магнетизм

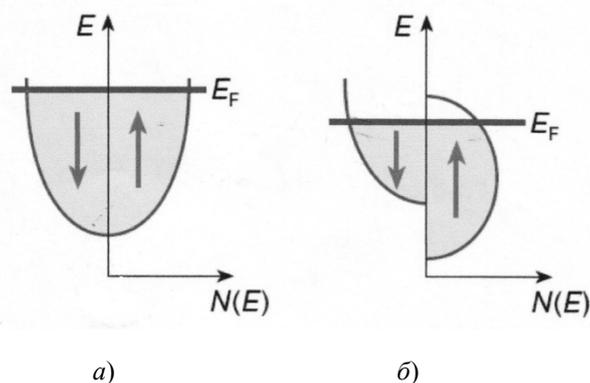
У электрона, кроме заряда, имеется еще одна характеристика (и тоже квантовая) — спин. Как и многие квантовые характеристики, спин бывает не любой, а строго определенный. Если выбрать какое-то условное направление в пространстве, то у электрона спин может быть ориентирован либо по этому направлению, либо против него — «вверх» или «вниз».

В большинстве материалов, используемых в электротехнике и электронике, ориентация спина никак не сказывается на электрическом токе — поэтому в электротехнике, например, о спине вообще не упоминают. Но в явлении гигантского магнетосопротивления именно спин играет ключевую роль. Само открытие этого явления, собственно, стало моментом рождения новой области электроники — **спинтроники**, в которой спин электрона такая же важная характеристика, как его заряд.

Отличительной особенностью спина является его связь с магнитным полем. Спин не только заставляет частицу реагировать на внешнее магнитное поле, но сам порождает магнитное поле. В частности, магнетизм в ферромагнетиках как раз возникает из-за того, что спины всех ионов железа выстраиваются в одном направлении.

Рассмотрим поведение электронов проводимости в ферромагнетике.

Магнитное поле внутри металла влияет на электроны, и это влияние выражается различным образом для электронов, спины которых ориентированы по полю и против поля (рис. 1). Эти два типа электронов испытывают со стороны металла разное сопротивление: те, что ориентированы вдоль поля, двигаются более свободно, чем электроны, спины которых ориентированы против поля. Это явление специфично для ферромагнетиков, например для намагниченного куска железа. Отметим, что, например, в медной проволоке такого разделения электронов проводимости нет. Возможность существования этого эффекта была доказана в 1968 году [1].



Без магнитного поля концентрации $N(E)$ электронов со спинами, направленными вверх и вниз, одинаковы (а). В присутствии магнитного поля (т.е. внутри ферромагнетика) энергии E электронов со спинами вдоль и против поля сдвигаются (б). В результате концентрация электронов вблизи энергии Ферми (E_F) будет различной

Рисунок 1. Концентрация 3d-электронов проводимости в зависимости от энергии [2].

Таким образом, «внутренний мир» ферромагнетика оказывается очень богатым, но пока не видно способа им воспользоваться для управления сопротивлением образца. Ведь если металл ферромагнитный, то он таким остается и при воздействии внешних полей, у него может измениться направление намагниченности. Вот здесь и пришли на помощь новые искусственные материалы, не существующие в природе, — сверхрешетки. Оказалось, что именно в них можно управлять не просто величиной намагниченности, но и характером магнитной упорядоченности, а через него — электрическим сопротивлением.

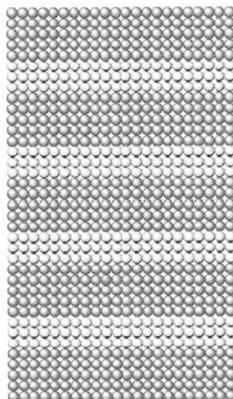


Рисунок 2. Сверхрешетка — это чередующиеся слои толщиной в несколько атомов различных материалов с похожей кристаллической структурой (изображение из брошюры Нобелевского комитета, описывающей научную сторону эффекта гигантского магнетосопротивления)

Сверхрешетка — это слоеный кристалл, состоящий из чередующихся слоев то одного, то другого материала толщиной в несколько атомов (рис. 2). Сверхрешетку выращивают в глубоком вакууме, напыляя на подложке слой за слоем нужное вещество. Оба типа вещества, а также сама подложка должны обладать схожей кристаллической решеткой — иначе слои перекоррежит, а это самым негативным образом скажется на протекании через нее электрического тока. Также надо следить, чтобы атомарные слои напылялись ровно, чтобы не было бугорков и впадин и чтобы слои разных веществ ровно накрывали друг друга, не перемешиваясь. Наконец надо контролировать магнитные свойства вырастающих слоев. Для этого использовался интересный физический эффект — рассеяние света спиновыми волнами.

Как только научились выращивать разные слои, ученые начали экспериментировать с разными комбинациями материалов, в том числе и с чередующимися слоями ферромагнетика и немагнитного металла. В ходе этих исследований выяснилось, что если правильно подобрать толщину немагнитных слоев, то магнитные слои приобретут «противоестественную» для ферромагнетика тенденцию чере-

довать ориентацию намагниченности (рис. 3, а). Это явление экспериментально удалось доказать П.Грюнбергу (второму нобелевскому лауреату — 2007) в 1986 году для слойки железа-хрома [3].

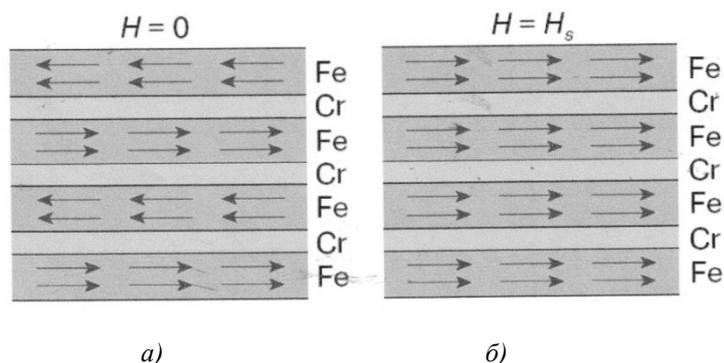


Рисунок 3 [2]. Если слои ферромагнетика (железа — Fe) чередуются с тонкими слоями немагнитного металла (хрома — Cr) определенной толщины, то в слоях ферромагнетика будут чередоваться направления намагниченности (а). Но если эту структуру поместить в достаточно сильное магнитное поле, то намагниченность всех слоев развернется в одну сторону (б)

Магнитное поле способно перемагнитить «неправильно» ориентированный ферромагнетик. Поэтому если такую слойку поместить в достаточно сильное магнитное поле, то под действием векторы намагниченности всех слоев железа развернутся в одном направлении, как показано на рисунке 3, б. Если поле убрать, то прежнее чередование слоев вновь восстановится. Таким образом, у экспериментаторов появилось возможность управлять типом магнитной упорядоченности.

Природа гигантского магнетосопротивления (ГМС)

Эффект магнетосопротивления — это относительное изменение электрического сопротивления под действием магнитного поля:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(H)} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(H)} \quad (1)$$

Здесь $\rho(0)$ — электрическое сопротивление в отсутствии магнитного поля; $\rho(H)$ — сопротивление при наличии магнитного поля (H).

Природа возникновения магнетосопротивления в классических ферромагнетиках (Fe, Co, Ni и их сплавах) исследованы в работах Н.С.Акулова, С.В.Вонсовского, К.П.Белова и их учеников. Величина магнетосопротивления при параллельной ориентации магнитного поля и тока (продольный гальваномагнитный эффект) составляет при комнатной температуре в поле напряженностью $H = 10$ кЭ в ферромагнитных железе и никеле соответственно $\sim 0,07\%$ и $\sim 1,5\%$.

При исследовании магнетосопротивления в слоистых ферро- и антиферромагнетиках (редкоземельные металлы, сплавы железа – родий, соединение SmMn_2Ge_2 и др.) обнаружено сильное изменение электрического сопротивления магнетиков при индуцировании внешним магнитным полем фазовых переходов антиферромагнетизм-ферромагнетизм. Это явление вызвало интерес ученых к исследованию магнетосопротивлений в искусственно созданных магнитных структурах, где длина свободного пробега носителей заряда соизмерима с периодом структуры. С этой целью было исследовано магнетосопротивление в массивных ферромагнетиках, где характерная длина магнитных неоднородностей значительно превосходило длину свободного пробега электронов.

Спин — поляризованное рассеяние носителей заряда в металлических ферромагнетиках. В идеальном периодическом потенциальном поле кристаллической решетки электроны движутся без сопротивления. Однако идеальность кристаллической решетки может нарушаться из-за присутствия самих электронов, колебаний атомов кристаллической решетки, наличия в кристалле чужеродных атомов и дислокаций и т.д. При переносе заряда электроны взаимодействуют между собой (электрон-электронное рассеяние, приводит к сопротивлению ρ_0); с тепловыми колебаниями атомов (приводит к сопротивлению — $\rho_\phi(T)$), с примесными атомами и другими дефектами кристаллической решетки (приводит к сопротивлению — $\rho_s(T)$).

В ферромагнетиках, антиферромагнетиках существенный вклад в электрическое сопротивление вносит рассеяние электронов на магнитных структурах $\rho_M(T)$.

Для многих металлических магнетиков общее сопротивление определяется суммированием этих сопротивлений:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\Sigma}(T) + \rho_{\phi}(T) + \rho_M(T). \quad (2)$$

Магнитная доля ρ_M сопротивления в некоторых магнитных материалах может превышать сумму вкладов всех остальных составляющих.

Рассеяние электронов на магнитных структурах пропорционально среднему значению квадрата спина магнитного атома, рассеивающего носителей заряда. Это рассеяние максимально в парамагнитном состоянии, где магнитные моменты атомов ориентированы хаотически.

В случае редкоземельных ферро-антиферромагнитных металлов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) рассеяние электронов проводимости, которыми являются валентные электроны (5f и 6s-типов), происходит на локализованных 4f-электронах, являющихся носителями магнитного момента ионов редких земель, образующих кристаллическую решетку. Такое рассеяние происходит за счет s-f-обменного взаимодействия электронов проводимости и 4f-электронов.

В 3d-ферромагнитных материалах (Fe, Co, Ni), кроме 4s-электронов, в переносе заряда принимают участие также и магнитные 3d-электроны. Магнитный момент этих металлов отражает разбаланс между числом 3d-электронов со спинами, направленными «вверх» (по направлению результирующей намагниченности) N_+ , и числом 3d-электронов со спином «вниз» N_- (рис. 1). Носителями заряда являются электроны на уровне Ферми E_F — на потолке заполненной зоны.

В нормальном металле, например меди, $N_+ = N_-$, намагниченность равна нулю и электроны проводимости не поляризованы.

В 3d-ферромагнитных металлах (Fe, Co, Ni) происходит «перетекание» 3d-электронов из одной зоны в другую, чтобы скомпенсировать возрастание кинетической энергии электронов при возникновении обменного взаимодействия между ними.

Из рисунка 1 видно, что в результате обменного расщепления (из-за влияния магнитного поля) 3d-зон в 3d-металлах зоны электронов со спином «вверх» и «вниз» заполнены неодинаково и обладают разной плотностью состояний $N(E)$ и на уровне Ферми E_F .

Намагниченность I определяется произведением магнитного момента электрона μ_B на разность числа электронов в 3d-зонах ($N_+ - N_-$):

$$I = \mu_B (N_+ - N_-). \quad (3)$$

Отметим, что поляризованные 3d-электроны (во всяком случае их значительная часть) принимают участие в процессах переноса заряда наряду с валентными электронами (s- и p-типа).

Для того чтобы оценить вклад в перенос заряда спин-поляризованных электронов надо определить, на каких расстояниях при своем движении электроны проводимости сохраняют ориентацию своего спина.

Характерная длина этого расстояния l_s пропорциональна произведению средней скорости электрона на время спиновой релаксации τ_s , в течение которого сохраняется направление спина движущегося электрона проводимости. Экспериментально определено, что во многих ферромагнетиках величина l_s превышает 1-10 нм.

Экспериментальное обнаружение гигантского магнетосопротивления

Ферт и Грюнберг [1, 3–5] изучали эффекты, связанные с электрическим сопротивлением структур, включающих в себя ферромагнитные и неферромагнитные материалы. Например, Ферт исследовал проводимость многослойных пленок, Грюнберг в 1986 году открыл обменное взаимодействие антиферромагнитного характера в пленках Fe/Cr [4]. В указанной работе было заявлено об открытии эффекта гигантского магнетосопротивления, исследовалось магнетосопротивление $(001)\text{Fe}/(001)\text{Cr}$ сверхрешеток.

В работе Ферта с сотрудниками [1] на объемно-центрированную кубическую решетку $(001)\text{AsGa}$ в высоком вакууме наносились слои железа и хрома при температуре подложки около 20°C . При толщине слоёв железа 3 нм и варьировании толщины немагнитного слоя из хрома в сверхрешётке ослаблялись антиферромагнитная связь между слоями железа и поле размагничивания. Последнее также уменьшалось при увеличении температуры от 4,2 К до комнатной. Изменение толщины немагнитной прослойки приводило к существенному уменьшению остаточной намагниченности в петле

гистерезиса. Была обнаружена сильная зависимость сопротивления образца (изменение до 50 %) от величины внешнего магнитного поля при температуре 4,2 К. Этот эффект был назван гигантским магнетосопротивлением (ГМС) [1].

Авторы открытия высказали предположение, что в основе эффекта лежит так называемое спин-зависимое рассеяние электронов в сверхрешетке (зависимость сопротивления слоев от взаимной ориентации их намагниченностей и направления спинов электронов) [1]. Теоретическое описание ГМС для различных направлений тока было проведено позже. Так, Р.Кэмли в 1989 году [6] было исследовано направление тока вдоль слоев (так называемая **СIP**-геометрия — ток в плоскости) в классическом приближении, в квантовом — П.Леви в 1990 году [7]. Теория ГМС для тока, направленного перпендикулярно слоям (**СPP**-геометрия — ток перпендикулярен плоскости), получившая название теории Валета-Ферта, опубликована в 1993 году [8].

Спин-зависимое рассеяние

Электрическое сопротивление образца зависит от многих факторов, среди которых в магнитоупорядоченных материалах существенную роль играет рассеяние электронов на магнитной подрешетке кристалла, то есть совокупности кристаллографически эквивалентных атомов с ненулевым атомным магнитным моментом, образующих кристаллическую решетку. Рассеяние зависит от ориентации спина электрона по отношению к магнитным моментам атомов.

Для таких хороших проводников, как золото или медь, уровень Ферми находится внутри гибридной **sp** зоны, а **d** зона полностью заполнена.

В ферромагнетиках наблюдается иная ситуация. В них зависимость взаимодействия электрона с атомами от направления их спинов связана с заполнением зоны, отвечающей за магнитные свойства (**3d** для таких ферромагнитных металлов, как железо, кобальт, никель). **d** зона ферромагнетиков является расщепленной, так как она содержит различное количество электронов со спинами, направленными «вверх» и «вниз». Это является причиной различия в плотности электронных состояний на уровне Ферми для спинов, направленных в противоположные стороны.

Говорят о неосновном направлении спинов электронов для той части **d** зоны, которая заполнена меньше (например, где спины направлены вниз), и основном — для второй её части, которая оказывается заполненной неполностью (спины направлены вверх).

Уровень Ферми для основного направления спина находится внутри **sp** зоны и их движение в ферромагнетике подобно движению электронов в немагнитном материале.

Для неосновного направления спинов электронов **sp** и **d** зоны оказываются гибридными, а уровень Ферми лежит внутри **d** зоны.

Гибридная **sp** зона ферромагнетиков характеризуется высокой плотностью состояний, что проявляется как уменьшение длины свободного пробега λ электронов с неосновным направлением спинов по сравнению с основным.

В никеле, легированном кобальтом, отношение $\lambda_{\uparrow}/\lambda_{\downarrow}$ (для электронов с противоположными направлениями спинов) может увеличиваться до 20, а при легировании хромом — понижаться до 0,3 [9].

Согласно теории Друде, проводимость пропорциональна длине свободного пробега, поэтому знание величины $\lambda_{\uparrow}/\lambda_{\downarrow}$ позволяет оценить соотношение проводимостей для этих двух групп носителей заряда.

Типичные значения длины свободного пробега электронов в тонких металлических плёнках лежат в интервале от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров.

Электрон «помнит» направление спина на так называемой длине спиновой релаксации (еще называемой длиной спиновой диффузии), которая может значительно превосходить длину свободного пробега. Длина спиновой релаксации определяет спин-поляризованный транспорт электронов.

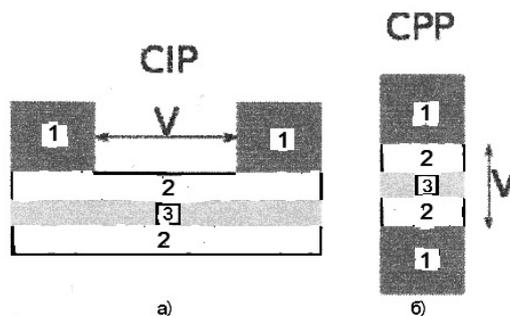
Спин-поляризованное рассеяние в ферромагнетиках происходит при переходах электронов проводимости между нерасщепленной **4s** и расщепленной **3d** зонами [2].

Существуют материалы, для которых более слабым является взаимодействие между атомами и электронами, чьи спины и магнитные моменты антипараллельны. Комбинацией обоих типов материалов можно получить так называемый инверсный эффект ГМС [10]. Поэтому в случаях, когда конкретный механизм взаимодействия не принципиален, для сохранения общности подхода говорят о проводимости для электронов с основными и неосновными направлениями спина, которым соответствуют большая и меньшая плотность состояний. Определение соотношения между проводимостями

или удельными сопротивлениями для этих двух групп электронов является достаточным для построения феноменологической теории [11].

CIP и CPP-геометрии подключения

Магнитную сверхрешетку можно включить в электрическую цепь двумя способами (рис. 4). При так называемой **CIP**-геометрии (рис. 4, а) электрический ток распространяется вдоль слоёв сверхрешётки, а электроды расположены вдоль одной стороны всей структуры. При **CPP**-геометрии (рис. 4, б) ток распространяется перпендикулярно слоям сверхрешётки, а электроды расположены по разные стороны [10]. **CPP**-геометрия характеризуется большими величинами ГМС (более чем два раза по сравнению с **CIP**), но и представляет большие сложности для технологической реализации.

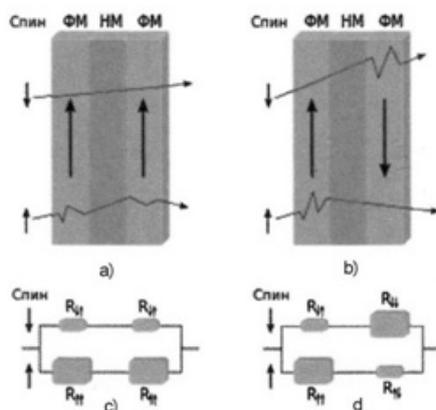


I — проводники, по которым подается ток на сенсор; 2 и 3 — соответственно ферромагнитные и немагнитные слои в сенсоре; *V* — внешняя разность потенциалов

Рисунок 4. Схемы размещения спиновых клапанов в геометрии **CIP** (а) и **CPP** (б) в считывающей головке

Прохождение тока через магнитную сверхрешетку. Характеристики магнитной упорядоченности различны в сверхрешетках с ферромагнитным (ФСР) и антиферромагнитным (АСР) взаимодействиями между слоями. В первом направлении намагниченности в различных ферромагнитных слоях в отсутствие магнитного поля одинаковы, во втором противоположные направления чередуются.

Распространяясь через ФСР, электроны с антипараллельным направлением спина по отношению к намагниченности решетки практически не будут рассеиваться, а электроны со спином, сонаправленным с намагниченностью слоёв, будут испытывать рассеяние. При АСР рассеиваться будут электроны с любым направлением спинов: акты рассеяния для каждого отдельно выбранного электрона будут иметь место при прохождении слоя с намагниченностью, сонаправленной его спину. Так как величина сопротивления образца возрастает с ростом количества актов рассеяния, сопротивление АСР будет выше, чем ФСР [2, 10].



ФМ — ферромагнитный слой (стрелками указано направление намагниченности); **НМ** — немагнитный слой. Электроны с направлениями спинов вверх по-разному рассеиваются при прохождении клапана, вследствие чего меняется степень их рассеяния и эквивалентная схема сопротивления клапана

Рисунок 5. Спиновый клапан на эффекте ГМС (ФСР и АСР структуры)

Для создания устройств на основе эффекта ГМС необходимо иметь возможность динамически переключать состояние решетки между состояниями с параллельной и антипараллельной намагниченностью слоёв.

В первом приближении плотность энергии взаимодействия w двух ферромагнитных слоёв, разделенных немагнитной прослойкой, пропорциональна скалярному произведению их намагниченностей:

$$w = -J(M_1 \cdot M_2). \quad (4)$$

Зависимость коэффициента J от толщины немагнитной прослойки d_s описывается осциллирующей функцией. Поэтому J может менять и величину, и знак. Если подобрать d_s таким образом, что основным будет антипараллельное состояние, то переключение сверхрешетки из антипараллельного состояния (высокое сопротивление) в параллельное (низкое сопротивление) будет происходить под воздействием внешнего поля.

Полное сопротивление структуры можно представить в виде

$$R = R_0 + \Delta R \sin^2(\theta/2), \quad (5)$$

где R_0 — сопротивление ФСП; ΔR — инкремент ГМС; $\theta \in [-\pi, \pi]$ — угол между намагниченностями соседних слоев.

Математическое описание ГМС

Для математического описания ГМС вводят два спиновых канала электропроводности, соответствующих проводимости электронов, для которых сопротивление максимально или минимально соответственно. Удельное сопротивление $\rho_{F\pm}$ каналов определяется выражением:

$$\rho_{F\pm} = 2 \rho_F / (1 \pm \beta), \quad (6)$$

где $\rho_{F\pm}$ — среднее удельное сопротивление ферромагнетика.

Резисторная модель для СІР и СРР

В условиях, когда рассеяние носителей заряда между ферромагнитным и немагнитным металлами мало, а направление спинов электронов сохраняется долго, удобно рассматривать модель, в которой сопротивление образца будет определяться сопротивлениями магнитных и немагнитных слоёв по отдельности.

Наличие двух каналов проводимости для электронов с различным направлением спина по отношению к намагниченности в слоях структуры означает, что эквивалентная схема ГМС структуры будет состоять из двух параллельно соединенных сопротивлений, соответствующих каждому из каналов (рис. 5с, d). С учетом этого для выражения ГМС получим:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho(H)} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{(\rho_{F+} - \rho_{F-})^2}{(2\rho_{F+} + \chi\rho_N)(2\rho_{F-} + \chi\rho_N)}, \quad (7)$$

где $\chi = b/a$ — отношение толщин немагнитных и магнитных металлов; ρ_N — удельное сопротивление немагнитного металла. Это выражение применимо для СІР и СРР структур. При выполнении условия $\chi\rho_N \ll \rho_{F\pm}$ выражение (7) можно переписать через коэффициент спиновой асимметрии β :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho(H)} = \frac{\beta^2}{1 - \beta^2}. \quad (8)$$

Прибор, чье сопротивление различно для электронов с различными направлениями спина, называют спиновым клапаном. Он открыт, когда намагниченности в его слоях ориентированы параллельно, и закрыт, если намагниченности в его слоях ориентированы антипараллельно.

Формула магнетосопротивления. Модель Валета-Ферта

В 1993 году Тьерри Валетом и Альбертом Фертом была опубликована модель гигантского магнетосопротивления для СРР геометрии, построенная на основе уравнения Больцмана [8].

Суть теории заключается в рассмотрении расщепления химического потенциала на две функции внутри магнитного слоя, соответствующие электронам со спинами, параллельными и антипараллельными намагниченности в слое.

Если считать, что толщина немагнитного материала достаточно мала, то во внешнем поле E_0 поправки к электрохимическому потенциалу $\Delta\mu$ и полю внутри образца ΔE имеют вид [8]

$$\Delta\mu = \frac{\beta}{1-\beta} eE_0 l_s e^{z/l_s}; \quad (9)$$

$$\Delta E = \frac{\beta^2}{1-\beta^2} eE_0 l_s e^{z/l_s}. \quad (10)$$

Здесь l_s — средняя длина спиновой релаксации, а координата z отсчитывается от границы между магнитным и немагнитным слоями ($z < 0$ соответствует ферромагнетик) [8]. Отсюда следует, что на границе ферромагнитного слоя будут накапливаться те электроны, для которых химический потенциал больше [12], что можно представить в виде потенциала спиновой аккумуляции V_{AS} , или так называемого интерфейсного сопротивления (присущего границе интерфейса ферромагнетик — немагнитный материал):

$$R_i = \frac{\beta(\mu_{\uparrow\downarrow} - \mu_{\uparrow\uparrow})}{2ej} = \frac{\beta^2 l_{sN} \rho_N}{1 + (1-\beta^2) l_{sN} \rho_N / (l_{sF} \rho_F)}, \quad (11)$$

где j — плотность тока в образце; l_{sN} и l_{sF} — длины спиновой релаксации в немагнитном и магнитном материалах соответственно.

Материалы и экспериментальные данные

Можно перечислить достаточно много комбинаций веществ, которые будут обладать эффектом ГМС. Часто используются, например, такие материалы, как FeCr [2]; $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, где величина эффекта достигает $\Delta\rho/\rho(H) = 40\%$ при комнатной температуре [11]; $\text{Co}_{95}\text{Fe}_5/\text{Cu}$ - $\Delta\rho/\rho(H) = 110\%$ при комнатной температуре [13].

Величина магнетосопротивления зависит от многих параметров: геометрия прибора (СІР и СРР), температура образца, толщина слоев немагнитных и магнитных металлов. В [14] обнаружено, например, что при температуре 4,2 К и фиксированной толщине слоя кобальта в 1,5 нм изменение толщины слоя меди d_{Cu} от 1 до 10 нм приводило к резкому уменьшению ГМС от 80 до 10 % в СІР-геометрии. В то же время в образце с СРР-геометрией максимальный эффект на уровне 125 % достигался при $d_{\text{Cu}} = 2,5$ нм. Увеличение d_{Cu} до 10 нм приводило к уменьшению ГМС до 60 %, зависимость ГМС от d_{Cu} носила осциллирующий характер. В работе [15] установлено, что в сверхрешетке из слоев кобальта и меди толщинами 1,2 и 1,1 нм соответственно при изменении температуры от близкой к абсолютному нулю до 300 К наблюдается уменьшение ГМС от 40 % до 20 % в СІР-геометрии и от 100 до 55 % в СРР-геометрии.

Типы ГМС

Антиферромагнитные сверхрешетки. Эффект ГМС в пленках впервые наблюдался Фертом и Грюнбергом при исследовании сверхрешеток, состоящих из ферромагнитных и немагнитных слоев. Толщина немагнитного слоя подбиралась такая, чтобы взаимодействие между слоями было антиферромагнитным, и, как результат, основным состоянием была антиферромагнитная ориентация намагниченностей в соседних магнитных слоях. Тогда при внешнем воздействии, например, магнитным полем, ориентация векторов намагниченности в различных слоях может быть изменена на параллельную. Это сопровождается существенным изменением электрического сопротивления структуры.

Взаимодействие магнитных слоев в таких структурах происходит с помощью так называемого антиферромагнитного спаривания. Его следствием является осциллирующая зависимость коэффициента ГМС от толщины немагнитной прослойки. В первых сенсорах магнитного поля, использующих антиферромагнитные сверхрешетки, поле насыщения было очень большим (до десятков тысяч эрстед) вследствие сильного антиферромагнитного взаимодействия между применяющимися в них пленками хрома и железа (кобальта), а также сильными полями анизотропии в них. Поэтому чувствительность подобных приборов была очень низкой. Позднее в них начали применять пермаллой (в магнитных слоях) и серебро (в немагнитных слоях), что снизило поле до десятков эрстед [16].

Наиболее удачной оказалась конфигурация спиновых клапанов, в которых эффект ГМС возникает вследствие обменного смещения. Клапаны состоят из сенсорного слоя, прослойки, «фиксированного» слоя и антиферромагнитно направленного «фиксированного» слоя. Последний служит для фиксации направления намагниченности в «фиксированном» слое. Все слои, кроме фиксирующего, достаточно тонки для обеспечения низкого сопротивления структуры. Под действием внешнего маг-

нитного поля изменяется направление намагниченности сенсорного слоя относительно «фиксированного» [16].

Многослойные структуры без связи (псевдоспиновые клапаны). Эффект ГМС может наблюдаться и в отсутствие антиферромагнитного спаривания слоями. В таком случае магнетосопротивление возникает из-за различия в коэрцитивных силах (например, у пермаллоя она меньше, а у кобальта имеет большее значение). В многослойных структурах типа пермаллой/медь/кобальт/медь внешнее магнитное поле приводит к переключению между различными направлениями намагниченности насыщения в слоях (параллельная в больших полях и антипараллельная в малых). Подобные системы характеризуются меньшим полем насыщения и большим ГМС, чем сверхрешетки с антиферромагнитной связью. Существование таких структур означает, что для наблюдения ГМС необходимым условием является не наличие связи между слоями, а некоторое распределение магнитного момента между слоями, которым можно управлять внешним полем.

ГМС в зернистых структурах. ГМС в зернистых сплавах (с размерами гранул до десятка нанометров) ферромагнитных и немагнитных металлов обнаружено в 1992 году [13] и объяснено спин-зависимым рассеянием носителей заряда на поверхности и в объеме гранул. Гранулы образуют ферромагнитные кластеры диаметром порядка 10 нм, окруженные немагнитным металлом, что может быть описано как эффективная пленочная сверхрешетка. Необходимым условием для материалов таких сплавов является плохая взаимная растворимость компонентов (например, кобальта и меди). Свойства подобных структур зависят от времени и температуры отжига, в них можно наблюдать отрицательное ГМС, которое растет при увеличении температуры

Список литературы

- 1 Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // Phys. Rev. Lett. — 1988. — Vol. 61. — P. 2472–2476.
- 2 Никитин С.А. Гигантское магнетосопротивление // Соросовский образовательный журнал. — 2004. — № 2. — С. 92–98.
- 3 Grunberg P., Schreiber R., Pang Y., Brodsky M.B., Sowers H. Layered Magnetic Structures Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers // Physical Review Letters 57 (19); 2442–2445. DOI: 10.1103/PhysRevLett. — 1986. — 57. 2442. — PMID 10033726.
- 4 Ферт А. Происхождение, развитие и перспективы. (Нобелевская лекция. Стокгольм, 8 декабря 2007 г.) // УФН. — 2008. — Т. 178. — № 12. — С. 1336–1348. — DOI: 10.3367/UFNr.0178.200812f/1336.
- 5 Грюнберг П.А. От спиновых волн к гигантскому магнетосопротивлению и далее. (Нобелевская лекция. Стокгольм, 8 декабря 2007 г.) // УФН. — 2007. — Т. 178. — № 12. — С. 1349–1358.
- 6 Camley R.E., Barnas J. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling // Phys. Rev. Lett. — 1989. — 63 (6): 664–667. DOI:10.1103/PhysRevLett.63.664.
- 7 Peter M. Levy, Shufeng Zhang, Albert Fert Phys. Rev. Lett. — 1990. — 65 (13): 1643–1646. DOI:10.1103/PhysRevLett.65.1646.
- 8 Valet T.A. Fert «Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers». Physical Review B. — 1993. — 48 (10): 7099–7113. DOI:10.1103/PhysRevB.48.7099.
- 9 Tsymbal E.Y., Pettifor D.G. Perspectives of Giant Magnetoresistance // Solid state physics / Ed. by Henry Ehrenreich, Frederick Seitz, David Turnbull, Frans Spaepen. — Academic Press, 2001. — Vol. 56. — P. 126–132. — (Solid state Physics: Advances in Research and Applications).
- 10 Inoue J., Tanaka T., Kontani T. Anomalous and spin Hall effects in magnetic granular films // Physical Review B. — 2009. — 80 (2): 020405(R). DOI:10.1103/PhysRevB.80.020405.
- 11 Claude Chappert, Albert Fert, Frederic Nguyen Van Dau. The emergence of spin electronics in data storage // Nature Materials. — 2007. — 6: 813–823. DOI: 10.1138/nmat2024.
- 12 Sohr J., Siegmann H.C. Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. — 2006. — P. 641.
- 13 Грановский А.Б., Ильин М., Жуков А., Жукова В., Гонзалес Х. Гигантское магнетосопротивление гранулированных микропроводов: спин-зависимое рассеяние в межгранульных промежутках // ФТТ. — 2011. — Т. 53. — № 2. — С. 299–301.
- 14 Buschow K.H.J. Concise encyclopedia of magnetic and superconducting materials. — 2nd. — Elsevier, 2005. — P. 248.
- 15 Bass J., Pratt W.P. Current – perpendicular (CPP) magnetoresistance in magnetic metallic multilayers. JMMM. — 1999. — 200: 274–289. DOI: 10.1166/S0304-8853(99)00316-9
- 16 Hari Singh Nalwa. Handbook of thin film materials: Nanomaterials and magnetic thin films // Academic Press. — 2002. — Vol. 5. — P. 518–519.

Қ.Т.Ермағанбетов, Л.В.Чиркова, Б.К.Қасенов, Ж.И.Сағынтаева, Ш.Б.Қасенова

Алып магниттік кедергі — іргелі ғылымның салтанаты

Мақалада А. Ферт пен П.А. Грюнбергке ашқандары үшін 2007 жылғы Нобель сыйлығы берілген, алып магниттік кедергі құбылысына қысқаша әдебиеттік шолу жасалған. Алып магниттік кедергі құбылысының физикалық табиғаты және пайда болуына қажетті шарттар баяндалған. Классикалық магниттік кедергі заряд тасушылардың энергия деңгейлері бойынша орналасу заңдылығы Максвелл-Больцман таралу заңдылығымен анықталатындығымен байланысты. Алып магниттік кедергі құбылысы электрондар және спиндер моменттері жүйелерінің кристалл торымен әсерлесу нәтижелерімен анықталды. Алып магниттік кедергі құбылысы қатты магнит жады дискісіндегі аппараттарды оқу үшін, тағы басқа жерлерде қолданылды.

К.Т. Yermaganbetov, L.V. Chirkova, B.K. Kasenov, Zh.I. Sagintayeva, Sh.B. Kasenova

Giant magnetoresistance — triumph of fundamental science

The paper presents a brief review of works devoted to the Giant resistance, the opening of which the European Soviet physicists A.Fert and R.A.Grunberg awarded the Nobel prize in 2007. Outlines the physical mechanisms and conditions, which lead to the emergence of the phenomenon of Giant magnetoresistance. Classical magnetoresistance is due to the distribution of charge carriers over energies according to the law of the Maxwell-Boltzmann constant. Giant magnetoresistance due to the strong interaction of the electron and spin subsystems with crystal re-brush. The scope of application of the effect of Giant magnetoresistance — magnetic field sensors used for reading data in your hard drives, Assembly etc.

References

- 1 Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices* // Phys. Rev. Lett. 1988, vol. 61, p. 2472–2476.
- 2 Nikitin S.A. *Giant magnetoresistance* // Soros educational journal, 2004, No. 2, p. 92–98.
- 3 Grunberg P., Schreiber R., Pang Y., Brodsky M.B., Sowers H. *Layered Magnetic Structures Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers* // Physical Review Letters, 1986, 57 (19); 2442–2445. DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.2442. PMID 10033726.
- 4 Firth A. *The Origins, development and prospects (Nobel lecture. Stockholm, December, 8, 2007)* UFN, 2008, vol. 178, No. 12, p. 1336–1348, DOI: 10.3367/UFNr.0178.200812f/1336.
- 5 Grunberg P.A. *Of spin waves to a Giant magnetoresistance and forth (Nobel lecture. Stockholm, December 8, 2007)* / UFN, 2007, vol. 178, No. 12, p. 1349–1358.
- 6 Camley R.E. and Barnas J. *Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling* // Phys. Rev. Lett, 1989, 63 (6): 664–667. DOI:10.1103/PhysRevLett.63.664.
- 7 Peter M. Levy, Shufeng Zhang, Albert Fert *Phys. Rev. Lett, 1990, 65 (13): 1643-1646. DOI:10.1103/PhysRevLett.65.1646.*
- 8 Valet, T., Fert, A. *Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers*. Physical Review B, 1993, 48 (10): 7099–7113. DOI:10.1103/PhysRev48.7099.
- 9 Tsymbal E.Y., Pettifor D.G. *Perspectives of Giant Magnetoresistance* // Solid state physics / Ed. by Henry Ehrenreich, Fredrick Seitz, David Turnbull, Frans Spaepen, Academic Press, 2001, vol. 56, p. 126–132 (Solid state Physics: Advances in Research and Applications).
- 10 Inoue J., Tanaka T., Kontani T. *Anomalous and spin Hall effects in magnetic granular films* // Physical Review B, 2009, 80 (2): 020405(R). DOI:10.1103/PhysRev80.020405.
- 11 Claude Chappert, Albert Fert, Frederic Nguyen Van Dau (2007). *The emergence of spin electronics in data storage* // Nature Materials 6: 813-823. DOI:10.1138/nmat2024.
- 12 Sohr J., Siegmann H.C. *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006, p. 641.
- 13 Granovsky A.B., Il'in M., Zhukov A., Zhukov V., Gonzalez X. *Giant magnetoresistance of granulated microwires: spin-best scattering in intergranular intervals* // FTT, 2011, vol. 53, No. 2, p. 299–301.
- 14 Buschow K.H.J. *Concise encyclopedia of magnetic and superconducting materials*, 2nd, Elsevier, 2005, p. 248.
- 15 Bass, J., Pratt, W.P. *Current – perpendicular (CPP) magnetoresistance in magnetic metallic multilayers* // JMMM, 1999, 200: 274–289. DOI: 10.16/S0304-8853(99)00316-9
- 16 Hari Singh Nalwa. *Handbook of thin film materials: Nanomaterials and magnetic thin films*, Academic Press, 2002, vol. 5, p. 518–519.

А.К.Зейниденов¹, Ж.Ж.Оспанова¹, А.Р.Тенчурина², Н.А.Савельева²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Карагандинский государственный технический университет (E-mail: niazibraev@mail.ru)

Фотолюминесценция нанопористого оксида алюминия, полученного жестким методом анодирования

Исследованы спектральные закономерности фотолюминесценции нанопористых оксидов алюминия, синтезированных при различных напряжениях в растворе щавелевой кислоты. Из полученного РЭМ изображения на верхней стороне наблюдаются поры одинакового диаметра 50 нм и с расстоянием между порами около 250 нм. Обнаружено, что для оксидов, сформированных на алюминии высокой чистоты, спектры фотолюминесценции содержат широкую полосу положения максимума и интенсивность которой в большей степени определяется величиной напряжения при анодировании. Аппроксимация спектров фотолюминесценции Гауссовыми кривыми показала наличие трех полос, обусловленных образованием F -центров в различных зарядовых состояниях. Наличие кинетических кривых с отличающимися временами жизни фотолюминесценции также, видимо, обусловлено образованием различных центров свечения при анодировании.

Ключевые слова: анодирование, нанопористый оксид алюминия, фотолюминесценция, вакансия кислорода.

Актуальность работы

В настоящее время нанопористый оксид алюминия (НОА) представляет материал, широко используемый в нанотехнологии в качестве шаблонов для получения новых функциональных наноматериалов [1–8]. Кроме того, вследствие своих уникальных оптических свойств НОА является перспективной платформой для разработки оптических наноприборов [9–13].

Самоупорядочение нанопористой структуры происходит в процессе длительного анодного окисления алюминия [9]. Матрица оксида алюминия (Al_2O_3) состоит из гексагонально-расположенных нанометровых пор, геометрические характеристики которых (диаметр пор, расстояние между порами, глубина пор) могут широко варьироваться путем изменения условия анодирования. Таким образом, можно получать материалы с разными размерами периодических расположенных нанопор. Для получения оксидных пленок наиболее часто используются электролиты на основе серной, щавелевой и ортофосфорной кислот [14].

Для получения НОА используются два способа синтеза оксидных пленок. Анодирование в мягких условиях (Mild Anodization), включающее две стадии, протекает при малых значениях напряжения ($U = 40$ В для щавелевой кислоты и $U = 25$ В для серной) и характеризуется малой скоростью роста (порядка 2 мкм/ч) [15]. Жесткие условия анодирования (Hard Anodization) требуют больших напряжений (до 180 В в щавелевой кислоте и до 80 В в серной), что увеличивает скорость роста до 50 мкм/ч и позволяет получать большие межпоровые расстояния для аналогичного электролита по сравнению с первым способом [16].

Известно, что структура НОА характеризуется фотолюминесценцией в голубой области спектра, свойства которой в значительной степени зависят от состава электролита, используемого при анодировании [17]. Несмотря на большое количество работ, посвященных фотолюминесценции оксида алюминия, ряд ее особенностей до сих пор не имеет объяснения.

В данной работе представлены результаты исследования фотолюминесцентных свойств пленок нанопористого оксида алюминия, полученных при жестком анодировании в растворе щавелевой кислоты.

Подготовка образцов и методика эксперимента

В качестве исходного материала для синтеза НОА были использованы алюминиевые пластины (степень чистоты составляет 99,99%) толщиной 0,5 мм и размерами 3,5×3,5 см. Для увеличения размера кристаллитов алюминия, снятия микронапряжений в образце и последующего достижения лучшей упорядоченности получаемых пор подложки алюминия отжигали в муфельной печи на атмосфере в течение 10 ч при $T = 500$ °С. Для удаления поверхностных дефектов алюминия проводилась электрохимическая полировка в импульсном режиме в растворе CrO_3 и H_3PO_4 . После этого их поверхность промывали в дистиллированной воде и высушивали на воздухе.

Синтез НОА проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока MPS-7081. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина, а рабочим электродом — отполированная алюминиевая пластина. Электролит был получен на основе воды двойной фильтрации и деионизации на водоочистителе «AquaMax 360 Basic». Удельное сопротивление воды составляло 18,2 МОм/см.

Спектры фотолюминесценции образцов измерялись при комнатной температуре на спектрофлуориметре CM-2203. Измерение кинетики затухания фотолюминесценции проводилось на установке время-коррелированного счета фотонов с пикосекундным возбуждением. Микроструктура пленок изучалась на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega.

Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности и поперечного скола образцов, полученная на растровом электронном микроскопе, показана на рисунке 1. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 7 кВ, рабочем расстоянии 7 мм, в высоком вакууме. Из полученного изображения на верхней стороне (рис. 1, а) наблюдаются поры одинакового диаметра 50 нм и с расстоянием между порами около 250 нм. На нижней стороне образца (рис. 1, б) показан барьерный слой с плотной гексагональной упаковкой пор. На поперечном сколе образца (рис. 1, в) видны параллельные прямые каналы, расположенные перпендикулярно поверхности.

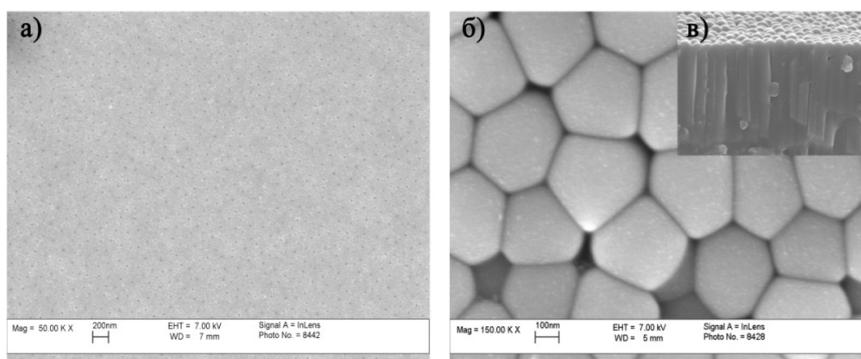


Рисунок 1. РЭМ изображения поверхности и поперечного скола нанопористого оксида алюминия, полученные в растворе щавелевой кислоты: а) верхняя сторона; б) нижняя сторона; в) поперечный скол без удаленного барьерного слоя

Для изучения влияния напряжения анодирования на фотолюминесценцию НОА была получена серия образцов одинаковой толщины (~ 50 мкм). Анодирование проводили в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжениях 90, 100, 110, 120, 130 и 140 В.

На рисунке 2 приведены спектры фотолюминесценции НОА, полученные при возбуждении на $\lambda = 305$ нм. Из рисунка видно, что спектры фотолюминесценции содержат широкую полосу в области 350–650 нм, что свидетельствует о наличии нескольких центров свечения.

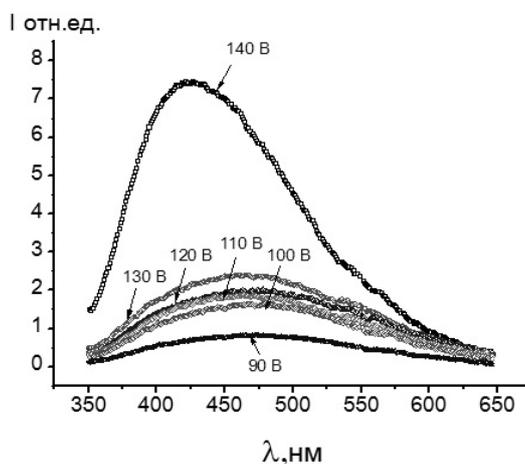


Рисунок 2. Спектры фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия при разных напряжениях анодирования

Характеристики спектров фотолюминесценции приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики спектров фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия

| Напряжение анодирования U, В | Интегральная интенсивность полосы | $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}}$, нм | Полуширина полосы, нм |
|------------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------|
| 140 | 1957,8 | 415,4 | 153,3 |
| 130 | 1275,5 | 448,4 | 249,6 |
| 120 | 1186,3 | 462,7 | 265,8 |
| 110 | 866,5 | 468,4 | 231,3 |
| 100 | 836,5 | 476,2 | 238,3 |
| 90 | 416,2 | 476 | 236,3 |

Полученные данные показывают, что при увеличении напряжения анодирования в интервале 90–140 В наблюдаются рост интенсивности фотолюминесценции и bathochromный сдвиг максимума. Данные таблицы совпадают с данными работ [1, 16], согласно которым при изготовлении НОА в щавелевой кислоте увеличение напряжения анодирования приводит к уменьшению карбоксилатных примесей, которые рассеивают возбуждающее излучение и люминесценцию от кислородных вакансий.

На рисунке 3 приведены аппроксимации полученных спектров кривыми Гаусса. Аппроксимация показала наличие трех различных полос. Согласно работе [18] такое поведение спектра фотолюминесценции НОА обусловлено образованием дополнительных центров свечения, связанных с F-центрами в различных зарядовых состояниях: F — вакансия кислорода с двумя электронами; F⁺ — вакансия кислорода с одним электроном и F²⁺ — вакансия кислорода без электрона.

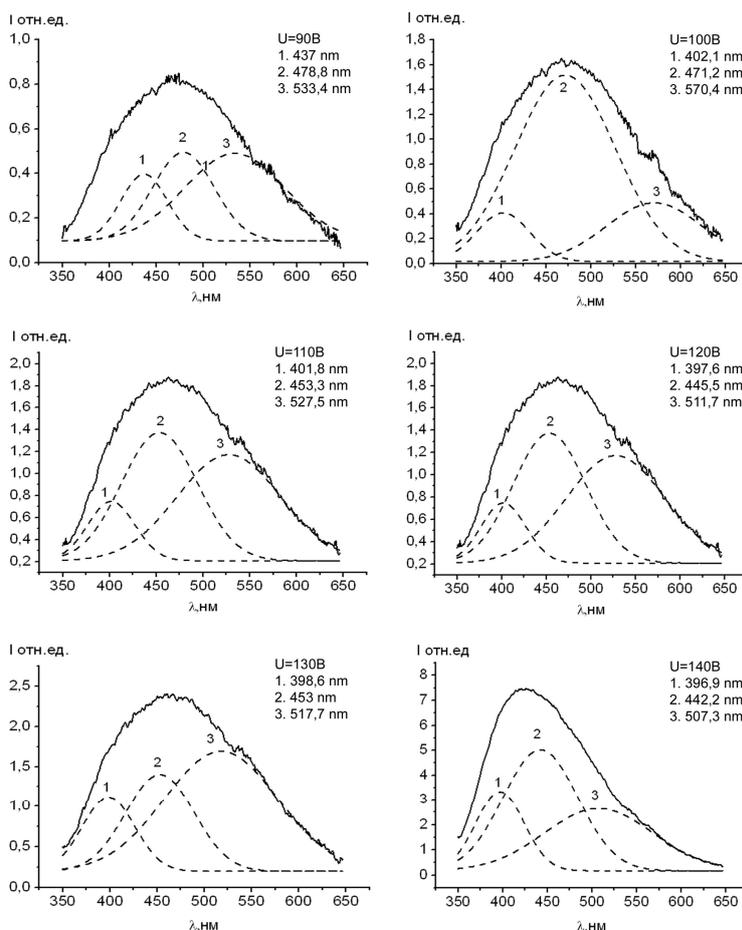
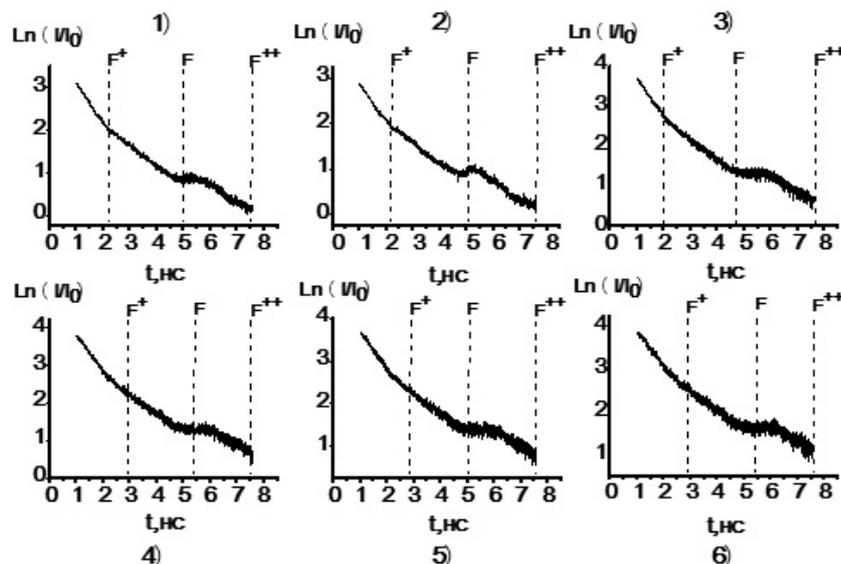


Рисунок 3. Спектры фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия (сплошные линии) при разных напряжениях анодирования и их аппроксимация Гауссовыми кривыми (прерывистые линии). Погрешность аппроксимации составляет 2–6 %

На рисунке 4 приведены кривые затухания интенсивности фотолюминесценции НОА. Логарифмические кривые носят нелинейный характер на всей временной области. В то же время полученные кривые с некоторым приближением можно описать тремя прямолинейными отрезками. Время жизни, полученное на разных участках, приведено в таблице 2. Наличие кинетических кривых с отличающимися временами жизни фотолюминесценции также, видимо, обусловлено образованием различных центров свечения при анодировании.



1 — 140 В; 2 — 130 В; 3 — 120 В; 4 — 110 В; 5 — 100 В; 6 — 90 В

Рисунок 4. Кинетики затухания флуоресценции нанопористого оксида алюминия

Т а б л и ц а 2

Параметры кинетики затухания фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия $\lambda_{\text{воз}} = 488 \text{ нм}$

| Напряжение анодирования U, В | Время жизни возбужденного состояния, $\tau_{\text{фл. нс.}}$ | | |
|---------------------------------|--|----------------------|----------------------|
| | $\tau_1 \text{ нс.}$ | $\tau_2 \text{ нс.}$ | $\tau_3 \text{ нс.}$ |
| 140 | 0,47 | 0,90 | 1,25 |
| 130 | 0,50 | 1,0 | 1,20 |
| 120 | 0,45 | 0,90 | 1,12 |
| 110 | 0,45 | 0,90 | 1,14 |
| 100 | 0,50 | 0,99 | 1,22 |
| 90 | 0,55 | 1,11 | 1,24 |

Ранее некоторыми авторами [8] была изучена фотолюминесценция НОА, полученная в различных электролитах. Было показано, что интенсивность фотолюминесценции пленок оксида алюминия, полученных в щавелевой кислоте, значительно выше, чем у образцов, анодированных в серной или фосфорной кислотах. Происхождение полос испускания НОА, полученных в щавелевой кислоте, объясняется двумя моделями. Полоса испускания связана с возникновением ионизованных кислородных вакансий (F^+ и F^{++} -центрами) в результате повышенного потребления OH^- в процессе анодирования и от примесей, встроенных в матрицу НОА [14, 19, 20].

Заключение

Таким образом, результаты изучения фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия, анодированного в щавелевой кислоте при разных напряжениях, демонстрируют рост интенсивности свечения вследствие уменьшения карбоксилатных примесей. Обработка спектров с использованием аппроксимации кривыми Гаусса дает три полосы свечения F -центров. Кривые кинетики затухания

фотолюминесценции носят нелинейный характер на всей временной области. В логарифмических координатах их можно описать комбинацией из трех прямолинейных отрезков с различными временами жизни, что указывает на образование дополнительных центров свечения при анодировании.

Список литературы

- 1 Wang Z., Brust M. Fabrication of nanostructure via self-assembly of nanowires within the AAO template // *Nanoscale Res Lett.* — 2007. — Vol. 2. — P. 34–39.
- 2 Santos A., Vojtkuvka L., Pallares J., Ferre-Borrull J., Marsal L. Cobalt and nickel nanopillars on aluminium substrates by direct current electrodeposition process // *Nanoscale Res Lett.* — 2009. — Vol. 4. — P. 1021–1028.
- 3 Liu S., Huang K. Straightforward fabrication of highly ordered TiO₂ nanowire arrays in AAM on aluminium substrate // *Sol Energ Mater Sol Cell.* — 2005. — Vol. 85. — P. 125–131.
- 4 Kim J., Park Y., Lee D., Lee H., Park J., Kim J., Cho K. Poly (3-hexylthiophene) nanorods with aligned chain orientation for organic photovoltaics // *Adv. Funct. Mater.* — 2010. Vol. 20. — P. 540–545.
- 5 Santos A., Formentín P., Pallarès J., Ferré-Borrull J., Marsal L.F. Fabrication and characterization of high-density arrays of p3HT nanopillars on ITO/glass substrates // *Sol Energ Mater Sol Cell.* — 2010. — Vol. 94. — P. 1247–1253.
- 6 Palacios R., Formentín P., Martínez-Ferrero E., Pallarès J., Marsal L. β -Phase morphology in ordered poly(9,9-dioctylfluorene) nanopillars by template wetting method // *Nanoscale Res Lett.* — 2011. — Vol. 6. — P. 35–39.
- 7 Palacios R., Formentín P., Martínez-Ferrero E., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L. F8BT nanopillars from porous anodic alumina // *Phys Status Solidi A.* — 2011. — Vol. 208. — P. 1422–1425.
- 8 Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. акад. Ю.Д.Третьякова. — М.: Физматлит, 2010. — 452 с.
- 9 Trivinho-Strixino F., Guerreiro H., Gomes C., Pereira E., Guimaraes F. Active waveguide effects from porous anodic alumina: An optical sensor proposition // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — 97:2197011902–1–2197011902–3.
- 10 Lee J.C., An J.Y., Kim B.W. Application of anodized aluminium oxide as a biochip substrate for a Fabry-Perot interferometer. // *J.Chem Technol Biotechnol.* — 2007. — Vol. 82. — P. 1045–1052.
- 11 Liu X., Xu F., Li Z., Zhang W. Photoluminescence of poly(thiophene) nanowires confined in porous anodic alumina membrane // *Polymer.* — 2008. — Vol. 49. — P. 2197–2201.
- 12 Ye S., Hou Y., Zhu R., Gu S., Wang J., Zhang Z. Synthesis and photoluminescence enhancement of silver nanoparticles decorated porous anodic alumina // *J. Mater Sci. Tech.* — 2011. — Vol. 27. — P. 165–169.
- 13 Zhang L.C., Ruan Y.F., Wang D.L., Qiu C.X. Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires arrays // *Cryst. Res. Tech.* — 2011. — Vol. 46. — P. 405–408.
- 14 Du Y., Cai W.L., Mo C.M., Chen J., Zhang L.D., Zhu X.G. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays // *Appl. Phys. Lett.* — 1999. — Vol. 74. — P. 2951–2953.
- 15 Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R.B., Gösele U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule. // *Nano Lett.* — 2002. — Vol. 2. — P. 677–680.
- 16 Lee W., Ji.R., Gösele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // *Nat. Mater.* — 2006. — Vol. 5. — P. 741–747.
- 17 Tajima S., Baba N., Shimizu K., Mizuki I. Effect of heat treatment of anodic oxide films on aluminium on their photoluminescent properties // *Electrocomponent Science and Technology.* — 1976. — Vol. 3. — P. 91–95.
- 18 Комаров Ф.Ф., Мудрый А.В., Власукова Л.А. и др. Интенсивная голубая люминесценция анодного оксида алюминия // *Оптика и спектроскопия.* — 2008. — Т. 104. — № 2. — С. 272–275.
- 19 Yamamoto Y., Baba N., Tajima S. Coloured materials and photoluminescence centres in anodic film on aluminium // *Nature.* — 1981. — Vol. 289. — P. 572–574.
- 20 Huang G.S., Wu X.L., Mei Y.F., Shao X.F., Siu G.G. Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array // *J Appl Phys.* — 2003. — Vol. 93. — P. 582–585.

А.К.Зейниденов, Ж.Ж.Оспанова, А.Р.Тенчурина, Н.А.Савельева

Қатты әдіспен алынған нанокеукті алюминий оксидінің фотолюминесценциясы

Әр түрлі кернеуде кымыздық қышқылында алынған нанокеукті алюминий оксидінің фотолюминесценциясының спектрлік заңдылықтары зерттелді. РЭМ-тан алынған суреттің жоғарғы жағынан бірдей диаметрлі 50 нм болатын және олардың арақашықтығы 250 нм кеук көрінді. Аса таза алюминийдің бетінде пайда болатын оксидтің фотолюминесценция спектрлері кең жолақты болып келеді, максимумы мен қарқындылығы көп жағдайда кернеу берумен анықталады. Фотолюминесценция спектрлерін Гаусс қысықтарымен аппроксимирленгенде қосымша сәуле шығару центрлері әр күйлі зарядтағы F-центрлермен шартталған үш түрлі жолақты көрсетті. Фотолюминесценцияның өмір сүру уақыты өзгерісінің кинетикалық қысықтарының көрінуі анодтау кезіндегі әр түрлі жарқырауық центрлердің пайда болуымен түсіндіріледі.

A.K.Zejnidenov, Zh.Zh.Ospanova, A.R.Tenchurina, N.A.Savel'yeva

Photoluminescence of nanoporous oxide aluminium obtained by hard anodizing

The spectral patterns of the photoluminescence of nanoporous aluminum oxide synthesized at different voltages in a solution of oxalic acid. From the obtained SEM image observed on the upper side of the same pore diameter of 50 nm and the distance between the pores of about 250 nm. It was found that the oxide formed on high-purity aluminum, photoluminescence spectra contain a broad band peak position and intensity of which is largely determined by the voltage. Processing of the photoluminescence spectra fitted by Gaussian curves showed three different bands due to the formation of additional emission centers associated with the F-centers in different charge states. The presence of the kinetic curves with different lifetimes of photoluminescence also, apparently, due to the formation of different luminescence centers by anodization.

References

- 1 Wang Z., Brust M. *Fabrication of nanostructure via self-assembly of nanowires within the AAO template* // *Nanoscale Res Lett*, 2007, vol. 2, p. 34–39.
- 2 Santos A., Vojkuvka L., Pallares J., Ferre-Borrull J., Marsal L. *Cobalt and nickel nanopillars on aluminium substrates by direct current electrodeposition process* // *Nanoscale Res Lett*, 2009, vol. 4, p. 1021–1028.
- 3 Liu S., Huang K. *Straightforward fabrication of highly ordered TiO₂ nanowire arrays in AAM on aluminium substrate* // *Sol Energ Mater Sol Cell*, 2005, vol. 85, p. 125–131.
- 4 Kim J., Park Y., Lee D., Lee H., Park J., Kim J., Cho K. *Poly (3-hexylthiophene) nanorods with aligned chain orientation for organic photovoltaics* // *Adv. Funct. Mater.*, 2010, vol. 20, p. 540–545.
- 5 Santos A., Formentín P., Pallarès J., Ferré-Borrull J., Marsal L.F. *Fabrication and characterization of high-density arrays of P3HT nanopillars on ITO/glass substrates* // *Sol Energ Mater Sol Cell*, 2010, vol. 94, p. 1247–1253.
- 6 Palacios R., Formentín P., Martínez-Ferrero E., Pallarès J., Marsal L. *β -Phase morphology in ordered poly (9,9-dioctylfluorene) nanopillars by template wetting method* // *Nanoscale Res Lett*, 2011, vol. 6, p. 35–39.
- 7 Palacios R., Formentín P., Martínez-Ferrero E., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L. *F8BT nanopillars from porous anodic alumina* // *Phys Status Solidi A.*, 2011, vol. 208, p. 1422–1425.
- 8 Eleseev A.A., Lukashin A.V. *Functional Nanomaterials*. Ed. Academician Y.B.Tret'ykov, Moscow: Fizmatlit, 2010, 452 p.
- 9 Trivinho-Strixino F., Guerreiro H., Gomes C., Pereira E., Guimaraes F. *Active waveguide effects from porous anodic alumina: An optical sensor proposition* // *Appl. Phys. Lett*, 2010, 97:2197011902–1–2197011902-3.
- 10 Lee J.C., An J.Y., Kim B.W. *Application of anodized aluminium oxide as a biochip substrate for a Fabry-Perot interferometer* // *J. Chem Technol Biotechnol*, 2007, vol. 82, p. 1045–1052.
- 11 Liu X., Xu F., Li Z., Zhang W. *Photoluminescence of poly (thiophene) nanowires confined in porous anodic alumina membrane* // *Polymer*, 2008, vol. 49, p. 2197–2201.
- 12 Ye S., Hou Y., Zhu R., Gu S., Wang J., Zhang Z. *Synthesis and photoluminescence enhancement of silver nanoparticles decorated porous anodic alumina* // *J. Mater Sci. Tech.*, 2011, vol. 27, p. 165–169.
- 13 Zhang L.C., Ruan Y.F., Wang D.L., Qiu C.X. *Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires arrays* // *Cryst. Res. Tech.*, 2011, vol. 46, p. 405–408.
- 14 Du Y., Cai W.L., Mo C.M., Chen J., Zhang L.D., Zhu X.G. *Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays* // *Appl. Phys. Lett*, 1999, vol. 74, p. 2951–2953.
- 15 Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R.B., Gösele U. *Self-ordering regimes of porous alumina: The 10 % porosity rule* // *Nano Lett*, 2002, vol. 2, p. 677–680.
- 16 Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K. *Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization*. // *Nat. Mater*, 2006, vol. 5, p. 741–747.
- 17 Tajima S., Baba N., Shimizu K., Mizuki I. *Effect of heat treatment of anodic oxide films on aluminium on their photoluminescent properties* // *Electrocomponent Science and Technology*, 1976, vol. 3, p. 91–95.
- 18 Komarov F.F., Mudryi A.V., Vlasukova L.A. *The intense blue luminescence of anodic aluminum oxide* // *Optics and Spectroscopy*, 2008, vol. 104, No. 2, p. 272–275.
- 19 Yamamoto Y., Baba N., Tajima S. *Coloured materials and photoluminescence centres in anodic film on aluminium* // *Nature*, 1981, vol. 289, p. 572–574.
- 20 Huang G.S., Wu X.L., Mei Y.F., Shao X.F., Siu G.G. *Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array* // *J. Appl Phys.*, 2003, vol. 93, p. 582–585.

N.N.Koval^{1,2}, Yu.F.Ivanov^{1,2}, O.V.Krysina¹, V.V.Shugurov^{1,2}, I.V.Lopatin¹¹*Institute of High Current Electronics SB RAS;*²*National Research Tomsk Polytechnic University, Russia*

Synthesis of multicomponent nanocrystalline coatings based on titanium nitride in arc low-pressure discharges

The paper considers peculiarities of ion-plasma equipment and treatment of materials in vacuum arc discharges. The advantages and the prospects of the modified ion plasma setup used for coating deposition are described. The parameters of generated arc gas and gas-metal plasma were measured and presented. Dependences of metal material surface properties on gas-discharge plasma parameters are revealed. Vacuum arc plasma-assisted deposition of multicomponent nanocrystalline coatings based on titanium nitride is presented. The effect of added elements on the structural phase state and characteristics of titanium nitride-based coatings is demonstrated.

Key words: arc discharge, ion plasma setup, vacuum arc deposition, plasma assistance, plasma parameters, nanocrystalline coating, titanium nitride.

Introduction

At present, multicomponent functional coatings are obtained by various physical vapor deposition methods: magnetron sputtering [1, 2], vacuum arc deposition [3, 4], hybrid methods [5, 6] with simultaneous use of ion sources, magnetrons, electric arc evaporators, etc. Researchers involved with coating synthesis also supplement deposition equipment with various devices to increase the efficiency of deposition or minimize its shortcomings, e.g., with gas discharge or metal ion plasma sources, electron guns, independent heating and cooling systems of substrates, bias voltage supplies, plasma filters, plasma optics or focusing systems, cathodes of various designs or complex composition [7–11], etc.

Modification and improvement of related equipment and technology makes possible multicomponent nanocrystalline coatings with unique physicomechanical and service properties: super- and ultrahardness 40–100 GPa, low friction coefficient <0.2, high degree of elastic recovery 80–94 %, elastic strain >10 %, high rupture strength 10–40 GPa [12], and high thermal stability up to 1700°C [13].

In the work, multicomponent nanocrystalline coatings were synthesized by vacuum arc plasma-assisted deposition in which the metal component of the plasma is formed on evaporation of the cathode material from cathode spots of an arc discharge and ionized reactive gas (nitrogen) is supplied to the working zone. This method offers the following significant advantages over other methods: (1) wide operating pressure range ($10^{-1} \dots 10^{-4}$ Pa); (2) high ionization degree (20–100 %); (3) possibility to use almost all metals, alloys, and composites as the cathode material; and (4) high coating growth rate ($\sim 10 \mu\text{m/h}$) [14]. For increasing the characteristics of deposited coatings, the available ion plasma setup was equipped with a gas discharge plasma source, a bias voltage supply operating in steady and pulsed modes, an electric arc evaporator with enhanced cathode cooling, composite cathodes of complex composition, etc.

In the paper investigations of the operating parameters of the modified vacuum arc setup, research of parameters of generated gas, metal and gas-metal plasma, synthesis of multipurpose nanocrystalline coatings with high physicomechanical properties, and examination of these properties are considered.

Equipment and its peculiarities

In experiments, a TRIO automated vacuum ion plasma setup (Fig. 1) was used to study the generation of dense low-temperature plasma on vacuum arc evaporation of cathodes of complex composition and the plasma parameters for synthesis of multicomponent nanocrystalline coatings. The main units of the setup are a modified DI-100 electric arc evaporator with enhanced cathode cooling, a standard NNV6-II electric arc evaporator, an original PINK filament plasma source [15, 16], and a bias voltage supply operating in both steady and pulsed modes. For the evaporated cathode material we used sintered Ti-Cu, Ti-Al, and Ti-Si composites made at the Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS [17].

The modifications of the deposition setup made it possible to considerably increase the efficiency of ion plasma cleaning and activation of substrate surfaces, nitriding of steels and alloys, and electric arc plasma-assisted synthesis of functional coatings in a single vacuum cycle.



Figure 1. View of ion-plasma setup «TRIO» (a) and power supply unit with PC control (b)

First, the modified electric arc evaporator DI-100 (Fig. 2) allowed more efficient generation of metal arc plasma compared to widely used arc evaporators of NNV-6 and Bulat setups; namely, a change in the cathode unit design made it possible to increase the cooled cathode surface area from 28 % (NNV-6) and 30 % (Bulat) to 80 %, thereby greatly decreasing its integral temperature during vacuum arc evaporation. As a result, the droplet fraction in the plasma flow was decreased. For example, in Ti coating deposition with a standard NNV-6 electric arc evaporator at an arc current of 100 A and deposition time of 10 min, the volume fraction of macroparticles in the coating is about two times larger than that ensured with the DI-100 evaporator at the same parameters. The average droplet size in both cases is almost the same and is 0.7 μm . As the DI-100 evaporator was changed for the NNV-6 evaporator, the amount of macroparticles increased 2–3 times.

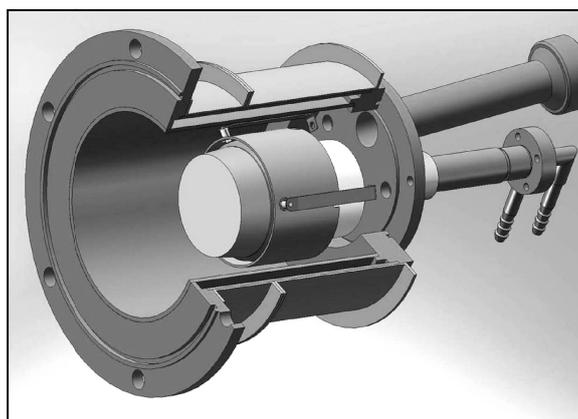


Figure 2. Model of modified arc evaporator DI-100

One more design peculiarity of the DI-100 arc evaporator is the possibility to employ evaporated cathodes made of porous materials (e.g., silumin or materials obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS)), which is impossible with standard arc evaporators. Besides, a copper diaphragm of thickness

0.5 mm is placed between the evaporated cathode and its water cooling system, ensuring rather efficient cooling and precluding direct contact of cooling water with the cathode.

It should be noted that the DI-100 source is intended for use in industrial technological processes of coating synthesis: the diameter of the working cathode is 100 mm and its height is $h = 50\text{--}60$ mm, i.e., the volume of the working cathode material is 2–4 times larger than that for NNV-6 and Bulat setups; the maximum discharge current is increased to 250 A making possible a coating growth rate up to 20 $\mu\text{m}/\text{h}$. Fig. 3 shows the growth rate distribution of a TiN coating for the standard and modified arc evaporators along the axis of the chamber located 300 mm away from the cathode surface. It is seen that within the plasma spread angle, the deposition uniformity varies but slightly (15–20 %) for both arc evaporators; however, the average coating growth rate for the DI-100 evaporator is 1.5–2 times higher than that for the standard NNV-6 plasma source.

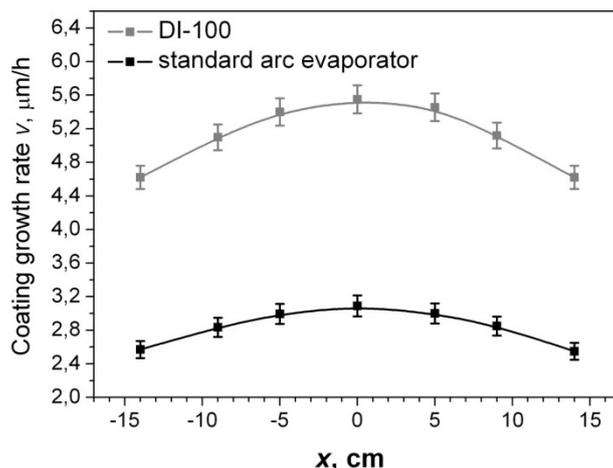


Figure 3. Growth rate distribution of a TiN coating along the axis of the vacuum chamber for a standard evaporator (NNV-6) and modified DI-100 arc evaporator (100 A, rotation, $U_b = U_{\text{pl}}$)

The second distinctive feature of vacuum arc deposition in the work is the use of Ti-based composite cathodes, e.g., Ti-Cu, Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, etc. These cathodes are obtained by SHS or vacuum sintering of powders. The use of composite cathodes provides mixed plasma as such rather than plasma flow of several simultaneously evaporated single-element cathodes. Unlike mosaic cathodes, in which the base material is embedded with inclusions of another material, composite cathodes do not reveal any long local immobility of cathode spots. In our early works, it was shown that the characteristics of Ti-based cathodes with a low addition concentration (≤ 15 at. %), in particular Ti-Cu and Ti-Si systems, are similar to or higher than those of VT1-0 titanium cathodes traditionally used in synthesis of titanium nitride coatings [18, 19]:

1. The erosion rates for cathodes made of Ti-Cu and Ti-Si with an addition concentration up to 15 at. % and VT1-0 alloy cathode at a discharge current $I_d = 50\text{--}100$ A are equal within the error and are $\approx 50\text{--}55 \mu\text{g}/\text{C}$;
2. The growth rate of nitride coatings in evaporation of composite materials with a low concentration of added elements and titanium cathode is the same and is $\approx 1.5 \mu\text{m}/\text{h}$ at a discharge current $I_d = 50$ A and $\approx 3.0 \mu\text{m}/\text{h}$ at a discharge current $I_d = 100$ A;
3. The characteristics of cathode spots for composite cathodes and titanium alloy cathode, such as the average cathode spot velocity, average current per spot, and number of spots at a certain discharge current, are close. (With Ti-Si cathodes, the cathode spot velocity is 1.5–2 times higher than that with a titanium cathode, suggesting that the droplet fraction in the plasma is smaller);
4. Composite cathodes are uniformly evaporated with no dominant erosion of one of structural components (the average crater diameter is $d_{av} \approx 100 \mu\text{m}$; the grain size of the main material phases of a composite cathode is 3–20 μm);
5. The droplet fraction for Ti-Cu composite cathodes with a low Cu concentration and for a Ti cathode is characterized as follows: the area occupied by droplets with Ti-12 at. % Cu is 1.5 times larger than that with Ti; the average droplet diameter is 0.8 (Ti) and 0.9 μm (Ti-12 at. % Cu); the total amount of droplets from the Ti cathode is 10 % larger than that from the composite cathode.

The next improvement of vacuum arc surface treatment and deposition of wear-resistant coatings on materials and articles is the use of a plasma source based on a low-pressure non-self-sustained arc discharge (PINK). The plasma generator has the following parameters:

- high arc discharge currents with no cathode spot (I_d up to 250 A);
- low operating pressure ($p = 10^{-2}$ – 10^{-1} Pa);
- high ion current density (j_s up to 10 mA/cm²) at a plasma density $n = 10^{10}$ – 10^{11} cm⁻³;
- reasonably high uniformity (± 5 – 10 %) in large volumes (~ 0.1 m³).

Supply of ionized working gas and appropriate negative bias potential applied to a substrate allows easy control of the ion energy delivered to the specimen and thus the following ion plasma processes:

1. Finishing surface cleaning and activation of specimens in the plasma of inert gas at low operating pressures.

Notice that for the gas discharge plasma produced at low operating pressures (10^{-2} – 10^{-1} Pa), the mean free path of an ion increases and is larger than the characteristic size of the space charge layer formed near a substrate to which negative bias is applied. As the negative bias is varied, the ions that arrive on the substrate surface after transit through the space charge layer formed near the substrate at low pressures are accelerated to an energy corresponding to the applied potential, because the energy loss in collision with other particles can be neglected. Thus, gas ions of energy ~ 100 – 1000 eV allow cleaning of a thin surface layer (oxide films, adsorbed gases) of specimens with little change of their initial structure, and their heating and activation for further ion plasma treatment (nitriding, coating deposition).

2. Nitriding of steels and alloys in the nitrogen plasma of a non-self-sustained arc discharge with a filament and hollow cathode.

Ion-plasma nitriding of steels and alloys with the PINK generator has several advantages over conventional methods:

- nitriding at decreased temperatures (200–550 °C), making possible treatment of steels with a low tempering temperature;
- possibility to apply negative bias voltage to treated substrates (> 150 V) to increase the nitriding efficiency;
- continuous low-energy ion bombardment with removal of oxides that retard nitrogen diffusion deep into specimens;
- reduction of the nitriding time 2–5 times compared to conventional nitriding methods;
- possibility to obtain a modified layer of thickness reaching 300 μm , depending on nitriding conditions and substrate composition [20, 21];
- use of only commercially pure nitrogen as the working gas.

3. Plasma-assisted synthesis of coatings.

The PINK source is efficient in magnetron and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings. First, deposition at low pressures (~ 10 – 1 Pa) makes possible coatings almost free of gas atoms, i.e., with a more dense structure. Second, continuous low-energy ion bombardment of a growing coating ensures removal of adsorbed gas from the surface and refinement of the coating structure. Third, additional ions produced by the PINK source and present in the volume of the vacuum chamber provides stable ignition of a cold-cathode arc discharge at low currents (< 20 A). Fourth, the use of the plasma source in combination with a system of negative bias voltage supply ensures a considerable decrease in droplet phase fraction, which is a grave shortcoming of vacuum arc deposition. The decrease in droplet fraction in this mixed (metal and gas) low-pressure arc discharge plasma owes to reflection of macroparticles negatively charged to the floating potential (between -6 and -8 V) in the arc discharge plasma ($T_e \approx 5$ – 7 eV) from a treated specimen which is at a negative potential (about -100 V) [22, 23].

The next peculiarity of the modified equipment and, hence, of the coating deposition method is the use of a negative bias supply operating in pulsed and steady modes. In the pulsed mode, its main parameters are a negative bias voltage U_b of 0– 1000 V, duty factor τ of 10– 90 %, and pulse repetition frequency f of 10– 50 kHz.

A distinguishing feature of the pulsed mode of bias supply is a several-fold increase in ion current to a substrate during the pulse rise time. The authors of [24] demonstrated that at -300 V, the ion current amplitude to a substrate increases 1.5– 3 times when switching from the steady to pulsed mode, depending on the

pulse repetition frequency. Notice that as the voltage pulse amplitude is increased, the ion current does not reach saturation, as opposed to the steady mode, and increases proportionally to the pulse amplitude and frequency; and the higher the pulse repetition frequency, the higher the rate of rise of the ion current with an increase in pulse amplitude [25]. The increase in ion current involves appropriate variation in the plasma properties: the electron temperature and ionization degree of the working gas increases [25].

The pulsed mode of bias supply provides the possibility to:

- preliminary clean substrates from oxide films and adsorbed gases with no breakdown and hence with no damage to the surface of treated substrates;
- apply bias to dielectric substrates and films during deposition.

This owes to compensation of the positive space charge on the specimen surface (dielectric or dielectric inclusion) by the electron flow during the pulse-to-pulse interval in a time no longer than $5 \mu\text{s}$ [26]. Efficient compensation requires frequencies above 1 kHz [26]. One more positive effect of negative bias voltage in coating synthesis is a wide parameter control range which makes possible various structural phase states and hence various physico-mechanical characteristics of coatings.

The use of gas plasma of the arc discharge for ion-plasma etching of materials surface

Ion-plasma treatment of samples surface in low-pressure plasma based on non-self-sustained arc discharge can be applied to ion-plasma etching of a surface, as a preliminary stage of synthesis of functional coatings or as an independent stage of finishing treatment of materials and products surface. Due to etch removal of a thin surface layer by gas ions the samples cleaning from oxide films and the adsorbed gases, heating of a sample ($T \sim 100^\circ\text{C}$) and surface activation occur.

Further the complex research of gas plasma of arc low-pressure discharges, surfaces of metal samples after ion-plasma etching at different modes of arc discharge; identification of a dependence chain (characteristic of discharge burning modes) \rightarrow (plasma parameters) \rightarrow (properties of surface layer) are considered.

For carrying out processes of ion-plasma etching the plasma generated by non-self-sustained arc low-pressure discharge with the combined filament and hollow cathode «PINK» [15, 16] was used.

For research of plasma the single cylindrical probe and the unique automated system of probe measurements of plasma parameters [27] was used. It provides rather small time of the probe characteristic measurement (~ 1 min), high accuracy and quality of measurements ($\pm 0,1\%$ on voltage channel, $\pm 0,5\%$ on the current channel, ADC capacity – 14 bits), reliability of measurements and simplicity of operation. The probe was situated directly on an axis of a plasma source at distance of 450 mm from its output aperture. For each chosen mode the probe characteristic was measured. The floating potential, the plasma potential and temperature of electrons were determined by a graphic method. The plasma concentration was calculated in terms of electronic branch of the probe voltage-current characteristic.

Measurements of plasma parameters based on non-self-sustained arc discharge with the combined hollow cathode and filament, and also cleaning and etching of samples surface were carried out in argon with a pressure of $\sim 0,1$ Pa. Samples were fixed on rotating tool in the center of the working camera. The substrates were made of stainless steel 12Cr18Ni10Ti and a hard alloy of WC-8%Co. The substrates before ion-plasma treatment were mechanically polished to a roughness of $R_a = 0,07 \mu\text{m}$ and cleaned in an ultrasonic bath in gasoline and alcohol. For measurement of etching rate the glass mask was fixed on a sample surface before ion-plasma treatment. Etching rate of a material was calculated in terms of height of the formed step.

All samples were preliminary etched by argon ion for cleaning of their surface within 20 min at arc current of $I_p = 20$ A and negative pulsed ($\gamma = 50\%$) bias of $U_b = -200$ V. After that there was no considerable etching of a surface which could affect values of measured characteristics. After preliminary treatment the samples were exposed to ion-plasma etching at the main mode. The changeable parameters were the value of bias (200–1000 V) and arc discharge current (10–90 A). Duration of ion-plasma treatment was 60 min for all samples.

The substrates after ion-plasma treatment were investigated by means of hardness tester of PMT-3 (microhardness), optical micro-nano-profilometer MNP-1 (roughness, thickness of removed layer), metalgraphic microscope $\mu\text{Vizo-MET-221}$ (surface image, structure), scanning electron microscope Philips SEM-515 (surface image, structure).

Typical images of sample surface of alloy WC-Co and stainless steel 12Cr18Ni10Ti after ion-plasma treatment are given in Fig. 4. In Fig. 4 (a) typical etching of cobalt binding on grain boundary of tungsten carbides of an alloy WC-Co is visible. In Fig. 4 (b) the area of etched step of steel material is presented. On the left there is the area which was behind a mask; on the right the area which has undergone ion-plasma bombardment is visible.

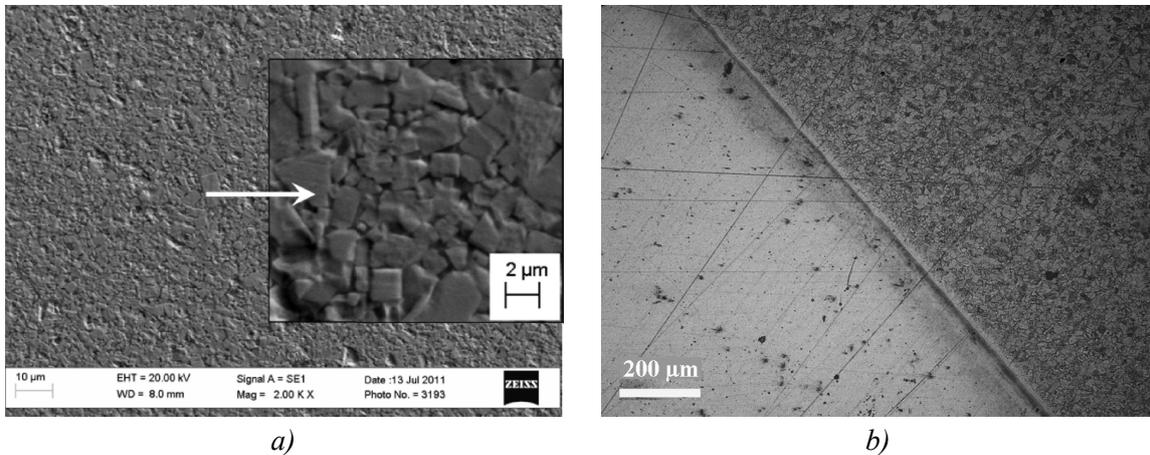


Figure 4. Typical SEM image of alloy WC-Co surface (a) and the image of a steel surface in the field of a step (b), obtained by optical microscope after treatment in plasma of arc discharge (Ar; 0,3 Pa; 20 A; -1000 V)

Plasma parameters in dependence on the chosen modes of arc discharge at which sample surface was treated are given in Table 1. At increase of filament current, and, respectively, current of electron emission from hot cathode, the growth of arc discharge current of «PINK» occurs and changes of discharge voltage. That, in turn, leads to increase of gas plasma concentration. It was established that the growth of arc discharge current from 10 A to 90 A leads to increase of concentration of argon plasma from $0,3 \cdot 10^{16}$ to $5,2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$. In the conditions the potential of plasma has a positive sign concerning the anode and increases from 5,4 to 6,4 V. Temperature of electrons in all range of discharge currents changes slightly, and its average value is $\approx 1,4 \text{ eV}$.

Table 1

Plasma parameters against parameters of the arc discharge: filament current (I_f), discharge current (I_p), discharge voltage (U_d), plasma potential (U_{pl}), temperature of electrons (T_e), concentration of plasma (n)

| I_f, A | I_p, A | U_d, V | U_{pl}, V | T_e, eV | $n, \times 10^{16}, \text{m}^{-3}$ |
|----------|----------|----------|-------------|-----------|------------------------------------|
| 117 | 10 | 59 | 5,5 | 1,4 | 0,3 |
| 129 | 20 | 58 | 5,4 | 1,6 | 1,0 |
| 154 | 50 | 55 | 5,7 | 1,3 | 2,7 |
| 187 | 90 | 50 | 6,4 | 1,3 | 5,2 |

The investigation of samples after treatment at a constant bias voltage and at increase of arc discharge current, i.e. at increase of plasma concentration and ion current density on the substrate (Table 1, 2) showed that the roughness of steel substrate doesn't change, but etching rate at increase of discharge current changes slightly. For a substrate of hard alloy the roughness of a surface increases in proportion to arc discharge current. In the case there is cobalt binding loss, and the grains of tungsten carbide «become bare». Etching rate at arc discharge current $< 50 \text{ A}$ don't change and remains equal to $\approx 0,4 \mu\text{m}/h$. At increase of arc discharge current up to 90 A the etching rate increases in ≈ 2 times. That can be explained by sufficient density of ion current and ion energy for etching of tungsten carbide at these parameters of treatment. But it should be taken into account that the accuracy of definition of step height in the case is lower, than in case of lower arc discharge current because of a higher roughness of treated surface.

Table 2

Characteristics of samples surface of steel 12Cr18Ni10Ti and WC-8%Co alloy after ion-plasma etching vs. parameters of treatment mode (v_e — etching rate, T — substrate temperature, j_s — ion current density on substrate)

| I_p, A | $j_s, \text{mA/cm}^2$ | $T, ^\circ\text{C}$ | 12Cr18Ni10Ti steel | | WC-8%Co | |
|----------|-----------------------|---------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | | | $v_e, \mu\text{m/h}$ | $R_a, \mu\text{m}$ | $v_e, \mu\text{m/h}$ | $R_a, \mu\text{m}$ |
| 20 | 1,5 | 140 | 0,26 | 0,15 | 0,41 | 0,22 |
| 50 | 1,8 | 214 | 0,36 | 0,12 | 0,45 | 0,34 |
| 90 | 2,0 | 315 | 0,38 | 0,16 | 0,89 | 0,62 |

The properties of surface layer of treated samples are given in the Table 3 at change of substrate potential. It is clear that the roughness of steel samples practically doesn't change at increase of bias voltage to substrate. The etching rate increases at growth of negative bias voltage and reaches 0,64 $\mu\text{m/h}$ at $U_b = -1000 \text{ V}$.

Table 3

Characteristics of surface of 12Cr18Ni10Ti steel and WC-8%Co hard-alloy samples after ion-plasma etching against to parameters of treatment mode

| U_b, V | $j_s, \text{mA/cm}^2$ | $T, ^\circ\text{C}$ | 12Cr18Ni10Ti steel | | WC-8%Co | |
|-----------------|-----------------------|---------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | | | $v_e, \mu\text{m/h}$ | $R_a, \mu\text{m}$ | $v_e, \mu\text{m/h}$ | $R_a, \mu\text{m}$ |
| 200 | 0,5 | 55 | - | 0,13 | - | 0,14 |
| 400 | 1,0 | 75 | - | 0,13 | - | 0,22 |
| 600 | 1,5 | 140 | 0,26 | 0,15 | 0,41 | 0,22 |
| 1000 | 2,5 | 232 | 0,64 | 0,14 | 0,58 | 0,34 |

For hard-alloy samples the similar tendency is observed. At increase of bias voltage the etching rate increases. But the surface roughness of hard-alloy samples increases at growth of substrate potential in contrast to steel samples (tab. 3).

It should be noted that the increase of arc current and also the increase of negative bias voltage leads to increase of ion current, and accordingly to increase of substrates temperature (see tab. 2, 3). That can be affects to etching rate of material.

Thus, by variation such parameters as arc current of plasma source «PINK» and substrate potential we can regulate concentration of plasma, ion current density on substrate, energy of ions arriving to substrate. That allows to etch the surface layers of a material with demanded thickness and to obtain necessary characteristics of its surface.

Investigation of gas-metal plasma of arc low-pressure discharges, which are applied for synthesis of coatings by vacuum-arc deposition with plasma assistance

Nature of plasmochemical reactions on a substrate, properties, the chemical composition and structure of deposited coatings are substantially defined by the processes which occur in interelectrode gap of a vacuum arc. Therefore research of plasma parameters, which is used for coatings deposition, is important. In the work the method of the vacuum-arc plasma-assisted deposition is used and the main object of researches is the gas-metal plasma generated by arc low-pressure discharges.

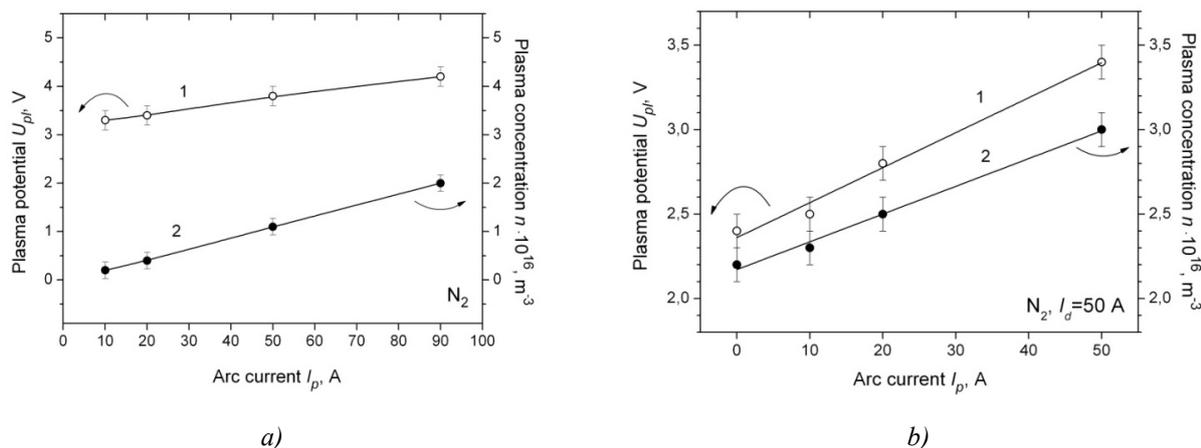
Below investigations of parameters of the plasma generated at independent and joint work of metal plasma source (arc evaporator) and gas-discharge plasma source («PINK») [15, 16] and identification of influence of plasma assistance on parameters of the mixed arc plasma, which is used for deposition of nitride coatings are given.

For research of plasma the single cylindrical Langmuir probe and the unique automated system for probe measurements of plasma parameters [27] was used. The probe is situated in the vacuum camera center directly on crossing of axes of plasma sources, at distance of 450 mm from an output aperture of «PINK» and at distance of 300 mm from an output aperture of the arc evaporator.

For each chosen mode the probe characteristic was fixed. The floating potential and plasma potential were determined by a graphic method. Temperature of electrons was defined from the probe characteristic in half-logarithmic scale. The plasma concentration was calculated from electronic branch of the probe voltage-current characteristic.

The pressure of working gas (argon, nitrogen) was $p \approx 0,3$ Pa at all chosen modes. The arc discharge current of «PINK» at probe measurements of gas ($I_p = 10 \div 50$ A) and gas-metal plasma ($I_p = 10 \div 90$ A) was variable parameter. Research of metal and gas-metal plasma was carried out at arc currents of the evaporator (I_d) 50 and 100 A.

Average temperature of electrons in case of gas-discharge plasma was $\approx 1,4$ eV, in case of the mixed gas-metal plasma — 0,9-1,0 eV. Potential and concentration of plasma in the case of the use of plasma source of «PINK» only in the nitrogen atmosphere increase in proportion to growth of arc discharge current (Fig. 5 (a)): from 3,3 to 4,2 V and from $0,2 \cdot 10^{16}$ to $2,0 \cdot 10^{16}$ m⁻³, respectively. In the case of metal plasma at arc current of $I_d = 50$ A (Fig. 5) without «PINK» use the concentration of plasma was $n = 2,2 \cdot 10^{16}$ m⁻³ and plasma potential was equal to $U_{pl} = 2,4$ V.



(a) — nitrogen plasma; (b) — gas-metal plasma ($N_2; I_d = 50$ A)

Figure 5. Dependence of plasma potential (1) and plasma concentration (2) on arc current of «PINK»

At arc current of $I_d = 100$ A the metal plasma concentration increases ≈ 2 times (Fig. 6) in comparison with $I_d = 50$ A and is equal to $n = 3,8 \cdot 10^{16}$ m⁻³; plasma potential is $U_{pl} = 3,0$ V. At simultaneous work of metal and gas-discharge plasma sources at $I_d = 50$ A and growth of arc current of «PINK» from 10 to 50 A the plasma potential increases from 2,3 to 3,0 V (Fig. 5). The concentration of the gas-metal plasma increases at growth of arc current of «PINK» from $2,5 \cdot 10^{16}$ to $3,4 \cdot 10^{16}$ m⁻³ at constant current of the arc evaporator. It is clear that these values correspond to the sum of concentration of gas-discharge plasma at a certain arc current of «PINK» and metal plasma without «PINK» use. The similar tendency is observed for arc current of $I_d = 100$ A (Fig. 6).

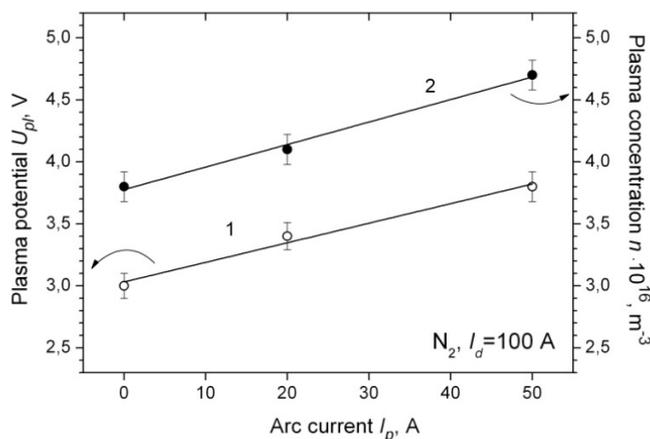
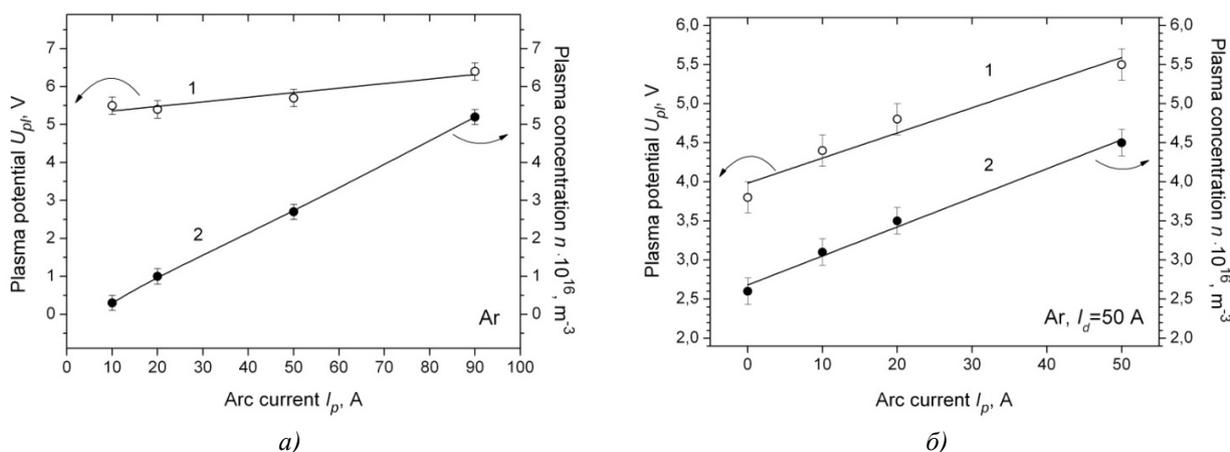


Figure 6. Dependence of potential of gas-metal plasma (1) and its concentration (2) on arc current of «PINK» ($N_2; I_d = 100$ A)

For the mixed (gas-metal) plasma in the nonreactive argon atmosphere (Fig. 7, 8) similar dependences of plasma potential and concentration on arc current of «PINK» are observed at arc currents of the arc evaporator of 50 and 100 A. As in the case of nitrogen atmosphere, compliance of concentration of the mixed plasma to the sum of concentration for argon and metal plasma remains.



(a) — argon plasma; (b) — gas-metal plasma (Ar; $I_d = 50$ A)

Figure 7. Dependence of plasma potential (1) and plasma concentration (2) on arc current of «PINK»

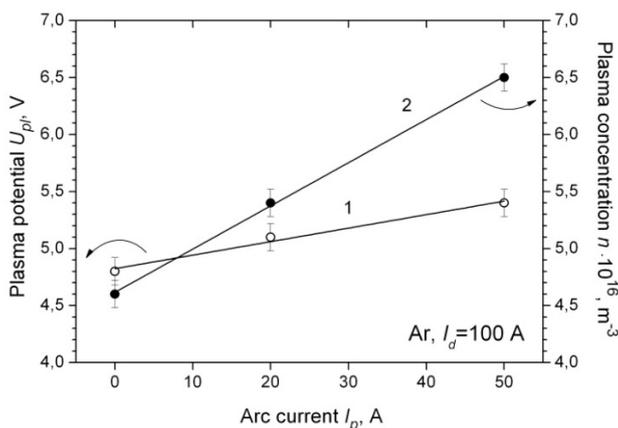


Figure 8. Dependence of potential of gas-metal plasma (1) and its concentration (2) on arc current of «PINK» (Ar; $I_d = 100$ A)

It is shown that concentration of gas-metal plasma is approximately equal to the sum of concentration of the gas and metal plasma measured at similar parameters of arc discharges.

It was experimentally shown that the increase of arc current of «PINK» at constant pressure of working gas leads to increase of plasma concentration.

In case of simultaneous use of metal and gas-discharge plasma sources the growth of arc current of "PINK" at constant arc current of evaporator leads to the similar growth of gas-metal plasma concentration. The fact shows that by changing arc current of «PINK» (with constant pressure) at deposition of coatings we can easily regulate the ions current density of working gas on a substrate, thereby changing the stoichiometry of growing coatings. It will allow to simplify technology of deposition of multilayered and gradient coatings, and also to improve repeatability of deposition process for above types of coatings.

Synthesis of coatings

The substrate material was WC-8%Co hard alloy and 12Cr18Ni10Ti stainless steel. Before deposition, the specimens were mechanically polished with diamond paste to a roughness $R_a \sim 0.02 \mu m$, whereupon they were washed in an ultrasonic bath with gasoline and alcohol for 10 min and immediately placed in the vacu-

um chamber. The residual pressure ensured by a turbomolecular pump was $\sim 10^{-3}$ Pa. Directly before coating deposition, the specimen surface was cleaned from oxide films and absorbed gases through its bombardment by accelerated Ar ions at a negative substrate potential of ≈ 1 kV. The ion bombardment activated a surface layer of the substrates to provide high adhesion of the coating and substrate, and the specimens were heated up to ~ 300 – 400 °C. The formation of a nitride coating was preceded by condensation of a transition layer of thickness ~ 100 nm of the cathode material in the Ar plasma. With Ti-Cu, Ti-Al, and Ti-Si composite cathodes, multicomponent nitride coatings were deposited in the environment of commercially pure nitrogen at an arc discharge current $I_d = 50$ – 100 A, working gas pressure $p_{N_2} \sim 0.1$ Pa, and bias voltage $U_b = -(100$ – $300)$ V. The coating growth rate was 0.5 – 3 $\mu\text{m/h}$ depending on deposition parameters and evaporated cathode material. The deposition time was chosen such that the coating thickness was ≈ 3 μm .

The properties of the deposited coatings were studied with the following equipment: a scanning electron microscope equipped with an elemental microanalyzer, a transmission electron microscope, an X-ray diffractometer, micro- and nano-hardness testers, a film and coating thickness gauge (Calotest), a high-temperature tribometer, and a 3D contactless profilometer.

Properties and structure of nitride multicomponent coatings

Table 4 presents measurements results for the following physicochemical characteristics of the coatings: hardness (HV), Young's modulus (E), residual strain (ϵ_{\min}), friction coefficient (μ_{\min}), concentration of added elements (n) determined by energy dispersive analysis and X-ray fluorescence analysis, and average crystallite size in the main phase (d_{av}).

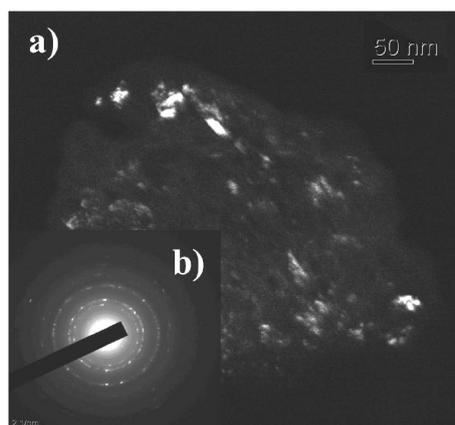


Figure 9. Electron micrograph of the Ti-Si-N coating structure: dark field in the $\{111\}$ ring reflection of TiN (a) and electron diffraction pattern (b)

All three-component coatings have a nanocrystalline structure (Fig. 9). The main phase in all cases is δ -TiN; the average crystallite size is < 20 nm. The concentration of added elements in the coating and evaporated cathode is the same if the addition is Cu, Al. In the Ti-Si-N coatings, the Si concentration is five times lower than that in the cathode.

The multicomponent nanocrystalline coatings have a hardness ~ 1.5 – 2.5 times higher than the hardness of TiN coatings, and under optimum deposition conditions, the coatings are ranked as superhard (≥ 40 GPa). The highest residual strain is observed in the TiN coating; the least residual strain, in the Ti-Si-N coating. The elastic recovery for the coatings formed by evaporation of powder cathodes is 2 – 3 times higher than that in the TiN coating.

Table 4

Characteristics of the coatings deposited by vacuum arc evaporation of composite cathodes of various compositions

| Cathode composition | n , at.% | | d_{av} , nm (TEM) | HV , GPa | E , GPa | ϵ_{\min} , % | μ_{\min} |
|---------------------|--------------|--------------|---------------------|------------|-----------|-----------------------|--------------|
| | (EDA) | (XFA) | | | | | |
| Ti | - | - | ~ 100 | 20-25 | 300-350 | ≈ 75 | 0.40 |
| Ti-12at.%Cu | ≈ 2 | ≈ 12 | 18 | 38-42 | 350-400 | ≈ 50 | 0.22 |
| Ti-10at.%Si | - | ≈ 2 | 7 | 34-52 | 400-800 | ≈ 20 | 0.41 |
| Ti-40at.%Al | ≈ 20 | - | 5-6 | 31-40 | 450-650 | ≈ 35 | 0.23 |

The elastic (Young's) modulus of the multicomponent coatings is in the range 350–800 GPa. The least friction coefficient is displayed by the coatings added with copper and aluminum; its value decreases down to 0.2 and points to an increase in the wear resistant of these coatings.

Conclusion

The studies on the modified setup show that all introduced modifications hold promise for application in ion plasma processes: surface cleaning and activation of substrates before deposition, ion plasma nitriding, and plasma-assisted synthesis of multicomponent nanocrystalline coatings. The parameters of generated gas and gas-metal plasma were measured and presented. Dependences of material surface properties on gas-discharge plasma parameters are revealed. The examination of the coatings made it possible to disclose the effect of added elements on the structural characteristics, phase and elemental composition, and physicomechanical properties of the Ti-Cu-N, Ti-Al-N, and Ti-Si-N coatings synthesized by vacuum arc plasma-assisted deposition.

The work was partly supported by RFBR under Grant No. 11-08-00625-a, 12-08-31192_mol-a, 13-08-98108 r_sibir_a.

References

- 1 Musil J., Vlcek J. // *Surface and Coatings Technology*, 112, 1999, p. 162–169.
- 2 Veprek S. et al. // *Thin Solid Films* 476, 2005, p. 1–29.
- 3 Martin P.J. et al. // *Surface and Coatings Technology* 200, 2005, p. 2228–2235.
- 4 Flink A. et al. // *Surface & Coatings Technology* 200, 2005, p. 1535–1542.
- 5 Hyun S. Myung et al. // *Surface and Coatings Technology* 163–164, 2003, p. 591–596.
- 6 Martin P.J. et al. // *Surface and Coatings Technology* 163–164, 2003, p. 245–250.
- 7 Andre Anders. // *Vacuum* 67, 2002, p. 673–686.
- 8 Shulaev V.M. et al., *PSE*, 2008, vol. 6, No. 1–2, p. 4–19.
- 9 Ribeiro E. et al. // *Surface and Coatings Technology* 151–152, 2002, p. 515–520.
- 10 Shulaev V.M. et al., *PSE*, 2007, vol. 5, No. 1–2, p. 94–97.
- 11 Shtansky D.V., Kiryukhancev-Korneev F.V. et al. // *Fizika tverdogo tela*, 2005, vol. 47, No. 2, p. 242–251.
- 12 *Nanostructured coatings*, Albano Cavaleiro and Jeff Th.M De Hosson, Eds. Springer Science+Business Media, LLC, 2006.
- 13 Zeman P., Capek J., Cerstvy R., Vlcek J. // *Thin Solid Films* 519, 2010, p. 306–311.
- 14 Barvinok V.A., Bogdanovich V.I. *Physical Grounds and Mathematical Simulation of Ion-Plasma Evaporation*, Moscow: Mashinostroenie, 1999.
- 15 Borisov D.P., Schanin P.M., Koval N.N. // *Izv. Vuzov. Fizika*, vol. 37, No. 3, 1994, p. 115–121.
- 16 Vintizenko L.G., Grigoriev S.V., Koval N.N., Tolkachev V.S., Lopatin I.V., Schanin P.M. *Hollow-cathode low-pressure arc discharges and their application in plasma generators and charged-particle sources* // *Russian Physics Journal*, 2001, vol. 44, No. 9, p. 927–936.
- 17 Pribytkov G.A., Savitskii A.P., Korosteleva E.N. // *Izv. Vuzov. Fizika*, 2006, No. 8, p. 466–469.
- 18 Pribytkov G.A., Korostelyeva E.N. et al. // *Proceedings: VII Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*, Tomsk, Russia, July, 25–29, 2004, p. 167–170.
- 19 Krysina O.V. // *Proceeding of IV Russian conference of young scientists «Material science, technology and ecology in third century»* (19–21, October, 2009, Tomsk: IOA SB RAS, p. 229–232.
- 20 Schanin P.M. et al. *Phisika i khimija obrabotki materialov*, 2001, No. 3, p. 16–19.
- 21 Korotaev A.D. et al. *Phisika i khimija obrabotki materialov*, 2004, No. 1, p. 22–27.
- 22 Schanin P.M. et al. // *J. Tech. Phys.* (2000), vol. 41, No. 2, Special Issue, p. 177–184.
- 23 Schanin P.M. et al. // *In Proceedings: 1st International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics and Modification of Materials*, Tomsk, Russia, 2000, vol. 3, p. 438–441.
- 24 Berlin E.V., Seydman L.A. *Ion-plasma processes in thin-film technology*, Moscow: Tekhnosfera, 2010.
- 25 Kelly P.J. et al. // *Surface and Coating Technology*, 142–144, — 2001, p. 635–641.
- 26 Barnat E. and Lu T.-M. // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1999, vol. 17, No. 6, p. 3322–33.
- 27 Lopatin I.V., Akhmadeev Yu.H., Koval N.N., Kovalskiy S.S., Schanin P.M., Yakovlev V.V. // *X International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*, Tomsk, Russia, September, 19–24, 2010: *Proceedings*, Tomsk: Publ. House of the IAO SB RAS, 2010, p. 35–38.

Н.Н.Коваль, Ю.Ф.Иванов, О.В.Крысина, В.В.Шугуров, И.В.Лопатин

Төмен қысымды доғалық разрядта титан нитриді негізінде жасалған көпкомпонентті нанокристалдық бүркемелерді синтездеу

Мақалада иондық-плазмалық кондырғылардың ерекшеліктері мен вакуумдық-доғалық разрядта материалдарды өңдеудің ерекшеліктері қарастырылған. Бүркемелерді кондыруға арналған модификацияландырылған иондық-плазмалық кондырғылардың ерекшеліктері мен басым жақтары сипатталған. Доғалық плазмада генерацияланған газдық және газметалдық плазманың параметрлері келтірілген. Металдық материалдардың бетінің қасиеттерінің өңделуші газразрядты плазманың параметрлерімен байланысы анықталған. Титан нитриді негізінде жасалған көпкомпонентті нанокристалдық бүркемелерді алудың вакуумдық-доғалық плазмалық әдістері сипатталған. Қосымша элементтердің титан нитриді негізінде жасалған бүркемелердің қасиеттері мен құрылымдық-фазалық күйіне әсері көрсетілген.

Н.Н.Коваль, Ю.Ф.Иванов, О.В.Крысина, В.В.Шугуров, И.В.Лопатин

Синтез многокомпонентных нанокристаллических покрытий на основе нитрида титана в дуговых разрядах низкого давления

В статье рассмотрены особенности ионно-плазменного оборудования и обработки материалов в вакуумных дуговых разрядах. Описаны преимущества и особенности модифицированной ионно-плазменной установки для осаждения покрытий. Представлены результаты измерения параметров генерируемой газовой и газометаллической дуговой плазмы. Выявлены зависимости свойств поверхности металлических материалов от параметров обрабатываемой газоразрядной плазмы. Описан метод вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения многокомпонентных нанокристаллических покрытий на основе нитрида титана. Продемонстрировано влияние дополнительного элемента на структурно-фазовое состояние и характеристики нитридтитановых покрытий.

УДК 538.95.405

В.Ч.Лауринас, О.Н.Завацкая, С.А.Гученко

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Структурно-фазовый состав и свойства композиционных покрытий

Приведены результаты экспериментального исследования фазового состава и структурных параметров композиционных покрытий, полученных в среде азота. Результаты получены на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. С помощью системы наноиндентирования по методу Оливера и Фара с использованием индентера Берковича определена нанотвердость композиционных покрытий и их модуль текучести. На установке Quanta 200 3D проведен элементный анализ по толщине покрытия. Анализ полученных экспериментальных результатов позволил выявить влияние газовой атмосферы на структурные и физико-механические свойства композиционных покрытий.

Ключевые слова: плазма, покрытие, нанотвердость, толщина, структура, фазовый состав.

Введение

Одним из способов улучшения свойств поверхности материалов является нанесение композиционных покрытий методом вакуумного ионно-плазменного осаждения [1, 2]. Характерной чертой этих методов является прямое преобразование электрической энергии в энергию технологического воздействия, основанное на структурно-фазовых превращениях в осажденном на поверхности конденсате или в самом поверхностном слое детали, помещенной в вакуумную камеру.

Основным достоинством данных методов является возможность создания весьма высокого уровня физико-механических свойств материалов в тонких поверхностных слоях, нанесения плотных покрытий из тугоплавких химических соединений, а также алмазоподобных, которые невозможно получить традиционными методами.

Получение нанокompозитов с помощью ионно-плазменных методов требует осаждения на подложку многокомпонентных потоков. В большинстве случаев синтез покрытий сложного элементного состава реализуется путем послойного или одновременного осаждения на подложку в атмосфере реакционных газов потоков от двух источников: ионных [3], магнетронных [4], вакуумно-дуговых [5] и их комбинаций [6].

В настоящей работе мы обсуждаем результаты исследования структурно-фазового состава композиционных покрытий, полученных распылением различных катодов. Многие аспекты технологии нанесения подобных покрытий и их свойства обсуждались в работах [7–14].

Объекты и методика эксперимента

Для нанесения покрытий использовались титановые катоды марки ВТ-1-00 по ГОСТу 1908, катоды из стали марки 12Х18Н10Т и композиционный катод Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al. С помощью этих катодов наносились покрытия на установке ННВ — 6.6.И1 на стальную подложку в газовой среде аргона и азота в течение 40 мин при токе дуги $I_u = 80$ А, опорном напряжении $U_{on} = 200$ В и давлении газа в камере $P = 5 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.

Большая часть экспериментальных данных, обсуждаемых в настоящей работе, получена в Материаловедческом центре коллективного пользования при Томском государственном университете (Россия). Толщина покрытий и их элементный состав измерялись с помощью электронного микроскопа Quanta 200 3D, который представляет собой систему с электронным и сфокусированным ионным пучками. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на CuK_{α} -излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Для образцов была определена нанотвердость покрытий с помощью системы наноидентификации по методу Оливера и Фара с использованием индентера Берковича при нагрузке 1 г и времени выдержки 15 с.

Результаты эксперимента

На подложку из нержавеющей стали было нанесено покрытие Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al в газовой среде азота в течение 40 мин. На рисунке 1 показано электронно-микроскопическое изображение этого покрытия. Для измерения толщины покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al на его поверхности была вырезана площадка с сфокусированным ионным пучком. Толщина слоя составляет 1 мкм. На рисунке 2 показана толщина покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al модельного образца № 1.

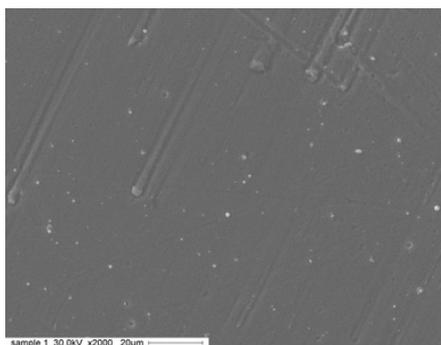


Рисунок 1. Электронно-микроскопическое покрытие Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al

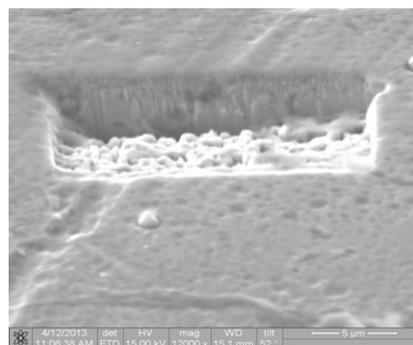


Рисунок 2. Толщина покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al

Для исследования элементного состава были сделаны три пробы на разных участках выбранной площадки покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al. На рисунке 3 показан элементный состав покрытия в одной точке выбранной площадки. В таблице 1 приведены процентные соотношения химических элементов покрытия, а в таблице 2 — погрешности измерения.

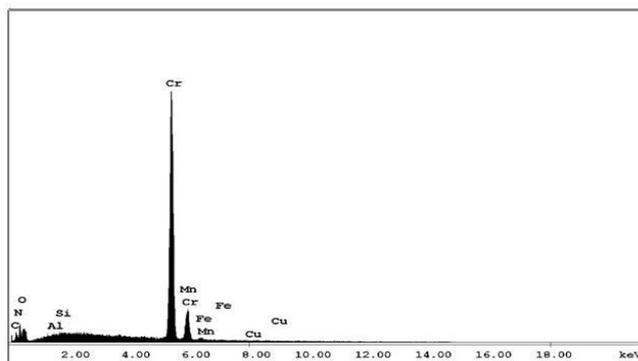


Рисунок 3. РФЭС покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al

Т а б л и ц а 1

Элементный состав покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al

| Element | Wt % | At % | K- Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|----------|--------|--------|--------|
| N | 2,89 | 8,88 | 0,0151 | 1,1767 | 0,4433 | 1,0024 |
| O | 5,72 | 15,38 | 0,0387 | 1,1656 | 0,5765 | 1,0057 |
| Al | 0,17 | 0,27 | 0,0010 | 1,0846 | 0,5532 | 1,0010 |
| Si | 0,29 | 0,45 | 0,0022 | 1,1226 | 0,6748 | 1,0020 |
| Cr | 89,08 | 73,67 | 0,8754 | 0,9802 | 1,0010 | 1,0015 |
| Mn | 0,00 | 0,00 | 0,0000 | 0,9619 | 1,0029 | 1,0004 |
| Fe | 1,26 | 0,97 | 0,0115 | 0,9794 | 0,9295 | 1,0003 |
| Cu | 0,58 | 0,39 | 0,0053 | 0,9445 | 0,9680 | 1,000 |
| Total | 100,00 | 100,00 | | | | |

Т а б л и ц а 2

Погрешности в определении элементного состава покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al

| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| N K | 4,92 | 0,37 | 3,48 | 13,22 |
| O K | 4,23 | 0,37 | 3,79 | 11,36 |
| Al K | 0,71 | 2,98 | 26,03 | 0,24 |
| Si K | 1,41 | 3,35 | 14,56 | 0,42 |
| Cr K | 155,55 | 2,60 | 0,59 | 59,84 |
| Mn K | 0,00 | 2,18 | 0,00 | 0,00 |
| Fe K | 1,37 | 1,91 | 11,95 | 0,72 |
| Cu K | 0,29 | 1,00 | 37,01 | 0,29 |

Результаты исследования фазового состава и структурных параметров образца приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Фазовый состав покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al в газовой среде азота

| Образец | Обнаруженные фазы | Содержание фаз, об. % | Параметры решетки, Å | Размеры ОКР, нм | $\Delta d/d * 10^{-3}$ |
|---|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------|------------------------|
| Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al в газовой среде азота, 40 мин | FeN _{0.0324} | 60,6 | a = 3,598 | 103,37 | 3,460 |
| | TiN _{0.31} O _{0.31} | 39,4 | a = 4,211 | 25,6 | 5,143 |

Для образца № 1 была определена нанотвердость покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al в газовой среде азота, которая равна 7,413 ГПа, что соответствует 686,57 единицам твердости по методу Виккерса (рис. 4). Были определены: модуль текучести данного покрытия, равный 169,51 ГПа; текучесть, которая составляет 0,68 %, и релаксация покрытия, равная 0,05 %. Для определения всех перечисленных выше параметров было определено число Пуассона для покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al в газовой среде азота, равное приблизительно 0,30.

На образец № 2 из нержавеющей стали было нанесено покрытие 12X18H10T + Ti в газовой среде азота в течение 40 мин. В результате исследования мы измерили толщину нанесенного слоя и сделали элементный анализ данного покрытия.

На рисунке 5 показано покрытие 12X18H10T + Ti в газовой среде азота модельного образца до начала исследования.

Для измерения толщины нанесенного слоя покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде азота модельного образца № 2 на его поверхности была вырезана площадка с сфокусированным ионным пучком. Толщина слоя составляет 1,5 микрона. На рисунке 6 показана толщина покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде азота модельного образца № 2.

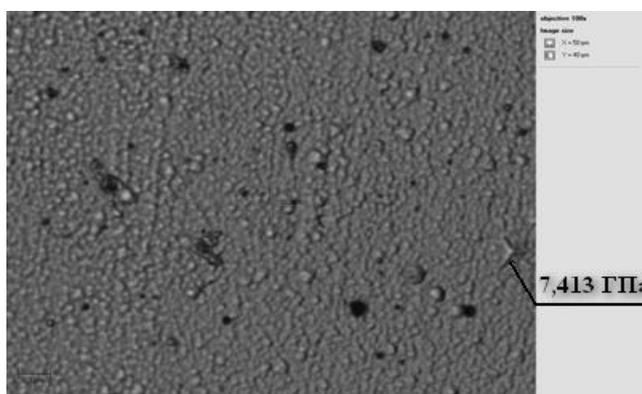


Рисунок 4. Нанотвердость покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al в газовой среде азота

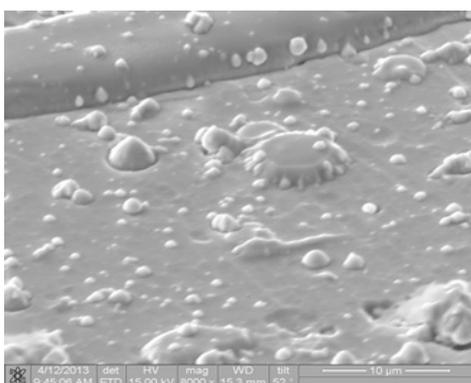


Рисунок 5. Покрытие 12X18H10T + Ti в газовой среде азота

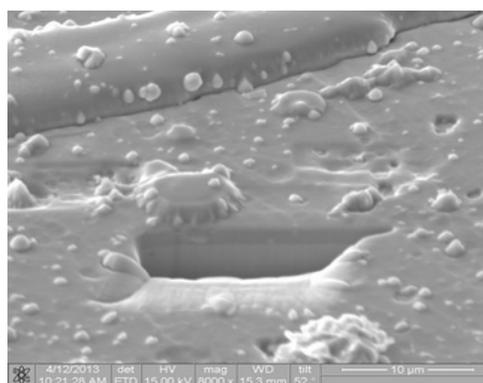


Рисунок 6. Толщина покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде азота

На рисунке 7 показан элементный состав покрытия в одной точке покрытия 12X18H10T с Ti в газовой среде азота.

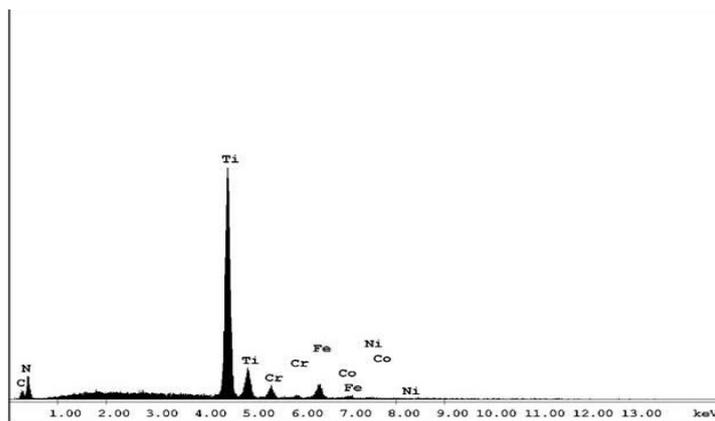


Рисунок 7. Элементный состав покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде азота

В таблице 4 приведены процентные соотношения химических элементов покрытия, в таблице 5 — погрешности измерения.

Т а б л и ц а 4

Элементный состав покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде азота

| Element | Wt % | At % | K- Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|----------|--------|--------|--------|
| N K | 4,47 | 14,18 | 0,0259 | 1,1843 | 0,4877 | 1,0027 |
| Ti K | 73,00 | 67,66 | 0,7304 | 0,9902 | 0,9969 | 1,0137 |
| Cr K | 5,96 | 5,09 | 0,0547 | 0,9860 | 0,9196 | 1,0130 |
| Fe K | 14,17 | 11,26 | 0,1327 | 0,9850 | 0,9486 | 1,0024 |
| Ni K | 2,40 | 1,81 | 0,0230 | 0,9983 | 0,9620 | 1,0000 |
| Total | 100,00 | 100,00 | | | | |

Т а б л и ц а 5

Погрешности в определении элементного состава

| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| N K | 7,87 | 1,08 | 4,74 | 7,27 |
| Ti K | 170,35 | 2,53 | 0,92 | 67,42 |
| Cr K | 9,08 | 1,97 | 4,68 | 4,61 |
| Fe K | 14,74 | 1,50 | 3,37 | 9,83 |
| Ni K | 1,58 | 1,11 | 14,52 | 1,42 |

Результаты исследования фазового состава и структурных параметров приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

Фазовый состав покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде азота

| Образец | Обнаруженные фазы | Содержание фаз, об. % | Параметры решетки, Å | Размеры ОКР, нм | $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$ |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------|----------------------------|
| 12X18H10T + Ti в газовой среде азота | FeN _{0,0324} | 9,8 | $a = 3,592$ | 10,35 | 2,18 |
| | TiN | 85,5 | $a = 4,240$ | 14,71 | 5,873 |
| | Fe- α | 4,6 | $a = 2,864$ | 7,29 | 4,843 |

Для образца № 2 была определена нанотвердость покрытия 12X18H10T с Ti в газовой среде азота, которая равна 35,808 ГПа, что соответствует 3 316, 2 единицы твердости по методу Виккерса (рис. 8). Были определены: модуль текучести покрытия 12X18H10T с Ti в газовой среде азота, который равен 378,56 ГПа, текучесть его составляет -0,15 %, релаксация покрытия равна 0,05 %. Для определения всех перечисленных выше параметров было определено число Пуассона для покрытия 12X18H10T с Ti в газовой среде азота, равное приблизительно 0,27.

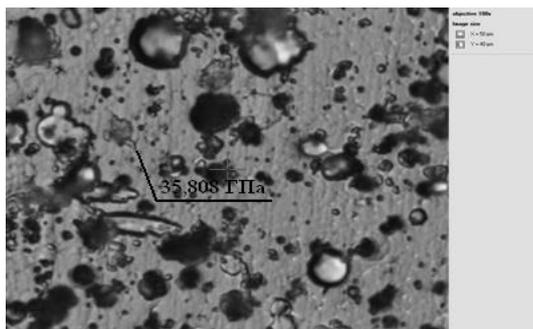


Рисунок 8. Нанотвердость покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде азота

На образец № 3 из нержавеющей стали также было нанесено покрытие 12X18H10T + Ti в газовой среде аргона в течение 40 мин. На рисунке 9 показано покрытие 12X18H10T + Ti в газовой среде аргона образца до начала исследования. Толщина слоя составляет 989,98 нм. На рисунке 10 показана толщина покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде аргона образца № 3.

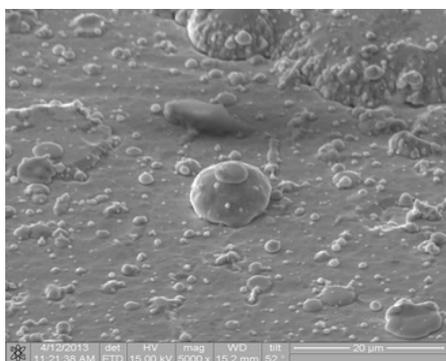


Рисунок 9. Покрытие 12X18H10T +Ti в газовой среде аргона

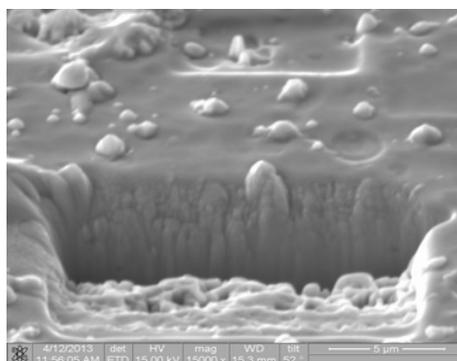


Рисунок 10. Толщина покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде аргона

На рисунке 11 показан элементный состав покрытия в одной точке выбранной площадки покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде аргона. В таблице 7 приведены процентные соотношения химических элементов покрытия, в таблице 8 указаны погрешности измерения.

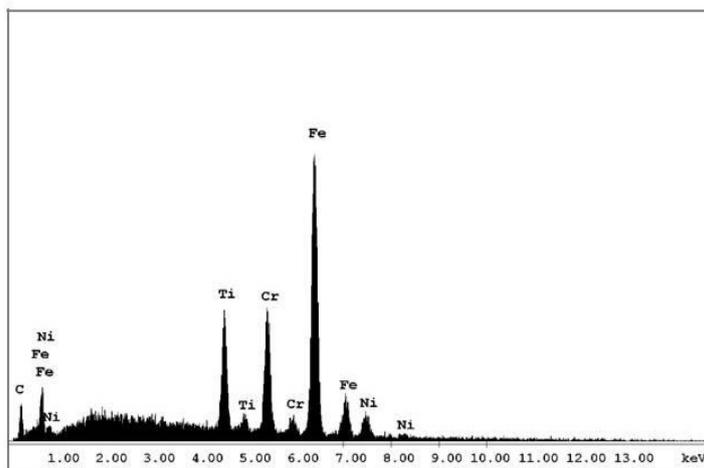


Рисунок 11. Элементный состав покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде аргона

Таблица 7

Элементный состав покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде аргона

| Element | Wt % | At % | K- Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|----------|--------|--------|--------|
| N K | 10,26 | 11,68 | 0,1089 | 1,0015 | 0,9839 | 1,0765 |
| Cr K | 16,05 | 16,83 | 0,1750 | 0,9981 | 0,9836 | 1,1103 |
| Fe K | 64,96 | 63,40 | 0,6408 | 0,9980 | 0,9798 | 1,0089 |
| Ni K | 8,73 | 8,10 | 0,0840 | 1,0127 | 0,9502 | 1,0000 |
| Total | 100,00 | 100,00 | | | | |

Таблица 8

Погрешности в определении элементного состава покрытия

| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| N K | 31,50 | 3,68 | 2,07 | 8,55 |
| Cr K | 36,02 | 3,10 | 1,88 | 11,64 |
| Fe K | 88,33 | 2,45 | 1,14 | 36,02 |
| Ni K | 7,16 | 1,74 | 4,76 | 4,11 |

Для образца № 3 была определена нанотвердость покрытия 12X18H10T + Ti в газовой среде аргона, которая равна 3,339 ГПа, что соответствует 309,27 единицы твердости по методу Виккерса. Как и для первых двух образцов, были определены: модуль текучести, который равен 111,03 ГПа; текучесть, которая составляет 1,07 %; релаксация покрытия, равная 0,08 %. Число Пуассона 0,27.

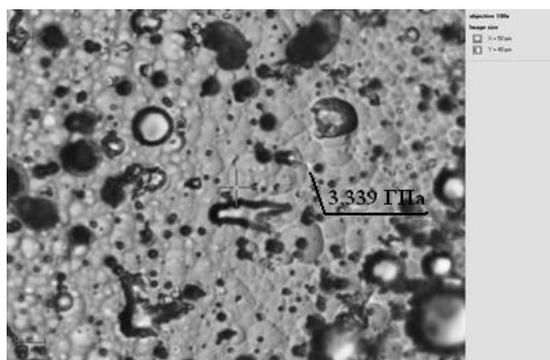


Рисунок 12. Нанотвердость покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al в газовой среде азота

Обсуждение результатов эксперимента

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что при нанесении покрытий в течение 40 мин формируются покрытия толщиной $1 \div 1,5$ мкм.

Элементный анализ показал высокое содержание Cr в покрытии Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al в газовой среде азота — 89,09%. Покрытие 12X18H10T + Ti в газовой среде азота содержит 73 % Ti, а покрытие 12X18H10T с Ti в газовой среде аргона имеет высокое содержание Fe — 64,96 %.

Данное исследование элементного состава показало, что все элементы рабочих катодов присутствуют в их покрытиях, однако соотношение между ними может значительно изменяться. Это хорошо видно из сравнения РФЭС-спектров катода, полученного нами в [7] (рис. 13), и РФЭС покрытия, показанного на рисунке 3.

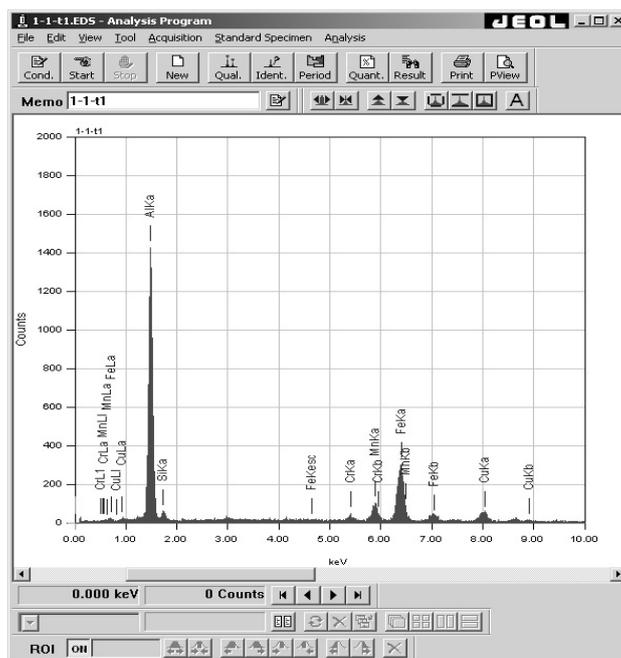


Рисунок 13. РФЭС катода Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al [7]

В первом и во втором покрытиях в результате ионно-плазменной обработки образовались нитриды, что и оправдывает возрастание их нанотвердости. В третьем покрытии нанотвердость увеличилась незначительно относительно нанотвердости подложки.

Для покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al в газовой среде азота нанотвердость равна 7,413 ГПа, для покрытия 12X18Н10Т + Ti в газовой среде азота –35,808 ГПа и для покрытия 12X18Н10Т + Ti в газовой среде аргона она равна 3,339 ГПа. Из приведенных данных следует, что наибольшей нанотвердостью обладает покрытие 12X18Н10Т + Ti, полученное одновременным распылением титанового катода и катода из нержавеющей стали в газовой среде азота. Представляет интерес сравнение полученных результатов с известными данными по наноиндентированию других материалов. Такие данные представлены в таблице 9.

Таблица 9

Свойства материалов, рассчитанные по данным наноиндентирования [15]

| Материал | H, ГПа | E, ГПа | R, % |
|----------------------------------|--------|--------|------|
| Медь | 2,1 | 121 | 14 |
| Титан (OT4-1) | 4,1 | 130 | 19 |
| Многослойная пленка Ti/α-S:H | 8,0 | 128 | 34 |
| Аморфная лента Zr – Cu – Ti – Ni | 11,5 | 117 | 42 |
| Кремний (100) | 11,8 | 174 | 62 |
| Тонкая пленка Ti – Si – N | 28,4 | 295 | 62 |

Результат сравнения показывает, что нанотвердость покрытия 12X18Н10Т + Ti в среде азота превосходит все представленные в таблице 9 материалы, среди которых последние три используются как упрочняющие и абразивные покрытия.

Структурно-фазовый анализ выявил, что покрытие Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al в газовой среде азота имеет две фазы FeN_{0.0324} — 60.6 %, TiN — 39.4 %, покрытие 12X18Н10Т + Ti в газовой среде

азота имеет три фазы $\text{FeN}_{0,0324}$ — 9,8 %, TiN — 85,5 %, $\text{Fe} - \alpha$ — 4,6 %. Последнее обстоятельство приводит к резкому возрастанию нанотвердости. В таблице 10 приведены свойства нитридных покрытий.

Т а б л и ц а 1 0

Свойства нитридных покрытий [16]

| Нитрид | Температура плавления покрытия, °С | Микротвердость покрытия, ГПа | Электропроводность покрытия, $\text{мкОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ | Поверхностное натяжение покрытия, $\text{Дж}/\text{м}^2$ | Поверхностное натяжение металла, $\text{Дж}/\text{м}^2$ |
|--------|------------------------------------|------------------------------|---|--|---|
| TiN | 2945 | 20,0 | 40 | 0,474 | 1,933 |
| ZrN | 2955 | 16,0 | 18 | 0,518 | 2,125 |
| HfN | 3330 | 22,0 | 32 | 0,610 | 2,503 |
| NbN | 2320 | 14,0 | 78 | 0,670 | 2,741 |
| TaN | 3360 | 17,5 | 180 | 0,735 | 3,014 |

Видно, что и в этом случае твердость покрытий 12X18H10T + Ti в газовой среде азота (35,808 ГПа) превосходит твердость всех представленных в таблице 9 покрытий.

Одна из ключевых проблем, которую следует решить при создании наноконпозиционных ионно-плазменных покрытий, — генерация многокомпонентных потоков, осаждаемых на подложку. Основная идея, использованная в настоящей работе, заключалась в следующем: для генерации многокомпонентных потоков ионов различных металлов, осаждаемых на подложку, мы использовали многофазный композиционный катод на одной пушке вакуумной установки и однофазный катод из титана на другой пушке. В процессе одновременного распыления различных катодов ионы металлов перемешиваются в плазме и, после осаждения, формируют покрытие.

Однако механизм формирования покрытий с высокой твердостью остается пока не совсем ясным, и исследования в этой области только начинают проводиться (см., например, [17]).

Заключение

Основной результат, полученный в настоящей работе, — это формирование сверхтвердого покрытия, полученного при одновременном распылении титанового катода и катода 12X18H10T в среде азота, когда происходит образование нитридных фаз. Этот результат имеет важное практическое значение для упрочнения деталей механизмов и машин различных отраслей промышленности.

В настоящее время в условиях ограниченности материальных средств в промышленном комплексе особое значение приобретают технологии, увеличивающие долговечность (ресурс) деталей и узлов машин.

Из-за поверхностного износа 90 % деталей машин выходит из строя. Нанесение сверхпрочных наноразмерных покрытий — один из наиболее эффективных методов увеличения срока жизни детали.

Полученные нами результаты позволяют говорить о создании принципиально новых свойств поверхности — без существенного нагрева и остаточных напряжений.

В Казахстане не выпускают специальных сталей для изготовления большинства деталей механизмов и машин горнодобывающих, машиностроительных и металлургических предприятий, предприятий химической промышленности и сельского хозяйства. Стоимость различных марок нержавеющей и специальной стали колеблется от 800 до 2000 у.е. В Казахстане они не производятся и импортируются из разных стран.

Разрабатываемые нами технологии придают изделиям из простых марок сталей, которые производятся в Казахстане, эксплуатационные характеристики, не уступающие изделиям из спецсталей. Это приведет к снижению себестоимости продукции примерно в 5–12 раз.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований».

Список литературы

- 1 Кривобоков В.П., Сочугов Н.С., Соловьев А.А. Плазменные покрытия (свойства и применение). — Томск: Изд. Томск. политехн. ун-та, 2011. — 137 с.
- 2 Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Шейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. — М.: Техносфера, 2012. — 640 с.
- 3 Watanabe H., Sato Y., Nie C. et al. The mechanical properties and microstructure of Ti-Si-N nanocomposite films by ion plating // Surf. and Coat. Technol. — 2003. — Vol. 169–170. — P. 452–455.
- 4 Carvalho S., Ribeiro E., Rebouta L. et al. Effect of morphology and structure on the elastic behavior of (Ti, Si, Al)N nanocomposites // Surf. and Coat. Technol. — 2003. — Vol. 174–175. — P. 984–991.
- 5 Flink A., Larson T., Sjolen J. et al. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti, Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability // Surf. and Coat. Technol. — 2005. — Vol. 200. — P. 1535–1542.
- 6 Li Z.G., Mori M., Miyake S. et al. Structure and properties of Ti – Si – N films prepared by ISP assisted magnetron sputtering // Surf. and Coat. Technol. — 2005. — Vol. 193. — P. 345–349.
- 7 Гученко С.А., Ибраев Н.Х., Афанасьев Д.А. Композиционные катоды для ионно-плазменных покрытий // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2009. — № 4 (56). — С. 41–47.
- 8 Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. и др. Влияние технологических параметров на свойства композиционных покрытий Mn – Fe – Cu – Al // Вестн. развития науки и образования. — 2011. — № 2. — С. 18–23.
- 9 Юров В.М., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. Наноструктурные покрытия на основе бинарных сплавов алюминия // Вестн. КазНУ им. Аль-Фараби. Серия физ. — 2011. — № 2 (37). — С. 38–44.
- 10 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.
- 11 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Влияние технологических параметров осаждения на поверхностное натяжение композиционных покрытий // Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований. — 2012. — № 5. — С. 55–58.
- 12 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Поверхностное натяжение ионно-плазменных покрытий // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2012. — № 2 (66). — С. 13–21.
- 13 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Образование ячеистой наноструктуры при формировании ионно-плазменных покрытий // Тр. 8-й Междунар. науч. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент». — Караганда: Изд. Караганд. ун-та, 2012. — С. 288–294.
- 14 Лауринас В.Ч., Юров В.М., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Влияние лазерного облучения на свойства многофазных покрытий // Изв. НАН РК. — 2013. — № 2. — С. 155–159.
- 15 Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в наномасштабе (обзор) // ФТТ. — 2008. — Т. 50. — № 12. — С. 2113–2142.
- 16 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. и др. Структура и свойства многофазных ионно-плазменных покрытий. — Караганда: Изд. Казахстанско-Российского ун-та, 2013. — 150 с.
- 17 Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф. и др. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti – V – Zr – Nb – Hf и высокопрочных нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом // Письма в ЖТФ. — 2012. — Т. 38. — Вып. 13. — С. 40–47.

В.Ч.Лауринас, О.Н.Завацкая, С.А.Гученко

Композициялық бүркемелердің қасиеттері мен құрылымдық-фазалық құрамы

Азот газы ортасында алынған композициялық бүркемелердің қасиеттері мен құрылымдық-фазалық құрамын зерттеудің эксперименталдық нәтижелері келтірілген. Нәтижелер CuK_α - сәулелі XRD-6000 дифрактометрдің көмегімен алынған. Беркович индентерін қолданып, Оливер және Фара әдісімен наноиндентирлеу жүйесінің көмегімен композициялық бүркемелердің нанокаттылығы мен аққыштық модулі анықталған. Quanta 200 3D қондырғысының көмегімен бүркеменің бүкіл қалыңдығы бойынша элементтік құрамы зерттелді. Эксперименталдық алынған нәтижелерді сараптау композициялық бүркемелердің физикалық-механикалық қасиеттері мен құрылымына газдық ортаның әсерін анықтауға мүмкіндік берді.

V.Ch.Laurinas, O.N.Zavatskaya, S.A.Guchenko

Structurally-phase structure and properties of composite coverings

Results of an experimental research of phase structure and structural parameters of the composite coverings received in the environment of nitrogen are resulted. Results are received on spectrometer XRD-6000 on $\text{CuK}\alpha$ -radiation. By means of initiation system on method of Oliver and Fara with use of a prism of Berkovich is defined nanohardness of composite coverings and their module of fluidity. On installation Quantata 200 3D the element analysis on a thickness of a covering is carried out. The analysis of the received experimental results has allowed to reveal influence of gas atmosphere on structural and physico-mechanical properties of composite coverings.

References

- 1 Krivobokov V.P., Sochugov N.S., Solov'ev A.A. *Plasma coverings (properties and application)*, Tomsk: Publ. House of Tomsk polytechnical university, 2011, 137 p.
- 2 Berlin E.V., Koval N.N., Scheidman L.A. *Plasma chemical-thermal processing of a surface of steel details*, Moscow: Technosphere, 2012, 640 p.
- 3 Watanabe H., Sato Y., Nie C. et al. *The mechanical properties and microstructure of Ti-Si-N nanocomposite films by ion plating* // Surf. and Coat. Technol., 2003, vol. 169–170, p. 452–455.
- 4 Carvalho S., Ribeiro E., Rebouta L. et al. *Effect of morphology and structure on the elastic behavior of (Ti, Si, Al)N nanocomposites* // Surf. and Coat. Technol., 2003, vol. 174–175, p. 984–991.
- 5 Flink A., Larson T., Sjolen J. et al. *Influence of Si on the microstructure of are evaporated (Ti, Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability* // Surf. and Coat. Technol., 2005, vol. 200, p. 1535–1542.
- 6 Li Z.G., Mori M., Miyake S. et al. *Structure and properties of Ti – Si – N films prepared by ISP assisted magnetron sputtering* // Surf. and Coat. Technol., 2005, vol. 193, p. 345–349.
- 7 Guchenko S.A., Ibraev N.H., Afanasev D.A. *Composite cathodes for ionic-plasma coverings* // Bull. of KarSU. Ser. Physics, 2009, No. 4 (56), p. 41–47.
- 8 Yurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H., et al. *Influence of technological parameters on properties of composite coverings Mn – Fe – Cu – Al* // the Bull. of development of science and education, 2011, No. 2, p. 18–23.
- 9 Yurov V.M., Ibraev N.H., Guchenko S.A. *Nanostructural coverings on the basis of binary alloys of aluminium* // Bull. of KazNU of name Al-Farabi. A series physics, 2011, No. 2 (37), p. 38–44.
- 10 Yurov V.M., Vertjagina E.N., Guchenko S.A., et al. *Influence of an ionic irradiation on properties of nanostructural coverings Zn – Al and Fe – Al* // Modern high technologies, 2011, No. 5, p. 63–68.
- 11 Yurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavatskaya O.N. *Influence of technological parameters of a deposition on the surface tension of composition coverings* // International magazine of applied and basic researches, 2012, No. 5, p. 55–58.
- 12 Yurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavatskaya O.N. *Superficial tension of ionic-plasma coverings* // Bull. of KarSU. Ser. Physics, 2012, No. 2 (66), p. 13–21.
- 13 Yurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavatskaya O.N. *Formation of cellular nanostructure at formation of ionic-plasma coverings* // Works VIII the International scientific conference «Chaos and structures in nonlinear systems. The theory and experiment», Karaganda: Publ. KarGU, 2012, p. 288–294.
- 14 Laurinas V.Ch., Jurov V.M., Guchenko S.A., Zavatskaya O.N. *Influence of a laser irradiation on properties of multiphase coverings* // News of National academy RK, 2013, No. 2, p. 155–159.
- 15 Golovin J.I. *Nanoinitiation and mechanical properties of materials in a nanoscale (review)* // Physics status solidi, 2008, vol. 50, No. 12, p. 2113–2142.
- 16 Yurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., et al. *Structure and properties of multiphase ionic-plasma coverings*, Karaganda: Publ. House of the Kazakhstan-Russian university, 2013, 150 p.
- 17 Sobol O.V., Andreev A.A., Gorban V.F., et al. *About reproducibility of a single-phase structural condition multielement of highly entropy system Ti – V – Zr – Nb – Hf and highly rigid nitrides on its basis at their formation by a vakuumno-arc method* // Letters in JTF, 2012, vol. 38, No. 13, p. 40–47.

В.М.Юров

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Механическая прочность металлических наноструктур

В статье использован подход к механической прочности нанокристаллов, основанный на анализе элементарных носителей разрушения с позиций неравновесной статистической термодинамики. Получено уравнение, связывающее предел текучести кристалла с его пределом упругости. Уравнение является аналогом известного уравнения Холла-Петча. Однако в полученное уравнение входят члены, позволяющие более корректно провести анализ размерных эффектов в нанокристаллических материалах. Подобный анализ проведен для металлических наноструктур. Показано, что, начиная с критического размера нанокристалла, повышение его твердости сменяется на обратный эффект. Для целого ряда металлов приведены значения критического размера нанокристалла.

Ключевые слова: прочность, наноструктура, предел текучести, предел упругости, размерный эффект, термодинамика.

Введение

Экспериментальные исследования механических свойств наноматериалов показали, что предел прочности, твердость многих металлов (Pd, Cu, Ag, Ni и др.) значительно выше, чем в соответствующих массивных аналогах [1, 2]. Увеличение твердости и прочности с уменьшением размера зерна до некоторого критического размера практически характерно для всех кристаллов. Это вытекает из известного уравнения Холла-Петча, что предел текучести σ_T зависит обратно пропорционально от среднего размера зерна d [2]:

$$\sigma_T = \sigma_M + kd^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_M — предел прочности монокристалла; k — некоторый размерный коэффициент.

Соотношение (1) достаточно хорошо выполняется в широком диапазоне значений d вплоть до 1 мкм. Значения σ_T , полученные экстраполяцией в область размера $d < 100$ нм, в 2–3 раза превышают таковые для традиционных материалов [1, 2]. Экспериментальные результаты, полученные на нанокристаллах, показывают, что они значительно прочнее крупнозернистых аналогов. Нанофазные Cu, Pd, Fe с размером зерна — 5 нм, полученные компактированием ультрадисперсных порошков, показали значения твердости в 2–5 раз выше, чем у образцов с обычным размером зерна.

Можно констатировать, что твердость металлов и керамических материалов возрастает по мере того, как размер зерна переходит в нанофазную область. Однако величина размера зерна, до которой происходит упрочнение, зависит от ряда факторов, и природа этого явления не совсем ясна. Обычно соотношение Холла-Петча (1) выполняется для значительной части исследованных наноматериалов лишь до определенного размера зерна, а при более низких его значениях наблюдаются обратные эффекты: твердость (прочность) падает по мере снижения размера зерна.

В настоящее время не совсем ясно, соответствуют ли значения твердости, полученные для реальных компактированных наноматериалов, идеально плотным наносистемам. Поведение наноматериалов в данном случае может быть замаскировано вкладами от остаточной пористости — трещинами и другими дефектами, возникающими в наноматериалах вследствие особенностей методов их получения. Вопрос о природе микродефектов, возникающих в наноматериалах, и их роли в формировании свойств остается в значительной степени открытым. В частности, не совсем ясным является проявление дислокационного механизма в процессе деформации наноматериалов. Теоретическая трактовка уравнения Холла-Петча основывается на рассмотрении границ как барьеров для сдвига от зерна к зерну. Однако в наноразмерных зернах могут не реализовываться скопления дислокаций, достаточных для реализации сдвигового механизма деформации.

Несмотря на большое количество работ по исследованию влияния размерного фактора на механические свойства наноструктур, физические механизмы этого влияния остаются предметом продолжающихся дискуссий. обстоятельный обзор этой проблемы приведен в работе [3]. Там отмечается, что сейчас наметилось три систематических теоретических подхода для выяснения роли размерного эффекта в механической прочности наноструктур. Первые два из них используют методы компью-

терного моделирования: методы молекулярной динамики и 3D-динамики дискретных дислокаций. Третий — базируется на уравнениях дислокационной кинетики, описывающих эволюцию плотности дислокаций в наноматериале с учетом структурных особенностей межзеренных границ и поверхности микро- и нанокристаллов как источников, стоков и барьеров для дислокаций.

В настоящей работе мы используем другой подход к механической прочности нанокристаллов, основанный на анализе элементарных носителей разрушения (фрустронов) с позиций неравновесной статистической термодинамики. Основы такого подхода изложены нами в ряде работ (см., например, [4–6]).

Неравновесная термодинамика процесса разрушения

Дефекты в твердом теле или поверхностном слое (дислокации, поры и т.д.) будем рассматривать как систему невзаимодействующих частиц (источников разрушения — фрустронов [7]), погруженную в термостат. Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием дефектов с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью P) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью F). Диссипативные процессы приводят к тому, что вторичное поле (отклик системы) всегда меньше первичного, вызывающего образование дефектов.

Поскольку подсистема дефектов обменивается с термостатом только энергией, то соответствующий им ансамбль частиц будет каноническим. В этом случае выражение для статистической энтропии имеет вид:

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i, \quad (1)$$

где f_i — функция распределения; k — постоянная Больцмана.

Дифференцируя (1) по времени и преобразуя, получим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} (l h f_i - \ln f_j) (P_{ij} f_i - P_{ji} f_j), \quad (2)$$

где P_{ij} — вероятность перехода из начального i (с энергией E_i) в возбужденное состояние j (с энергией E_j).

Для диссипативных процессов принцип детального равновесия имеет вид:

$$\frac{g_i P_{ij}}{g_j P_{ji}} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}}, \quad (3)$$

где g_i, g_j — статистические веса для уровней E_i и E_j .

Тогда (2) примет вид:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} P_{ij} (\ln f_i - \ln f_j) \left(f_i - \frac{g_i}{g_j} f_j e^{\frac{E_i - E_j}{kT}} \right). \quad (4)$$

Из уравнения (4), опуская промежуточные вычисления (подробное решение изложено нами в работе [6]), для вероятности диссипативных процессов получаем выражение:

$$P = \frac{2\Delta S}{k\tau} \exp \left\{ -\frac{E_m - G^0/N}{kT} \right\}, \quad (5)$$

где G^0 — термодинамический потенциал термостата; ΔS — изменение энтропии в диссипативном процессе; E_m — среднее значение энергии основного состояния источников; τ — время релаксации.

Для функции отклика Φ системы на внешнее поле имеем:

$$\Phi = \frac{F}{F + P}, \quad (6)$$

где P — вероятность диссипативного процесса и определяется (6); F определяет вероятность перехода в возбужденное состояние за счет первичного внешнего поля, причем $F = 1/\tau_p$, где τ_p — время жизни возбужденного состояния. С учетом (5) выражение (6) примет вид:

$$\Phi = \frac{1}{1 + \frac{\tau_p}{\tau} \frac{2\Delta S}{k} \exp \left(-\frac{E_m - G^0/N}{kT} \right)}. \quad (7)$$

Обозначая предэкспоненциальный множитель в (7) через C , получим:

$$\Phi = \frac{1}{1 + C \exp\left(-\frac{E_m - G^0/N}{kT}\right)}. \quad (8)$$

Размерные эффекты в прочности малых частиц

Уравнение (8) можно линеаризовать, тогда получим:

$$\Phi = \frac{T}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0}, \quad (9)$$

где A — работа (энергия) разрушения; T — температура; G^0 — потенциал Гиббса; C_1 — постоянная.

По гипотезе Бонда [8], полная работа разрушения пропорциональна среднему геометрическому между объемом и площадью поверхности образца:

$$A = K_B \sqrt{d^2 d^3} = K_B d^{2,5}. \quad (10)$$

Для малых частиц основную роль играет поверхность, так что $G^0 = \sigma \cdot S = \sigma \cdot \pi d^2$; σ — поверхностное натяжение. В качестве функции отклика системы на приложенное разрушающее напряжение возьмем функцию $1/(\sigma_T - \sigma_M)$, где величины σ_T и σ_M определены в (1). Тогда уравнение (9) примет вид

$$\sigma_T = \sigma_M + C \sigma d^{-1/2}. \quad (11)$$

Уравнение (11) по форме совпадает с уравнением Холла-Петча (1). Однако коэффициенты пропорциональности в обеих формулах различаются. В нашем случае поведение предела текучести малых частиц определяется также величиной их поверхностного натяжения σ .

Размерные эффекты в поверхностном натяжении малых частиц

Основы термодинамики криволинейных границ раздела были заложены еще Дж. Гиббсом [9]. Затем Р.Толмен и его последователи свели эту проблему к учету размерной зависимости поверхностного натяжения. В 1949 г. Р.Толмен [10] вывел свое известное уравнение для поверхностного натяжения σ :

$$\sigma / \sigma_\infty = (1 + 2\delta / R_s)^{-1}. \quad (12)$$

Здесь σ_∞ — поверхностное натяжение для плоской поверхности; R_s — радиус поверхности натяжения; $\delta > 0$ — расстояние между эквивалентной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы.

Порядок величины параметра δ , называемого толменовской длиной, или постоянной Толмена, должен быть сравним с эффективным молекулярным диаметром a .

При $R \gg \delta$ формула Толмена может быть переписана в виде

$$\sigma / \sigma_\infty = 1 - 2\delta / R. \quad (13)$$

Таким образом, подход Толмена сводится к учету поправки на кривизну поверхности к макроскопическому значению поверхностного натяжения σ_∞ .

В работе [11] нами получено выражение для размерной зависимости поверхностного натяжения нанокристалла, аналогичное (13):

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \left(1 - \frac{r_k}{r_k + r}\right), \quad (14)$$

где r_k — критический радиус.

Рассчитанные нами значения критического радиуса для большинства металлов таблицы Менделеева приведены ниже в таблице.

Критический радиус частиц чистых металлов (М)

| <i>M</i> | <i>r_{k, нм}</i> |
|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|
| Li | 1,4 | Sr | 8,3 | Sn | 2,0 | Cd | 1,9 | Fe | 3,1 | Gd | 7,6 | Ac | 7,1 |
| Na | 2,1 | Ba | 8,9 | Pb | 2,6 | Hg | 0,8 | Co | 2,8 | Tb | 7,5 | Th | 9,6 |
| K | 3,7 | Al | 2,2 | Se | 1,9 | Cr | 3,8 | Ni | 2,7 | Dy | 7,6 | U | 4,2 |
| Rb | 4,2 | Ga | 0,9 | Te | 3,5 | Mo | 6,5 | Ce | 5,4 | Ho | 7,8 | Np | 2,6 |
| Cs | 5,2 | In | 1,6 | Cu | 2,3 | W | 8,4 | Pr | 6,0 | Er | 7,8 | Pu | 2,7 |
| Be | 1,8 | Tl | 2,4 | Ag | 3,1 | Mn | 2,8 | Nd | 6,4 | Tm | 7,4 | Am | 6,4 |
| Mg | 3,1 | Si | 4,9 | Au | 3,3 | Tc | 5,1 | Sm | 6,3 | Yb | 6,5 | Bk | 5,2 |
| Ca | 7,0 | Ge | 4,0 | Zn | 1,5 | Re | 7,1 | Eu | 8,3 | Lu | 8,2 | - | - |

Из таблицы видно, что критический радиус чистых металлов не превышает 10 нм, а размерные эффекты начинаются примерно при 9 *r_k*.

С учетом (14) уравнение (11) переписывается в виде

$$\sigma_T = \sigma_M + C\sigma_\infty \left(1 - \frac{r_k}{r_k + d}\right) \cdot d^{-1/2}. \tag{15}$$

Таким образом, из уравнения (15) следует, что уравнение Холла-Петча перестает быть справедливым при критическом радиусе частиц меньше 9 *r_k*.

Для малых *d* (т.е. при *d* < *r_k*) А.И. Русанов [12] получил асимптотическую линейную зависимость:

$$\sigma = Kd. \tag{16}$$

Здесь *K* — коэффициент пропорциональности. Формула (16) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы.

В этом случае уравнение (11) принимает вид

$$\sigma_T = \sigma_M + CKd^{1/2}. \tag{17}$$

Уравнение (17) показывает обратный эффект по отношению к уравнению Холла-Петча.

Рассмотренное выше поведение механических свойств наноструктур свидетельствует о многоуровневой иерархии, возникающей в деформируемом твердом теле, и может быть описано в рамках структуры поверхностного слоя, предложенной нами в работе [13] и изображенной на рисунке 1.

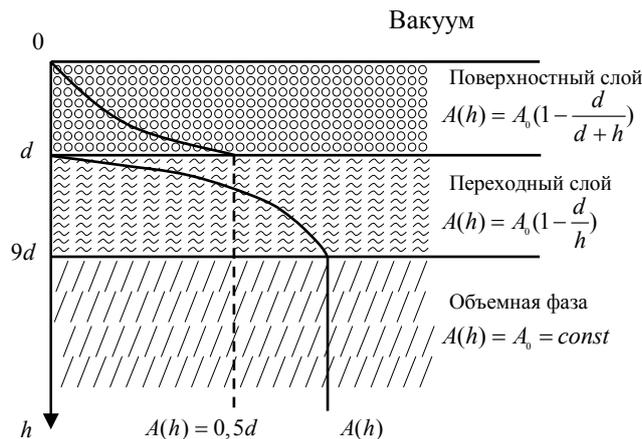


Рисунок 1. Схематическое изображение поверхностного слоя

Здесь *A(h)* — некоторое физическое свойство твердого тела в зависимости от его характерного размера *h*. Видно, что в переходном и следующем за ним поверхностном слое физические свойства являются нелинейными и размерно зависимыми.

В переходном слое при *r_k* < *d* < 9 *r_k* уравнение Холла-Петча справедливо, но при *d* < *r_k* справедливо уравнение (17). Сказанное иллюстрирует рисунок 2 из работы [3].

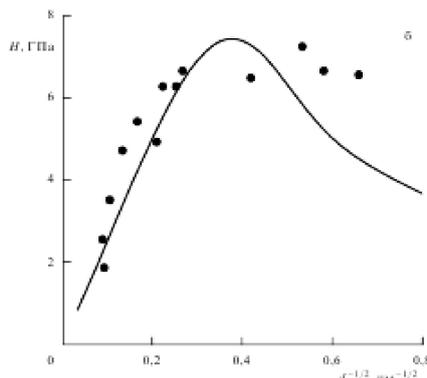


Рисунок 2. Зависимость микротвердости сплава Ni-W от размера зерна d [3]

Из рисунка 2 видно, что при размерах зерна 7–10 нм соотношение Холла-Петча нарушается и стремится к обратному, причем степень $p = 0,2-0,5$ [3], то есть близко к соотношению (17).

Из таблицы следует, что для вольфрама критический радиус равен 8,4 нм, то есть в пределах ошибок эксперимента он попадает в указанный выше диапазон.

Таким образом, результаты, представленные в таблице, могут быть использованы для оценки размера металлических наноструктур, когда упрочняющие свойства сменяются на разупрочняющие.

Заключение

Предложенные в настоящей работе модели механических свойств металлических наноструктур неплохо согласуются с экспериментом и могут быть использованы при конструировании новых наноматериалов.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований».

Список литературы

- 1 Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // ФММ. — 2000. — Т. 89. — № 1. — С. 91–112.
- 2 Андриевский Р.Л., Глезер А.М. Прочность наноструктур // УФН. — 2009. — Т. 179. — № 4. — С. 337–358.
- 3 Малыгин Г.А. Прочность и пластичность нанокристаллических материалов и наноразмерных кристаллов // УФН. — 2011. — Т. 181. — № 11. — С. 1129–1156.
- 4 Юров В.М. Термодинамика люминесцирующих систем // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2005. — № 3 (39). — С. 13–15.
- 5 Юров В.М. Магнитная восприимчивость малых частиц ферромагнетиков // Современные проблемы науки и образования. — 2009. — № 4. — С. 56–59.
- 6 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. и др. Структура и свойства многофазных ионно-плазменных покрытий. — Караганда: Изд. Казахстанско-Российского ун-та, 2013. — 150 с.
- 7 Олемской А.И., Кацнельсон А.А. Синергетика конденсированной среды. — М.: УРСС, 2003. — 336 с.
- 8 Партон В.З. Механика разрушения: от теории к практике. — М.: Наука, 1990. — 240 с.
- 9 Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. — М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. — 303 с.
- 10 Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J.Chem. Phys. — 1949. — Vol. 17. — № 2. — P. 333–337.
- 11 Юров В.М. Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2012. — № 1 (65). — С. 72–82.
- 12 Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 346 с.
- 13 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Толщина поверхностного слоя чистых металлов // Современные проблемы науки и образования / [Электронный журн.] — 2012. — № 5. <http://science-education.ru/105-693>.

В.М.Юров

Металдық наноқұрылымдардың механикалық беріктігі

Мақалада наноқұрылымдардың механикалық беріктігін зерттеуге элементар қиратуды тасымалдаушыларды тепе-теңдіксіз статистикалық термодинамика жағынан сараптау әдісі қолданылған. Кристалдың аққыштық шегі мен серпімділік шегін байланыстыратын теңдеу алынған. Теңдеу белгілі Холл-Петч теңдеуіне ұқсас. Сонымен қатар теңдеуде нанокристалдық материалдардағы размерлік эффектілерді сараптауға мүмкіндік беретін қосымша мүшелер бар. Осындай сараптау металдық наноқұрылымдарға жасалды. Нанокристалдардың сындық өлшемдерінен бастап қаттылықтың өсуі кері эффектіге ұласады. Бірқатар металдар үшін нанокристалдардың сындық өлшемдері келтірілген.

V.M.Yurov

Mechanical durability Metal Nanostructures

In work the approach to mechanical durability of the nanocrystals, based on the analysis of elementary carriers of destruction from positions of nonequilibrium statistical thermodynamics is used. The equation connecting a limit of fluidity of a crystal with its limit of elasticity is received. The equation is analogue of the known equation of the Hall-Petch. However the members allowing more correctly to carry out the analysis of dimensional effects in nanocrystal materials enter into the received equation. The similar analysis is spent for metal nanostructures. It is shown, that, since the critical size of a nanocrystal, increase of its hardness is replaced with a boomerang effect. For variety of metals values of the critical size of a nanocrystal are resulted.

References

- 1 Andrievsky R.A., Glezer A.M. *Dimensional effects in nanocrystal materials. II. Mechanical and physical properties* // FMM, 2000, vol. 89, No. 1, p. 91–112.
- 2 Andrievsky R.A., Glezer A.M. *Durability of nanostructures* // Successes of physical sciences, 2009, vol. 179, No. 4, p. 337–358.
- 3 Malygin G.A. *Durability and plasticity of nanocrystal materials and nanodimensional crystals* // Successes of physical sciences, 2011, vol. 181, No. 11, p. 1129–1156.
- 4 Yurov V.M. *Thermodynamics of luminescing systems* // Bull. of KarSU. Ser. Physics, 2005, No. 3 (39), p. 13–15.
- 5 Yurov V.M. *Magnetic susceptibility of small particles of ferromagnetic* // Modern problems of science and education, 2009, No. 4, p. 56–59.
- 6 Yurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Vertjagina E.N., Zavatskaya O.N. *Structure and properties of ionic-plasma coverings*, Karaganda: the Publishing polygraphic centre of the Kazakhstan-Russian university, 2013, 150 p.
- 7 Olemskoj A.I., Katsnelson A.A. *Synergetics condensed by sredy*, Moscow: URSS, 2003, 336 p.
- 8 Parton V.Z. *Mechanics of destruction: from the theory to praktike*. Moscow: Nauka, 1990, 240 p.
- 9 Gibbs J.V. *Thermodynamic works*, Moscow-Leningrad: GITTL, 1950, 303 p.
- 10 Tolman R.C. *The effect of droplet size on surface tension* // J.Chem. Phys., 1949, vol. 17, No. 2, p. 333–337.
- 11 Yurov V.M. *Superficial tension and Tolmen's constant of metals* // Bull. of KarSU. Ser. Physics, 2012, No. 1 (65), p. 72–82.
- 12 Rusanov A.I. *Phase balance and the superficial phenomena*, Leningrad: Chemistry, 1967, 346 p.
- 13 Yurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavatskaya O.N. *Thickness of a blanket of pure metals* // Modern problems of science and education, electronic magazine, 2012, No. 5, www.science-education.ru.105-6930 <http://www.science-education.ru.105-6930>.

ЖЫЛУ ФИЗИКАСЫ ЖӘНЕ ТЕОРИЯЛЫҚ ЖЫЛУ ТЕХНИКАСЫ ТЕПЛОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

UDC 621.7

M.Stoyev¹, K.Kussaiynov², K.M.Turdybekov², N.N.Shuyushbayeva², Zh.A.Kuzhukhanova²

¹South West University of «Neofit Rilskii», Blagoevgrad, Bulgaria;
²Ye.A.Buketov Karaganda State University (E-mail: exciton@list.ru)

Electro technology of heat exchange drilling in rocky soil

The aim of the study is to develop scientific and practical principles of implementation of energy saving heat pump technology for heat and cold supply to residential, public and industrial premises on the basis of alternative and renewable sources of energy. One of the effective methods to generate heat from groundwater by means of heat pump technology is the use of wells for consolidation of heat exchange elements produced by drilling. Fundamentally new innovative method of making wells is electro-hydraulic drilling. When electro-hydraulic drilling electrical energy directly in the bottomhole transforms into mechanical energy of shock waves that can break up rocks. This paper describes the results of studies of the impact of electro-hydraulic pulse on hard and superhard rock minerals.

Key words: heat pumps, heat exchangers, wells, electro hydraulic drilling.

One of the energy efficient method is the generation of thermal energy using heat pump technology which makes it possible by saving energy to use: ground heat, ground water, water reservoir, natural kill and etc. [1]. Environmental benefits from the use of this technology is that it completely avoids the local greenhouse gas emissions from fuel combustion. Therefore, the replacement of old boilers which use gas or liquid fuel for the systems in the basis of which there is heat pump considered to be a priority and urgent task. The solution of which will not only reduce the consumption of fossil fuels but also greatly reduce the emissions of carbon dioxide.

Heat pump is space-saving, efficient and environmentally friendly heating system, allowing to get heat for hot water supply and heating houses through the use of low grade heat source by carrying it to heat-transfer with higher temperature.

The benefits of heat pump include efficiency: it takes only 5 kWh per hour of electricity for equipment to transfer 1 kWh of thermal energy to the heating system. When using heat pump the fuel efficiency is increasing as the conversion of thermal energy to electricity in large power plants occurs with an efficiency of up to 50 %. Another advantage of heat pump is the ability to switch from heating mode in winter to conditioning mode in summer, just instead of radiators the fan coil units or the system of «cool ceiling» are connected to external collector.

The main heat exchanger element of low grade heat soil collection system is vertical ground heat exchanger of coaxial type which is located outside along the perimeter of the building. These heat exchangers are installed in wells to a depth from 32 to 35 m each arranged near structure.

Nowadays there are a lot of types of drilling equipment which are widely used on the territory of Kazakhstan [2, 3]. However, the process of drilling itself is quite difficult and labor consuming on the territory of Central Kazakhstan in particular when using small drilling equipment because of the complex geology of soil.

At a depth of 10 meters in the soil there are sand and loam, on up to 40–50 meters there are clay, the remains of rocks, residual soil, at a depth of 80–100 meters, on the level of water horizon, you can meet conglomerate, sandstone, siltstone with parting lignite. In many areas rocky slabs occur quite close to the surface.

Widely used today mechanical screw drilling technology is more effective in soft ground in the absence of hard rock and rocky slabs. Drilling to a depth of 35–50 meters with a diameter wells up to half a meter can be difficult if the above obstructions.

Electro-hydraulic drilling is a fundamentally new way of drilling and still has not yet found industrial application, the research task and practical intrusion of this technology to date remains relevant.

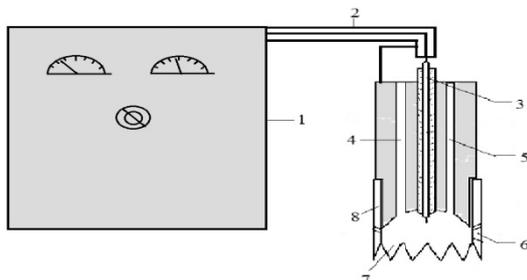
Unique advantages of this new technology include the followings:

- opportunity to carry out work in a limited spatial capacity (constructed buildings, covered accommodation, basement and etc.) which is almost impossible with conventional drilling methods because of unhandiness equipment;
- longstanding reliable operation due to the absence of friction and wearing part of equipment;
- ease of operation and maintenance, achieved by using as an active part the accessible cable-electrode which is considered to be consumable part;
- low energy consumption and environmentally friendliness of the work.

This technology compared to the conventional can destroy constraints as hard rocks more effectively and in the short time during drilling heat exchangers influenced by shock waves in the high voltage discharge within a fluid.

Electro-hydraulic effect represents high voltage discharge within a fluid. When the formation of an electrical discharge in a liquid the energy release occurs within a relatively short period of time. Powerful high voltage electric pulse with sharp rise-up portion causes a variety of physical phenomena. Such as the occurrence of super high hydraulic pulse pressure, electromagnetic radiation in a wide frequency range under certain conditions up to x-ray, cavitation phenomena [4, 5]. Electrohydropulse phenomena as the physical basis of various electro technology is well studied [6–9].

For generating short rise-up portion voltage pulse applied to discharge gap in a fluid the gas discharge gap — gas discharge was used, and as for certain energy pulse the electric storage capacitor was exploited. We have developed and practically implemented electro-hydraulic installation and operating cell for drilling (Fig. 1).



1 — electro-hydraulic installation; 2 — coaxial cable-electrode; 3 — central electrode; 4 and 5 — channels supplying cleaning fluid; 6 — hole in a crown drill for gas outlet; 7 — crown jag; 8 — crown drill

Figure 1. The scheme of electro-hydraulic drill



Figure 2. Appearance of electro-hydraulic drill

The installation consists of electro-hydraulic installation (power supply, high-voltage generator, impulse capacitor, discharge) (1), coaxial cable-electrode (2), and electro-hydraulic drill with central electrode in its construction (3), (4) and (5) channels supplying cleaning fluid, (6) — hole in a crown drill for gas outlet, (7) — crown jag, (8) — crown drill.

Appearance of electro-hydraulic drill is shown on the picture (Fig. 2).

Installation operates as follows. Impulse capacitor (3) is charged by a high-voltage generator (2), powered from the adjustable source of current (1). When the specified voltage a discharge (4) breakdown occurs and all the energy stored in the capacitor is transmitted to the working gap of electro-hydraulic drill through a cable-electrode. The impulse electrical discharge in a fluid occurs which is the source of powerful mechanical shock waves, reflected from the crown drill it affects the treated rock, thus breaking it into small pieces.

As a result of an experimental study the optimal values of time and the amount of electric sparks when electro-hydraulic drilling of rocks were determined, also the time at which stones and hard rocks were crushed during the drilling.

The objects of electrohydropulse treatment were solid rocks in the form of natural stones. Natural stones are very diverse in its structure material, often built of various minerals, frequently in the process of formation and subsequent occurrence in the earth's crust are subjected to considerable stress [10]. In the experiment natural stones whose hardness was 5–6 units by Mohs' scale were used.

Photos of samples of processed natural stones are shown in picture (Fig. 3).



Figure 3. Pictures of natural stone samples

As a result of the intensive electrohydropulse processing of natural stones the indicated samples had been broken into small pieces (Fig. 4).

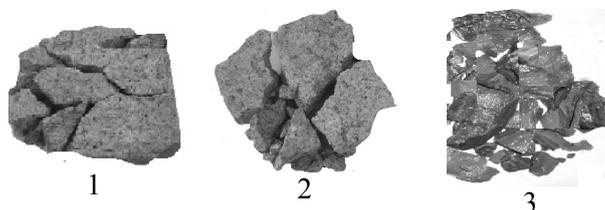


Figure 4. The photos of natural stone samples after electrohydropulse processing

During experiment electrical values of installation have been changed within the following limits:

$$U_{high} = 20 \div 35 \text{ kV}$$

$$C_{cap} = 1 \text{ mf.}$$

$$l_{disch} = 7 \div 12 \text{ mm}$$

$$L_{work} = 25 \div 35 \text{ mm.}$$

The energy of the discharge in the working gap varied $E = 250 \div 620 \text{ J}$

In experiment the treated natural stones had an average thickness from 42 mm to 80 mm.

The experiments were conducted as follows. The electro-hydraulic drill was installed on the surface of the stone put in a tank with water. The number of discharge to the fracture process was determined after switching the equipment.

Derived graph of the dependence of the discharge number on the stone thickness at different values of energy is shown on Fig. 5 a, b.

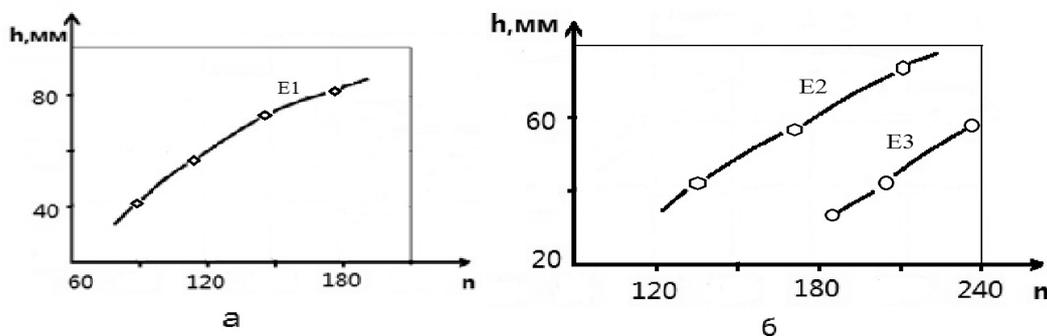


Figure 5. Graphs of the dependence of the fracture process of given thickness on the quality of electro-hydraulic pulses

It is shown that when the discharge energy is about 288 Joules (E3) the stone with thickness of 55–60 mm can be destroyed. The amount of impulses is 230. When discharge energy is growing (E2) the thickness

of destroyed stones increases, at the same time the amount of impulses necessary to destroy decreases. For instance, when discharge energy is about 612 J (E1) it is possible to destroy the stone with thickness of 80 mm. This requires less amount of impulses about 170.

Based on experimental studies the limits of electrical parameter method were established at which solid rocks — natural stones began to break.

The qualitative dependence were determined, characterizing the beginning of fracture process of rocks of different thickness depending on the number and energy discharges.

Experimental work demonstrated the possibility of achieving higher speed of drilling than on the commonly used equipment. Electropulse destruction is explosive, it does not require special pressure of electrodes to the bottom with considerable force and therefore deterioration of electrodes is relatively small during electrohydropulse drilling.

References

- 1 *Energy Strategy of the Republic of Kazakhstan for 2004–2015*, Astana, 2003.
- 2 Bondar E.S., Kalugin P.V. *Heat pump as an energy efficient component of air conditioning systems*, Electronic journal of energy service company «Ecosystems», 2008, (5).
- 3 Ray D., McMichael D. *Heat pumps*, Moscow: Energoizdat, 1982, 224.
- 4 Yutkin L.A. *Electro-hydraulic effect*, Moscow: Mashgiz, 1955, p. 51.
- 5 Yutkin L.A. *Electro-hydraulic effect and its application in industry*, Leningrad: Mashinostroenie, 1986, p. 253.
- 6 Kussaiynov K., Sakipova S.E., Nusupbekov B.R., Turdybekov K.M., Kuzhukhanova J.A. *Electric hydro-pulse development technology of heat exchangers production for using ground heat at shallow depths*. Industrial Heat Engineering, International Scientific and Applied Journal, 2012, vol. 34, (7), p. 32–33.
- 7 Kussaiynov K., Nusupbekov B.R., Shaimerdenova G.M., Bulkairova G.A. *Electroimpulse Grinding And Reduction Of Natural Minerals*, Eurasian Physical Technical Journal, 2009, vol. 6, No. 2 (12), p. 60–64.
- 8 Kussaiynov K., Baikenov M.I., Nusupbekov B.R., Satybaldin A.J. *Influence electrohydroimpulse impact on the physical and chemical properties of highly viscous hydrocarbons*, Chemistry and Chemical Engineering: Materials I-th International Conference of the Russian-Kazakhstan, (26–29, April, 2011) / NITPU, Tomsk, 2011, p. 534–537.
- 9 Kussaiynov K., Nusupbekov B.R., Shaimerdenova G.M., Bulkairova G.A. *Influence of electrical parameters electrohydropulse installation purification tubing* // Bull. Almaty University of Energy and Communications, 2011, No. 2 (13), p. 53–56.
- 10 *The Mohs Mineral Hardness Scale*, By Andrew Alden, About.com: Geology, Electronic resource, 2010.

М.Стоев, Қ.Құсайынов, Қ.М.Тұрдыбеков, Н.Н.Шуюшбаева, Ж.А.Кужуханова

Тасты жердегі жылу алмасу ұңғыларды бұрғылаудың электротехнологиясы

Мақала мақсатына дәстүрлі емес және жаңартылған энергетика көздерін пайдаланып, қоғамдық және өндіріс орындарын, тұрғын үйлерді жылу және суытумен қамтамасыз етуде энергия үнемдегіш жылу сорғылары технологиясын ендірудің ғылыми-практикалық негіздерін жасау жатады. Жылу сорғылары технологиясы негізінде жер қойнауынан алынатын жылу мен жер асты суларын пайдаланудағы ең тиімді әдістердің бірі бұрғылау арқылы жылуалмастырғыш элементтерін бекітуге арналған ұңғымаларды қолдану болып табылады. Ұңғымаларды жасауда электрогидравликалық бұрғылау әдісі жаңа инновациялық әдіс деп есептеуге болады. Бұл кезде электр энергиясы бұрғылайтын жерде тікелей соққы толқындарының механикалық энергияға айналып, тау жыныстарын бұзуға қабілеттілігінде болып отыр. Қатты және өте қатты тау минералдарына электрогидроимпульстік әсердің қалай болатындығы туралы зерттеу нәтижелері келтірілген.

М.Стоев, К.Кусаиынов, К.М.Турдыбеков, Н.Н.Шуюшбаева, Ж.А.Кужуханова

Электротехнология бурения теплообменных скважин в каменистом грунте

Целью исследования является разработка научно-практических основ внедрения энергосберегающих теплонасосных технологий для тепло- и хладоснабжения жилых, общественных и производственных помещений на базе нетрадиционных и возобновляемых источников энергии. Одним из эффективных методов получения тепла и грунтовых вод в теплонасосных технологиях является использование скважин для укрепления теплообменных элементов, получаемых путем бурения. Принципиально новым инновационным способом создания скважин является электрогидравлическое бурение. При электрогидравлическом бурении электрическая энергия непосредственно в забое переходит в механическую энергию ударных волн, которая способна разрушать горные породы. В статье описаны результаты исследования электрогидроимпульсного воздействия на твердые и сверхтвердые горные минералы.

Список литературы

- 1 Энергетическая стратегия Республики Казахстан на период 2004–2015 гг. — Астана, 2003.
- 2 Бондарь Е.С., Калугин П.В. Тепловой насос — энергетически эффективная составляющая систем кондиционирования воздуха // Электронный журнал энергосервисной компании «Экологические системы». — 2008. — № 5.
- 3 Рей Д., Макмайкл Д. Тепловые насосы. — М.: Энергоиздат, 1982. — С. 224.
- 4 Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект. — М.: Машгиз, 1955. — С. 51.
- 5 Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. — Л.: Машиностроение, 1986. — С. 253.
- 6 Кусаиынов К., Сакипова С.Е., Нусупбеков Б.Р., Турдыбеков К.М., Кужуханова Ж.А. Разработка электрогидроимпульсной технологии создания теплообменников для использования теплоты грунта на малых глубинах // Промышленная теплотехника. — 2012. — Т. 34. — № 7. — С. 32–33.
- 7 Кусаиынов К., Nusupbekov B.R., Shaimerdenova G.M., Bulkairova G.A. Electroimpulse Grinding And Reduction Of Natural Minerals // Eurasian Physical Technical Journal. — 2009. — Vol. 6. — № 2 (12). — P. 60–64.
- 8 Кусаиынов К., Байкенов М.И., Нусупбеков Б.Р., Сатыбалдин А.Ж. Влияние электрогидроимпульсного воздействия на физико-химические свойства высоковязкого углеводородного сырья. Химия и химическая технология: Материалы I-й междунар. Российско-Казахстанской конф. (26–29 апреля 2011 г.) / НИТПУ. — Томск, 2011. — С. 534–537.
- 9 Кусаиынов К., Нусупбеков Б.Р., Шаймерденова Г.М., Булкайрова Г.А. Влияние электрофизических параметров электрогидроимпульсной установки на степень очистки насосно-компрессорных труб // Вестн. Алматинского ун-та энергетики и связи. — 2011. — № 2 (13). — С. 53–56.
- 10 The Mohs Mineral Hardness Scale. By Andrew Alden. About.com: Geology: [ЭР]. — 2010.

УДК 621.785

**В.В.Одинокоев, В.М.Долгополов, Г.Я.Павлов, В.П.Ращинский,
А.Н.Шпаков, А.Н.Шубников**

*ОАО «Научно-исследовательский институт точного машиностроения»,
Москва, Зеленоград, Россия (E-mail: info@niitm.ru)*

Вакуумно-плазменное и физико-термическое оборудование для инновационных технологий

В НИИТМ разработан комплекс экспериментального и опытно-промышленного вакуумно-плазменного и физико-термического оборудования. Оно предназначено для обеспечения учебных процессов; проведения научных исследований; отработки технологических процессов; мелкосерийного и экспериментального производства. Новые разработки НИИТМ — это автоматизированные технологические установки с высокой степенью унификации. Они позволяют реализовать целый ряд технологических процессов нанесения тонких пленок и покрытий. Реакторы установок обеспечивают реализацию инновационных технологических процессов и выполнены на высоком техническом уровне с использованием ряда уникальных схмотехнических и конструктивных решений. Модульный принцип организации установок позволяет гибко удовлетворять индивидуальные потребности заказчика путем оснащения установок соответствующими функциональными блоками с конструктивными минимальными изменениями.

Ключевые слова: вакуумно-плазменное оборудование, физико-термическое оборудование, тонкие пленки, газофазное осаждение, плазмохимическое травление.

Введение

В настоящее время в условиях ограниченности материальных средств в промышленном комплексе особое значение приобретают технологии, увеличивающие долговечность (ресурс) деталей и узлов машин. Приоритетным направлением современной науки и техники является создание новых материалов на основе нанотехнологий и, в частности, получение покрытий с размером зерна, не превышающего 100 нм [1–4].

Вакуумно-плазменная и физико-термическая обработка поверхности является эффективным способом повышения работоспособности деталей механизмов и машин за счёт создания модифицированных поверхностных слоёв и нанесения покрытий [5–8].

Формирование в поверхностном слое деталей из конструкционных металлических материалов заданной структуры, позволяющей обеспечить необходимый уровень эксплуатационных свойств, достигается путём воздействия на поверхность высокоэнергетических потоков частиц газовой и металлической плазмы. Результатом такого воздействия являются либо структурные изменения в исходной поверхности детали, так называемый процесс модифицирования, либо формирование покрытия, структурное состояние которого зависит от многих факторов, в том числе от исходной структуры поверхностного слоя подложки детали.

Приоритетным направлением деятельности ОАО «Научно-исследовательский институт точного машиностроения» (НИИТМ) является создание экспериментального и опытно-промышленного вакуумно-плазменного и физико-термического оборудования для реализации инновационных технологических процессов в микро-, нано-, радиоэлектронике, микромеханике, для синтеза наноматериалов и в других отраслях.

В настоящей статье представлен материал по последним достижениям НИИТМ в решении упомянутых выше проблем.

Физические основы магнетронного нанесения покрытий

Принцип магнетронного распыления основан на образовании над поверхностью катода кольцеобразной плазмы в результате столкновения электронов с молекулами газа (чаще всего аргона). Положительные ионы, образующиеся в разряде, ускоряются в направлении катода, бомбардируют его поверхность, выбивая из неё частицы материала. Покидающие поверхность мишени частицы осаждаются в виде плёнки на подложке, а также частично рассеиваются на молекулах остаточных газов или осаждаются на стенках рабочей вакуумной камеры.

При столкновении ионов с поверхностью мишени происходит передача момента импульса материалу. Падающий ион вызывает каскад столкновений в материале. После многократных столкновений импульс доходит до атома, расположенного на поверхности материала, и который отрывается от мишени и высаживается на поверхности подложки. Среднее число выбитых атомов на один падающий ион аргона называют эффективностью процесса и зависит она от угла падения, энергии и массы иона, массы испаряемого материала и энергии связи атома в материале.

Магнетронное распыление позволяет получать высокую плотность ионного тока и высокие скорости распыления при относительно низких давлениях порядка 0,1 Па.

Для эффективной ионизации аргона распыляемый материал (мишень) размещают на магните. В результате эмиссионные электроны, вращающиеся вокруг магнитных силовых линий, локализуются в пространстве и многократно сталкиваются с атомами аргона, превращая их в ионы.

Процесс химического газофазного осаждения (CVD-процесс)

Процесс химического газофазного осаждения включает химическую реакцию в газовой фазе, происходящую над поверхностью твердой подложки, в результате которой происходит осаждение конечного продукта реакции на поверхность данной подложки. Все CVD-методы для создания алмазных пленок требуют способа активации углеродсодержащих молекул исходного продукта реакции. В число этих методов входят термический (например, с горячей проволокой) либо плазменный метод (плазма тлеющего разряда, высокочастотная плазма, СВЧ-плазма) или применение плазменного горения (оксиацетилен, либо плазменные горелки).

Поскольку каждый метод отличается в деталях, все они делятся по общим признакам. Например, рост алмазной пленки (а не осаждение других, не столь четко определенных, форм углерода) обычно требует, чтобы подложка поддерживалась при температуре в диапазоне 1000–1400 К и чтобы исходный газ был разбавлен при избытке водорода.

Методы осаждения алмазных покрытий путем сжигания углеводородов характеризуются высокими скоростями роста пленки (обычно 100–1000 мкм/ч), но пленка при этом зачастую растет только в очень малых локальных областях и при плохом контроле процесса осаждения, что приводит к получению низкокачественных алмазных пленок.

Напротив, осаждение алмазных пленок методами горячей проволоки или плазмохимическим газофазным осаждением имеет намного более медленные скорости роста (0,1–10 мкм/ч), но таким путем получают пленки высокого качества. Один из больших вопросов, стоящих перед исследователями в CVD-алмазной технологии, заключается в необходимости увеличения скоростей роста до экономически рентабельных значений (сотен микрон в час или даже единиц миллиметров в час) без ухудшения качества пленки. В этом направлении был достигнут некоторый прогресс путем применения реакторов с осаждением пленок в СВЧ-плазме, поскольку было обнаружено, что производительность процесса осаждения находится примерно в линейной зависимости от прикладываемой мощности СВЧ-генератора.

В настоящее время типичная номинальная мощность для СВЧ-плазменного реактора составляет около 5 кВт. Ожидается, что следующее поколение таких реакторов будет иметь номинальные мощности до 50–80 кВт. Это дает намного более реалистическую производительность осаждения алмазной пленки, но себестоимость процесса при этом, разумеется, возрастает.

Нанесение плёнок металлов методом термического испарения

Осаждение тонких пленок в вакууме включает три этапа: генерацию атомов или молекул, перенос их к подложке и рост пленки на поверхности подложки. Состав и структура пленки зависят от

исходных материалов, метода и режимов нанесения, обеспечивающих необходимый энергомассоперенос материала.

В соответствии с этим вакуумные установки для нанесения тонких пленок, несмотря на многообразие их назначения и конструктивного оформления, состоят из следующих основных элементов: источника генерации потока частиц осаждаемого материала; вакуумной системы, обеспечивающей требуемые условия для проведения технологического процесса; транспортно-позиционирующих устройств, обеспечивающих ввод подложек в зону нанесения пленок и ориентирование обрабатываемых поверхностей относительно потока частиц наносимого материала.

К достоинствам метода осаждения тонких пленок термическим испарением относятся высокая чистота осаждаемого материала (процесс проводится при высоком и сверхвысоком вакууме), универсальность (наносит пленки металлов, сплавов, полупроводников, диэлектриков) и относительная простота реализации. Ограничениями метода являются нерегулируемая скорость осаждения и низкая, непостоянная и нерегулируемая энергия осаждаемых частиц.

Ионно-плазменные методы нанесения покрытий

Среди методов нанесения защитных покрытий, основанных на воздействии на поверхность детали потоков частиц и квантов с высокой энергией, большое внимание привлекают вакуумные ионно-плазменные методы. Характерной их чертой является прямое преобразование электрической энергии в энергию технологического воздействия, основанное на структурно-фазовых превращениях в осаждаемом на поверхности конденсате или в самом поверхностном слое детали, помещенной в вакуумную камеру.

Основным достоинством данных методов является возможность создания весьма высокого уровня физико-механических свойств материалов в тонких поверхностных слоях, нанесение плотных покрытий из тугоплавких химических соединений, а также алмазоподобных, которые невозможно получить традиционными методами. Кроме того, эти методы позволяют:

- обеспечивать высокую адгезию покрытия к подложке;
- обеспечивать равномерность покрытия по толщине на большой площади;
- варьировать состав покрытия в широком диапазоне, в пределах одного технологического цикла;
- получить высокую чистоту поверхности покрытия;
- соблюдать экологическую чистоту производственного цикла.

К основным методам ионно-плазменной обработки следует отнести:

- ионно-лучевые и вакуумно-дуговые методы осаждения покрытий;
- ионно-плазменные методы диффузионной обработки в тлеющем разряде;
- ионно-плазменные методы диффузионной обработки в несамостоятельном разряде.

Методы ионно-лучевой и вакуумно-дуговой обработки позволяют получать тонкие пленки (десятки мкм), строго контролируемые по составу, беспримесные, однородные по структуре с образованием диффузионного переходного слоя. Недостатками данных методов являются малая толщина пленок, наличие высокого вакуума (10^{-4} – 10^{-2} Па), сложность и высокая стоимость оборудования, низкая производительность, возможность обработки только локальных поверхностей. Установки работают в импульсном режиме с крутопадающей внешней характеристикой источника питания, что значительно повышает их стоимость и снижает надежность.

Ионно-плазменные методы обработки в тлеющем разряде в настоящее время широко распространены. Они позволяют получать высококачественные диффузионные слои на основе азота, углерода, кремния. Разрабатываются новые технологии, например титанирование и вольфраммирование поверхности изделий. Однако существенные недостатки сдерживают их широкое применение в промышленности и других областях. К данным недостаткам относятся: низкое давление в камере (10^{-1} Па), малая производительность, работа в периодическом режиме, невозможность обработки длинномерных изделий (например, труб), значительный расход электроэнергии, высокие стоимость установок и себестоимость продукции.

Установки серии МВУ ТМ

Вид установок этой серии показан на рисунке 1.



МВУ ТМ

Магна

МВУ ТМ

Магна Т

МВУ ТМ

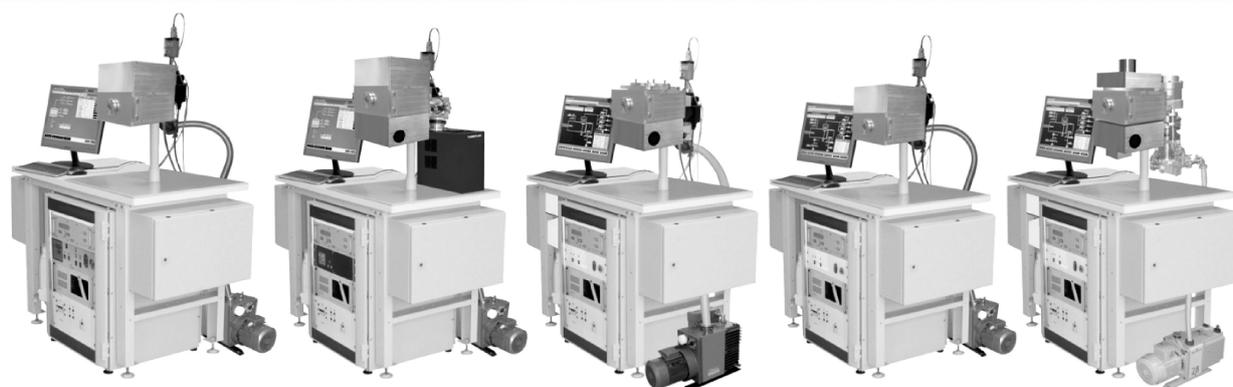
ТИС

МВУ ТМ

ТИС Т

МВУ ТМ

Отжиг



МВУ ТМ

Изофаз

СVD

МВУ ТМ

Изофаз

ICP CVD

МВУ ТМ

Плазма

ПХТ

МВУ ТМ

Плазма

ПХТ ICP

МВУ ТМ

Плазма

РИТ

Рисунок 1. Установки серии МВУ ТМ

Назначение этой серии установок: мелкосерийное производство, технологическое обучение, научные исследования, отработка технологических процессов. Спецификация серии представлена следующим образом:

- МВУ ТМ-Магна, МВУ ТМ-Магна Т — нанесение плёнок металлов и диэлектриков методом магнетронного распыления;
- МВУ ТМ-ТИС, МВУ ТМ-ТИС Т — нанесение плёнок металлов методом термического испарения;
- МВУ ТМ-Изофаз PE CVD — плазмохимическое газофазное осаждение плёнок в диодной системе;
- МВУ ТМ-Изофаз ICP CVD — плазмохимическое газофазное осаждение плёнок в ICP системе;
- МВУ ТМ-Плазма РИТ Т — реактивно-ионное травление слоёв и материалов;
- МВУ ТМ-Плазма ПХТ Т — плазмохимическое травление слоёв и материалов в диодной системе;
- МВУ ТМ-Плазма ПХТ ICP Т — плазмохимическое травление слоёв и материалов в ICP системе;
- МВУ ТМ-Отжиг — термический отжиг и сушка слоёв и материалов в вакууме.

Реакторный модуль реализован на базе вакуумной камеры, выполненной в виде цельнометаллического куба, закреплённого на штанге. Такая конструкция позволяет использовать все 6 граней куба для подключения функциональных блоков и узлов. На грани камеры устанавливаются:

- функциональные блоки (магнетронный узел, ИК нагреватель, ICP индуктор, испаритель, ионный источник и др.);
- подложкодержатель для групповой или индивидуальной обработки пластин;
- узлы подключения и контроля систем: вакуумной, газовой, охлаждения, нагрева;
- загрузочная дверца.

Базовый модуль включает в себя системы: вакуумную, газовую, охлаждения, шкаф управления и электропитания.

Реакторы установок обеспечивают реализацию инновационных технологических процессов и выполнены на высоком техническом уровне с использованием ряда уникальных схемотехнических и конструктивных решений.

Модульный принцип организации установок позволяет гибко удовлетворять индивидуальные потребности заказчика путем оснащения установок соответствующими функциональными блоками с конструктивными минимальными изменениями.

Интересным конструктивным решением является планетарный подложкодержатель для групповой обработки пластин диаметром до 150 мм с тремя степенями вращения.

Настольный вариант установок существенно повышает технологические и экономические показатели. Относительно низкая стоимость установок сочетается с высокой конкурентоспособностью и применением комплекта МВУ ТМ в самых различных областях для обеспечения инновационных технологий.

В 2010–2012 годах проведена конструктивно-технологическая модернизация установок «МВУ ТМ». В результате созданы более совершенные установки 3-го поколения «МВУ ТМТ». Основная цель модернизации — повышение технологических и производственных характеристик. Прежде всего, реализована возможность двустороннего напыления плёнок на группу подложек.

Общими особенностями установок серии МВУ ТМ являются:

- автоматизированное двух-уровневое управление от промышленного компьютера;
- малогабаритная безмасляная вакуумная система откачки, в том числе с использованием высоковакуумных турбомолекулярных насосов;
- автономная система охлаждения;
- потребляемая мощность одной установкой не более $3 \div 5,5$ кВт;
- площадь, занимаемая одной установкой, $\sim 1,5$ м².

Вакуумное оборудование для обработки пластин диаметром до 200 мм

Комплект этого оборудования представлен на рисунке 2.



Магна ТМ-200

Плазма ТМ-200

Изофаз ТМ-200

Рисунок 2. Комплект оборудования для обработки пластин диаметром до 200 мм

Назначение этого оборудования — разработка, исследование и реализация технологических процессов в микро-, nano-, радиоэлектронике. Спецификация комплекта представлена следующим образом:

- Магна ТМ-200 — нанесение многослойных или многокомпонентных металлических и диэлектрических слоёв, в том числе для формирования наноструктурированных каталитических слоёв (Fe, Ni, Co и др.);

- Плазма ТМ-200 — плазмохимическое и реактивно-ионное травление проводящих и диэлектрических материалов, в том числе для формирования наноструктур и микроэлектронных механических систем (МЭМС);
- Изофаз ТМ-200 — осаждение проводящих и диэлектрических материалов (SiO_2 , Si_3N_4 , Si, SiC) в вакуумном реакторе из газовой фазы с плазменной активацией в ВЧ, СВЧ плазме, в том числе для формирования алмазоподобных плёночных структур и углеродных нанотрубок.

Общие особенности установок:

- индивидуальная обработка подложек до \varnothing 200 мм;
- шлюзовая камера загрузки-выгрузки подложек;
- безмасляная система откачки на базе турбомолекулярного и форвакуумного насосов;
- автономная система охлаждения;
- микропроцессорная система управления;
- возможность встраивания в «чистую комнату»;
- возможность объединения в кластерный комплекс 2- или 3-х установок с общим шлюзом;
- мощность потребления не более 8 кВт;
- площадь, занимаемая одной установкой, $\sim 2,0 \text{ м}^2$.

Комплект малогабаритного физико-термического оборудования

Комплект этого оборудования представлен на рисунке 3.

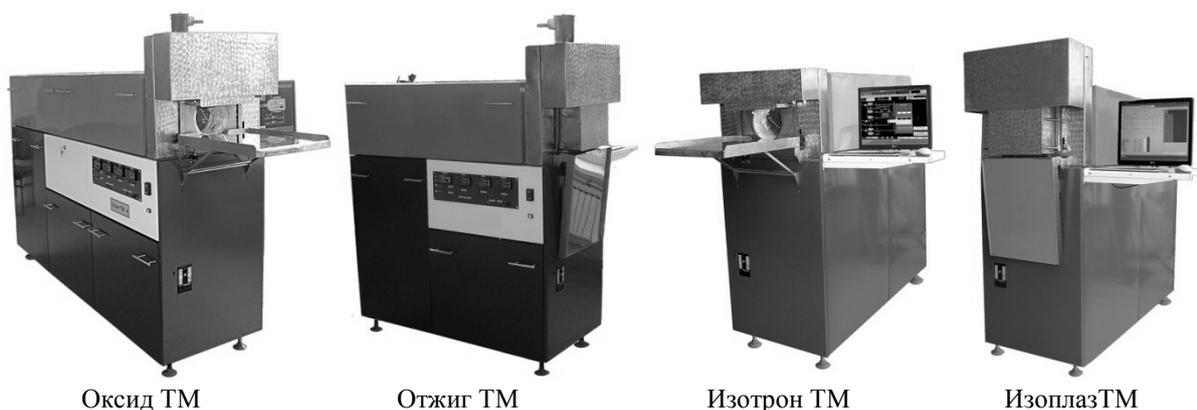


Рисунок 3. Комплект малогабаритного физико-термического оборудования

Назначение этого оборудования: разработка, исследование и реализация технологических процессов в микро-, нано-, радиоэлектронике. Спецификация комплекта представлена следующим образом:

С использованием вакуумной среды:

- Отжиг ТМ — термическая обработка пластин и материалов в высоком вакууме и газовой среде — процессы отжига, сушки, разгонки диффузанта, восстановления кристаллических структур;
- Изотрон ТМ — процессы осаждения слоёв из газовой среды при пониженном давлении (форвакууме);
- Изоплаз ТМ — плазмохимическое осаждение диэлектрических нелегированных и легированных слоёв оксида кремния и слоёв нитрида кремния при пониженном давлении с плазменной активацией реагентов.

Без использования вакуумной среды:

- Оксид ТМ — термическая обработка пластин и материалов при нормальном атмосферном давлении — процессы диффузии, окисления, отжига, сушки, разгонки диффузанта, восстановления кристаллических структур.

Общие особенности установок:

- диаметр обрабатываемых пластин — до 100 мм;
- количество групповой обработки пластин — 25;
- однореакторная печь резистивного нагрева горизонтального типа;

- кварцевый реактор с герметизируемой рабочей зоной;
- трехсекционный спиральный нагреватель с термопарой в каждой секции;
- газовая система (2–7 каналов);
- безмасляная вакуумная система откачки;
- микропроцессорная система управления;
- возможность подключения автономной системы водяного охлаждения.

Вакуумная установка нанесения многослойных пленок на рулонный материал

Разработана установка, предназначенная для технологической цепочки производства тонкоплёночных накопителей энергии (батарейки, аккумуляторы и т.д.), где одним из технологических процессов является осаждение полупроводниковых плёнок на рулонную металлическую ленту. Рулонная лента может быть шириной от 60 до 150 мм, толщиной 10–25 мкм и длиной 20 м. Установка обеспечивает толщину осаждаемых плёнок в пределах 0,1–3 мкм с неравномерностью по толщине + 5%.

Установка состоит из водоохлаждаемой рабочей камеры из нержавеющей стали, лентопротяжного механизма для перемотки металлической ленты из рулона P1 в рулон P2 (рис. 4), двух магнетронов M1 и M2 с самостоятельными источниками питания, источника ионно-плазменной очистки ленты металлической ленты ИИ, узла нагрева металлической ленты, состоящего из двух нагревателей H1 и H2.

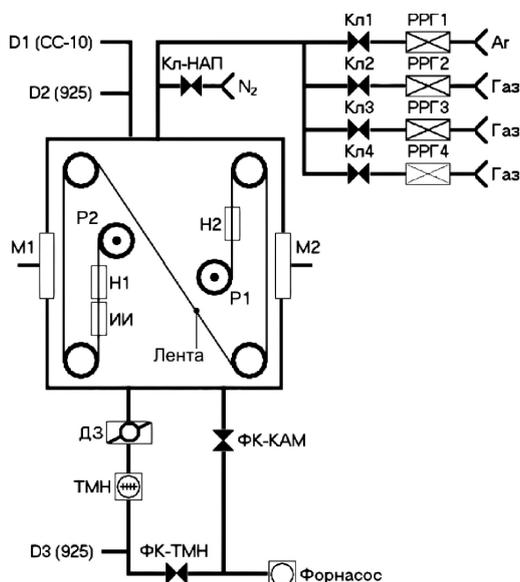


Рисунок 4. Схема установки

Вакуумная система установки выполнена полностью на основе безмасляных средств откачки, а именно с использованием турбомолекулярного ТМН и форвакуумных насосов, с регулирующей дроссельной заслонкой ДЗ и вакуумметрами D1, D2, D3 для измерения предельного разряжения и рабочего вакуума.

Газовая система установки снабжена несколькими каналами подачи газов Кл1, Кл2, Кл3, Кл4 с контролем расхода каждого из них.

В составе установки имеется стойка питания и управления системами установки (рис. 5).

Осаждение плёнок происходит сразу с двух сторон при одновременной работе двух магнетронов M1 и M2 согласно схеме (рис. 4). Магнетроны имеют прямоугольную форму и косвенное водяное охлаждение мишени через мембрану. Металлическая лента во время процесса осаждения находится в движении со скоростью до 1 м/мин. Движение ленты может осуществляться как в прямом, так и в обратном направлении. Лента перематывается с одного охлаждаемого ролика на другой. Загрузка-выгрузка рулонов с лентой ручная (рис. 6).



Рисунок 5. Общий вид установки



Рисунок 6. Вид рабочей камеры

Перед процессом магнетронного осаждения металлическая лента проходит ионно-плазменную очистку с целью подготовки поверхности. Мощность питания системы ионно-плазменной очистки может достигать 1 кВт.

После очистки поверхность металлической ленты предварительно нагревается до 150 °С двумя нагревателями Н1 и Н2, для лучшей адгезии. Затем производится магнетронное осаждение при рабочем давлении 0,5 Па.

Система питания и управления состоит из промышленного контроллера, двух блоков питания магнетронов распыления и блока питания источника ионов.

Программное обеспечение реализует полуавтоматический режим управления, контроль всех технологических параметров, диагностику работы всех подсистем установки. Для визуального контроля работы установки вся информация выводится на дисплей компьютера.

Заключение

ОАО «Научно-исследовательский институт точного машиностроения» специализируется на разработке вакуумно-плазменного и физико-термического оборудования для реализации различных технологических процессов. Мы готовы к сотрудничеству с казахстанскими предприятиями, НИИ и вузами.

Наш адрес: 124460, Россия, Москва, Зеленоград, Панфиловский проспект, 10.

E-mail: info@niitm.ru

Список литературы

- 1 Gleiter H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure // Acta Materialia. — 2000. — Vol. 48. — No. 1. — P. 1–29.
- 2 Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. — М.: Машиностроение, 2003. — 112 с.
- 3 Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. — М.: Академия, 2005. — 117 с.
- 4 Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий // Вопросы атомной науки и техники. — 2008. — No. 2. — С. 119–130.
- 5 Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. — М.: Машиностроение, 1990. — 384 с.
- 6 Михайлов А.Н., Михайлов В.А., Михайлова Е.А. Ионно-плазменные вакуумные покрытия — основа широкого повышения качества изделий машиностроения // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: Междунар. сб. науч. тр. — Донецк: Изд. ДонНТУ, 2004. — Вып. 28. — С. 108–115.
- 7 Берлин Е.В., Двинин С., Шейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. — М.: Техносфера, 2007. — 472 с.
- 8 Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Шейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. — М.: Техносфера, 2012. — 640 с.

В.В.Одинокоев, В.М.Долгополов, Г.Я.Павлов, В.П.Ращинский,
А.Н.Шпаков, А.Н.Шубников

Иновациялық технологияларға қажетті вакуумдық-плазмалық және физика-термиялық қондырғылар

НИИТМ-де тәжірибелік-өндірістік және эксперименталдық вакуумдық-плазмалық және физика-термиялық қондырғылар мен кешендер жасалған. Олар оқу үрдісін қамтамасыз етуге, ғылыми зерттеулер жүргізуге, технологиялық үрдістерді оңтайландыруға, аз санды және эксперименталды өндірісті ұйымдастыруға арналған. НИИТМ-нің жаңа зерттемелері — ол жоғары деңгейде унификацияландырылған автоматтандырылған технологиялық қондырғылар. Олар жұқа қабыршақтар мен бүркемелерді алудың әр түрлі технологиялық үрдістерін жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Қондырғылардың реакторлары иновациялық технологиялық үрдістерді жүзеге асыруға мүмкіндік береді және бірегей схема-техникалық және конструктивтік шешімдерді қолдана отырып жасалған. Қондырғыны жинаудың модульдік принципі тапсырыс берушінің жеке қажеттіліктерін жеке функционалды блоктарды қосу арқылы шешуге мүмкіндік береді.

V.V.Odinokov, V.M.Dolgoplov, G.Ja.Pavlov, V.P.Rashchinskiy,
A.N.Shpakov, A.N.Shubnikov

The vakuum-plasma and physics-thermal equipment for innovative technologies

In Scientific research institute of exact mechanical engineering the complex of the experimental and trial vakuum-plasma and physics-thermal equipment is developed. It is intended for: maintenance of educational processes; carrying out of scientific researches; working off of technological processes; small-scale and experimental manufacture. New workings out of institute are the automated technological installations with high degree of unification. They allow to realize variety of technological processes of drawing of thin films and coverings. Reactors of installations provide realization of innovative technological processes and are executed on a high technological level with use of some unique схемотехнических and constructive decisions. The modular principle of the organization of installations allows to satisfy flexibly individual requirements of the customer by equipment of installations by corresponding functional blocks with constructive minimum changes.

References

- 1 Gleiter H. *Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure* // Acta Materialia, 2000, vol. 48, No. 1, p. 1–29.
- 2 Barvinok V.A. *Management of an intense condition and properties of plasma coverings*, Moscow: Mechanical engineering, 1990, 384 p.
- 3 Mihajlov A.N., Mihajlov V.A., Mihajlova E.A. *A ionic vacuum coverings — a basis of wide improvement of quality of products of mechanical engineering* // Progressive technologies and mechanical engineering systems: International of Proceedings, Donetsk: DNTU, 2004, vol. 28, p. 108–115.
- 4 Reshetnjak E.N., Strelnitsky V.E. *Synthesis of strengthening nanostructural coverings* // Questions of a nuclear science and technics, 2008, No. 2, p. 119–130.
- 5 Barvinok V.A. *Management of an intense condition and properties of plasma coverings*, Moscow: Mechanical engineering, 1990, 384 p.
- 6 Mihajlov A.N., Mihajlov V.A., Mihajlova E.A. *A ionic vacuum coverings - a basis of wide improvement of quality of products of mechanical engineering* // Progressive technologies and mechanical engineering systems: International of Proceedings, Donetsk: DNTU, 2004, vol. 28, p. 108–115.
- 7 Berlin E., Dvinin S., Scheidman L.A. *Vacuum technology and the equipment for drawing and etching of thin films*, Moscow: Technosphere, 2007, 472 p.
- 8 Berlin E.V., Koval N.N., Scheidman L.A. *Plasma chemical-thermal processing of a surface of steel details*, Moscow: Technosphere, 2012, 640 p.

М.Н.Босяков, С.В.Бондаренко, Д.В.Жук, А.А.Козлов, И.Л.Поболь

Физико-технический институт НАН Республики Беларусь, Минск (E-mail: e-phys@tut.by)

Оборудование и применение ионно-плазменного азотирования для упрочнения деталей машин и механизмов

В ФТИ НАН Беларуси разработаны новые подходы к созданию инновационного оборудования для реализации энергосберегающих технологий ионно-плазменного азотирования деталей машиностроения и инструмента. Создана гамма установок с широким диапазоном мощности разряда и размерами рабочего пространства вакуумной камеры. Оборудование поставлено на ряд крупных машиностроительных предприятий. В статье представлена методика оптимизации энергетических характеристик реального промышленного оборудования, приведены примеры изделий промышленности, подвергнутых ионно-плазменному азотированию.

Ключевые слова: ионно-плазменное азотирование, оптимизация, энергетические характеристики, энергосберегающие технологии, промышленное оборудование.

Введение

Современный уровень развития машиностроения в промышленно развитых странах характеризуется переходом от традиционных высокотемпературных видов химико-термической обработки, таких как цементация и нитроцементация, к процессам азотирования [1–6]. Этому в существенной степени способствуют новые разработки в области ионно-плазменного азотирования (ИПА), которое позволяет избавиться от таких недостатков газового азотирования, как большая длительность и трудоемкость процесса, повышенная хрупкость слоя, недостаточная контактная выносливость упрочненного материала, нестабильность получаемых результатов. Пионером практического применения этого метода стала немецкая фирма *Klöckner-Ionon* в 1960-е годы. Тогда же начались исследования и в СССР — в МВТУ им. Н.Э. Баумана и МАДИ.

В зависимости от целей обработки при ИПА возможно получение диффузионного слоя с нитридной зоной и без нее. В первом случае обеспечиваются высокие коррозионная стойкость и прирабатываемость трущихся поверхностей (для деталей, работающих на износ), во втором — сопротивление знакопеременным нагрузкам в условиях изнашивания при высоких давлениях (для деталей, режущего и штампового инструмента).

Учитывая весьма высокую стоимость оборудования ИПА производства западных фирм, решение проблемы применения технологии ИПА в странах СНГ — Беларуси, Казахстане, России, Украине — состоит, прежде всего, в изготовлении отечественных установок ионного азотирования, соответствующих современному уровню требований. Прежде всего, должно быть обеспечено автоматизированное управление процессом ИПА. Это дает возможность обработки изделий, независимо от степени загрузки рабочей камеры и марки обрабатываемой стали. Исходными параметрами в этом случае являются требования конструкторской документации по глубине упрочненного слоя и его твердости.

В последние годы в ФТИ НАН Беларуси разработан и создан инновационный комплекс для реализации процесса азотирования, выполнена коренная модернизация образцов зарубежного промышленного оборудования, создано несколько установок ИПА для ряда предприятий.

Принцип действия и механизм процесса ИПА

Ионно-плазменное азотирование — это химико-термическая обработка деталей, обеспечивающая диффузионное насыщение поверхностного слоя сталей, чугунов, сплавов титана, никеля, алюминия и других металлов азотом (или азотом и углеродом) при давлении 130–600 Па. Температурный диапазон ИПА (350–600 °С) при упрочнении сталей и чугунов шире, чем для газового азотирования.

Принцип действия ИПА заключается в том, что в разряженной азотсодержащей газовой среде между катодом (деталью) и анодом (стенками вакуумной камеры) возбуждается аномальный тлеющий разряд, образующий активную среду (ионы и атомы азота), обеспечивающую формирование в поверхностном слое металла азотированного слоя, состоящего из внешней — нитридной зоны и располагающейся под ней диффузионной зоны. При ИПА химически активный азот образуется в раз-

рядной зоне (катодном слое), и поэтому можно использовать молекулярный азот, который при газовом азотировании является химически неактивным. Поток активного азота на поверхность материала зависит от тока и напряжения разряда, поэтому необходимо учитывать взаимосвязь этих параметров с площадью обрабатываемых изделий при создании технологических процессов для разных моделей установок.

Технологическими факторами, влияющими на эффективность ИПА, являются температура процесса, продолжительность насыщения, давление, состав и расход рабочей газовой смеси, а также плотность тока разряда. Разряд на всех стадиях процесса должен быть аномальным, т.е. вся поверхность обрабатываемых изделий должна быть покрыта свечением, а плотность разрядного тока должна быть больше нормальной плотности для этого давления с учетом эффекта нагрева газа в катодной области разряда.

Температура изделий, площадь садки, участвующей в теплообмене, и эффективность теплообмена со стенкой (количество экранов, степень их черноты или температура «горячей» стенки) определяют мощность, необходимую для поддержания разряда и обеспечивающую нужную температуру изделий как на стадии разогрева, так и на стадии выдержки, когда температура изделий должна быть постоянной в течение длительного времени.

Несмотря на давнюю историю изучения процессов азотирования, в том числе ионного, общепризнанный механизм процесса пока отсутствует. Полагают, что за процесс ионного азотирования ответственны ионы атомарного азота. Они имеют меньшие размеры, легче сорбируются поверхностью материала, взаимодействуют с ним и диффундируют по междоузлиям. При образовании твердого раствора постепенно формируется диффузионная зона. Нейтральные атомы являются источником ионов [1–4]. В соответствии с другой точкой зрения [5, 6], в формировании азотированного слоя определяющую роль играет атомарный азот, который образуется на поверхности обрабатываемого изделия вследствие диссоциативной рекомбинации молекулярного иона азота. В дальнейшем, вследствие хемосорбции, атомы азота вступают в реакцию с металлом, либо образуя нитрид железа (или нитриды легирующего элемента), либо диффундируют в глубь металла. Последовательность формирования фаз в сталях и чугунах при ИПА следующая: $\alpha \rightarrow \gamma' (\text{Fe}_4\text{N}) \rightarrow \varepsilon (\text{Fe}_{2,3}\text{N})$.

Варьируя состав газа, давление, температуру и время обработки, можно получать азотированные слои заданной структуры и фазового состава, например, чисто диффузионные слои, без нитридной зоны, либо слои с нитридной зоной. В зависимости от условий азотирования нитридный слой может быть либо γ' -фазой, либо $\gamma'+\varepsilon$ -фазой, причем γ' -нитридный слой является износостойким и относительно пластичным, а ε -слой — коррозионно-стойким.

Собственный и мировой опыт азотирования различных марок сталей показал, что, управляя алгоритмом изменения плотности потока азота в ходе процесса, можно формировать на сталях глубокие слои, причём использование в качестве рабочей среды смеси газов $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{Ar}$ даёт существенно лучшие результаты, чем применение аммиака NH_3 .

Параметром, характеризующим интенсивность процесса ИПА, является плотность потока, диффундирующего в сталь азота, которая является функцией параметров разряда (плотности тока и напряжения) и заданного расхода азота и может изменяться в ходе процесса по любому алгоритму в зависимости от марки стали и требований к азотированному слою. Для каждой марки стали существует определённый диапазон значений плотности потока азота, обеспечивающий предельную концентрацию азота в α -твёрдом растворе. При этом на поверхности не образуется нитридный γ' — слой, замедляющий диффузию азота в глубь металла. Получение в поверхностном слое стали предельной (по растворимости) концентрации азота C_α^N обеспечивает ускоренный рост зоны внутреннего азотирования. С другой стороны, в зависимости от температуры процесса и суммарной площади поверхности изделий, заданной плотности потока азота соответствует определённое время, в течение которого азот эффективно поглощается поверхностью деталей без образования белого слоя.

Используемые для ИПА рабочие давления — это диапазон устойчивого существования аномального тлеющего разряда. Конкретное значение величины рабочего давления зависит от суммарной обрабатываемой площади деталей, их геометрии, а также температуры процесса и мощности разряда. Для эффективного управления процессом ИПА на промышленном оборудовании необходимо знать характер взаимосвязи мощности разряда и давления газа в рабочей камере в зависимости от степени ее загрузки, поскольку мощность (ток разряда и напряжение), помимо обеспечения разогрева садки и поддержания ее температуры на стадии выдержки, также определяет и химическую активность разряда.

Теоретический анализ проблемы энергоэффективности ионного азотирования

Энергетические параметры оборудования для азотирования оказывают решающее влияние на экономические параметры, так как составляют основную долю в расходах на проведение процесса. Нами разработана методика определения электрической мощности, которую необходимо вкладывать в разряд для обеспечения необходимого темпа разогрева садки различной массы в разных температурных интервалах, а также мощности, обеспечивающей постоянство температуры садки на стадии выдержки.

Основной конструктивной частью установки ИПА является вакуумная камера. Стенка камеры может быть «холодной», охлаждаемой водой, либо «горячей», с дополнительными резистивными нагревателями, расположенными внутри или снаружи основной стенки.

В нашей работе определение энергетических характеристик процесса ИПА базируется на анализе энергетического баланса системы «садка — стенка камеры» на разных стадиях процесса азотирования — при разогреве садки и ее изотермической выдержке для камер с холодными и горячими стенками. Предполагается, что в тлеющем разряде мощность, выделяющаяся на катоде (самих изделиях), определяется в основном энергией, приносимой положительными ионами и «быстрыми» молекулами и атомами, образующимися при перезарядке в области катодного падения потенциала. Согласно [1], доля мощности, идущая на разогрев катода (садки), составляет от 0,8 до 0,9 от общей мощности разряда $P_{эл} = U \cdot I \cdot k$, где U — напряжение; I — ток разряда; k — коэффициент скважности (для пульсирующего разряда). Для оценки можно использовать среднее значение (0,85). В случае камеры с «горячими» стенками дополнительным источником тепла при нагреве и выдержке садки являются нагреватели на стенке, поэтому в таких камерах доля энерговклада от разряда может быть как больше, так и меньше, чем в установках с «холодными» стенками.

Потери тепла, которое садка аккумулирует при ее разогреве и на стадии выдержки, обусловлены, прежде всего, теплообменом между садкой и стенками рабочей камеры вследствие теплового излучения. Для установок с холодными водоохлаждаемыми стенками их температура постоянная и не превышает 45 °С (по требованию ГОСТа), а излучающей считается поверхность, огибающая нагреваемую садку. При обработке шестерен с зубом на внутреннем венце азотируемая площадь может быть существенно больше площади, участвующей в теплообмене со стенками камеры. При разогреве садки необходимо также учитывать увеличение теплоемкости стали с ростом температуры. Для установок с «горячими» стенками температура внутренней стенки поддерживается нагревателями, однако она должна иметь определенное значение, так как часть тепла на стенку поступает также и от садки вследствие излучения.

При разогреве садки энергия расходуется на повышение теплосодержания деталей в садке и оснастки (если таковая используется), а также экранов и стенки камеры.

Если задан темп разогрева, то уравнение баланса энергии при разогреве садки имеет вид:

$$cm \frac{dT}{dt} = P_{НАГР} - P_{ОХЛ}, \quad (1)$$

где c — теплоемкость стали (для углеродистой стали в интервале температур 50–550 °С ее среднее значение $c = 0,162 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, для оценочных расчетов можно использовать среднее значение теплоемкости стали, при более точных расчетах необходимо учитывать температурную зависимость теплоемкости); $\frac{dT}{dt}$ — темп разогрева, °С/ч; m — масса садки, кг; $P_{НАГР}$ и $P_{ОХЛ}$ — соответственно мощность, идущая на нагрев садки и теряемая ею при охлаждении вследствие теплообмена со стенками.

Примем, в соответствии с [1], $P_{НАГР} = \Psi P_{эл}$, где $\Psi \approx 0,85$, а $P_{ОХЛ} = Q_{(с,ст)Э}$, где поток излучения от садки с излучающей площадью F_c с температурой T_c к стенке, имеющей температуру $T_{ст}$, при наличии теплозащитных экранов [7]:

$$Q_{(с,ст)Э} = C_o A_{(с,ст)Э} F_c \left[\left(\frac{T_c}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{ст}}{100} \right)^4 \right], \quad (2)$$

где $A_{(C,CT)Э}$ — приведенный коэффициент поглощения рассматриваемой излучающей системы, имеющий различные значения для случая цилиндрических и плоских экранов; $C_0 = 5,67 \text{ Вм}/\text{м}^2\text{К}^4$ — константа излучения черного тела.

Как следует из выражения (2), поток излучения зависит от разности температур излучающего тела (в нашем случае садки) и стенки камеры (либо экрана), площади излучающей поверхности и приведенного коэффициента поглощения. В таблице 1 приведены значения величины

$$P = C_0 F_C \left[\left(\frac{T_C}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{CT}}{100} \right)^4 \right] \text{ для различных температур садки при } T_{CT} = 40 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Т а б л и ц а 1

Расчетные значения величины P при различных температурах садки

| $T_C, \text{ }^\circ\text{C}$ | 50 | 100 | 160 | 200 | 260 | 300 | 360 | 400 | 460 | 500 | 540 | 560 | 580 |
|-------------------------------|------|------|------|-----|-----|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| $\Theta = (T/100)^4$ | 109 | 194 | 352 | 501 | 807 | 1078 | 1606 | 2050 | 2885 | 3570 | 4370 | 4815 | 5295 |
| $P, \text{ кВт}$ | 0,07 | 0,56 | 1,45 | 2,3 | 4,0 | 5,56 | 8,56 | 11,08 | 15,81 | 19,7 | 24,23 | 26,76 | 29,48 |

Из (1) и (2) необходимая электрическая мощность при разогреве садки имеет вид:

$$P_{эл} = 1,18 \cdot \left(cm \frac{dT}{dt} + Q_{(C,CT)Э} \right), \quad (3)$$

а при выдержке, когда $T = \text{const}$,

$$P_{эл} = 1,18 \cdot Q_{(C,CT)Э}. \quad (4)$$

Для камеры с «горячей» стенкой величина $A_{(C,CT)}$ определяется следующим образом [3]:

$$A_{(C,CT)} = 1 / (\varepsilon_C^{-1} + (\varepsilon_{CT}^{-1} - 1) (F_C / F_{CT})), \quad (5)$$

где ε_C и ε_{CT} — соответственно, степень черноты садки и стенки; F_C и F_{CT} — площадь излучающей поверхности садки и стенки соответственно.

В случае камеры с «холодными» стенками для системы цилиндрических экранов

$$A_{(C,CT)} = 1 / (\varepsilon_{12}^{-1} + \sum (F_C / F_{Эi}) (2 / \varepsilon_{Эi}^{-1} - 1) + F_C / F_{CT}), \quad (6)$$

где ε_{12} — приведенная степень черноты системы; $F_{Эi}$ и $\varepsilon_{Эi}$ — площадь и степень черноты соответствующего i -го экрана и для системы n плоских экранов (основание и верх камеры):

$$A_{(C,CT)} = 1 / (\varepsilon_C^{-1} + 2 \sum \varepsilon_{Эi}^{-1} + \varepsilon_{CT}^{-1} - (n + 1)). \quad (7)$$

Таким образом, при расчете потока тепла от садки к стенке для камеры с «холодными» стенками необходимо определить поток тепла от боковой поверхности садки и от ее нижней и верхней части.

Сравнение результатов расчета и экспериментальных данных

Расчет и экспериментальные исследования проводились применительно к опытному оборудованию с камерой от установки ННВ-6.6-И1 (рабочее пространство: диаметр 410 мм и высота загрузки 400 мм) и оборудованию промышленного типа с камерой колпакового типа (соответственно, 950 мм и 1250 мм). Обе камеры имеют водоохлаждаемый кожух, камера опытной установки — экранную теплоизоляцию (2 экрана), камера промышленной установки — 3 теплозащитных экрана. Мощность разряда на опытной установке — до 15 кВт, на промышленной — до 50 кВт, при этом максимальное напряжение горения разряда — не более 700 В. Загрузка камеры опытной установки — до 100 кг, промышленной — до 1000 кг.

Принимаем следующие значения величин ε [8–10]: $\varepsilon_C = 0,4$; $\varepsilon_{CT} = 0,6$; $\varepsilon_{Э1} = 0,6$; $\varepsilon_{Э2} = 0,56$ и $\varepsilon_{Э3} = 0,45$. При расчете $P_{эл}$ для установки промышленного типа использованы значения темпа разогрева 200, 240 и 300 градусов в час, масса садки вместе с оснасткой составляла 515 кг, излучающая площадь садки $F_C = 4,2 \text{ м}^2$ при ее общей площади $F_C = 10 \text{ м}^2$.

На рисунке 1 представлены результаты расчета и измерения электрической мощности при разогреве. Цифры у кривых — экспериментально определенная скорость разогрева. Как видно, методика с достаточно хорошей точностью позволяет определить величину мощности, необходимой для разогрева садки и ее выдержки при постоянной температуре.

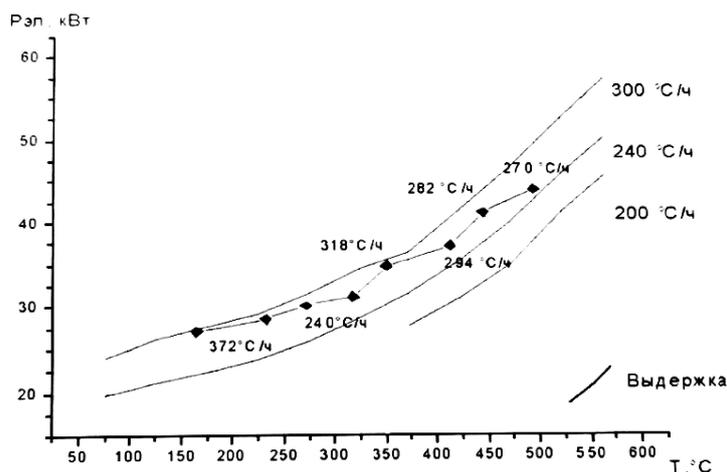


Рисунок 1. Расчетные и экспериментальные значения мощности при разогреве и выдержке садки деталей

В таблице 2 приведены расчетные значения мощности при разогреве садки массой 100 кг на опытной установке. При изотермической выдержке расчетные значения мощности существенно ниже: при 500 °С – 3,76 кВт, 540 °С – 4,62 и 560 °С – 5,12 кВт.

Т а б л и ц а 2

Расчетное значение мощности ($P_{эл}$, кВт) при разогреве садки массой 100 кг с различным темпом разогрева до температуры T

| $T, ^\circ\text{C}$ | Темп разогрева, $^\circ\text{C}/\text{ч}$ | | |
|---------------------|---|------|-------|
| | 200 | 240 | 300 |
| 100 | 3,93 | 4,7 | 5,84 |
| 200 | 4,26 | 5,03 | 6,17 |
| 300 | 4,89 | 5,66 | 6,8 |
| 400 | 5,94 | 6,71 | 7,85 |
| 500 | 7,58 | 8,35 | 9,49 |
| 540 | 8,44 | 9,21 | 10,35 |
| 560 | 8,94 | 9,71 | 10,85 |

Расчеты, проведенные для установки промышленного типа для различного количества теплозащитных экранов (1, 2 и 3), показали, что наличие в камере трех экранов снижает расход электроэнергии на стадии разогрева на 30–90% по сравнению с двумя или одним экраном. Из соотношения (2) получены также расчетные значения температуры внутреннего, обращенного к садке экрана, в зависимости от температуры садки. Измерения с помощью термопары показали, что при температуре садки 530–540 °С температура внутреннего экрана поддерживается на уровне 440–450 °С, что соответствует температуре внутренней «горячей» стенки в установках с косвенным подогревом (фирмы «Eltro», «Platæg», «Rübig» и др.). Высокая температура внутреннего экрана обеспечивает однородность температурного поля в садке и низкий расход электроэнергии. Так, например, при обработке упомянутой выше садки на стадии выдержки затрачиваемая на поддержание разряда мощность составляет всего 18–18,5 кВт, или 35–36 Вт/кг. В установках ИПА, имеющих 1 или 2 экрана, затраты мощности на поддержание разряда выше, так как теплообмен со стенками камеры интенсивнее и, соответственно, температура внутреннего экрана ниже, что приводит к существенному градиенту температуры садки в радиальном направлении.

Экспериментально установлено, что чем полнее загружена камера, тем меньше удельный расход электроэнергии для обеспечения необходимой глубины азотированного слоя. При этом удельные энергозатраты составляют 0,6–1,6 кВт·ч/кг в зависимости от загрузки камеры при температуре садки 525–530 °С. На рисунке 2 приведен удельный расход электроэнергии при обработке шестерен с внутренним зубом в камере диаметром 950 мм и высотой загрузки 1800 мм.

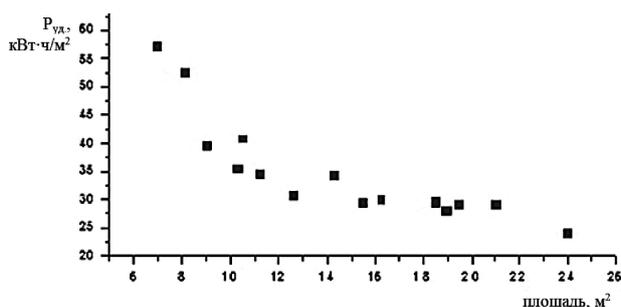


Рисунок 2. Зависимость удельной мощности разряда на выдержке от величины площади поверхности садки

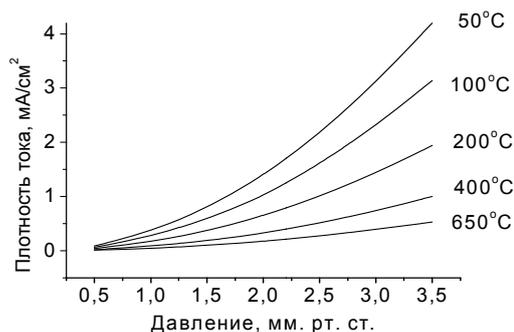


Рисунок 3. Зависимость нормальной плотности тока от температуры катода

Полученные из (3) и (4) значения $P_{Эл}$ позволяют определять диапазон рабочих давлений при разогреве и выдержке, чтобы, во-первых, обеспечивалось плотное «облегание» разрядом поверхности изделий и получение равномерного азотированного слоя и, во-вторых, разряд оставался аномальным, т.е. чтобы выполнялось условие $J_{РАЗР} \geq J_H^{N_2}(P, T)$, где $J_{РАЗР}$ — плотность разрядного тока, а $J_H^{N_2}$ — нормальная плотность тока для азота — компонента рабочей смеси, имеющего максимальное значение J_H при конкретных значениях давления в камере и температуры садки. На рисунке 3 приведены значения J_H для азота, рассчитанные по формуле из [11], применяемой для разрядов с плоскими электродами:

$$J_H = 0,4 \left(\frac{P}{P_H} \frac{T_H}{T} \right)^2 \frac{\text{мА}}{\text{см}^2}, \quad (8)$$

где P — рабочее давление, $P_H = 133$ Па (1 мм рт. ст.); $T_H = 300$ К; T — температура газа в катодной области разряда, которая принималась равной температуре катода.

Как видно из представленных данных, по мере повышения температуры в камере снижается плотность тока, обеспечивающая существование разряда в виде аномального при одинаковом давлении. С другой стороны, при одинаковой температуре рост давления в камере приводит к повышению плотности тока, что необходимо учитывать при выборе режима обработки.

Сравнение реальной плотности тока при обработке различных по массе и площади поверхности садок при температуре 530 °С с расчетной для данной температуры показало, что чем ниже рабочее давление, тем большую «степень аномальности» разряда $K = J_{эксн} / J_{расч}$ можно обеспечить при одинаковой температуре садки. Например, при $P = 190$ Па величина $K = 3,7$, а при $P = 354$ Па — $K = 1,19$. Чем выше рабочее давление, тем больше шансов разряду быть частично «аномальным» и частично «нормальным», когда не вся поверхность садки может быть охвачена разрядом. Это необходимо учитывать при разработке конкретных режимов ИПА на промышленном оборудовании.

Выбор марки стали для изготовления детали с последующим использованием ИПА как упрочняющей обработки определяется уровнем требуемой конструкционной прочности, технологичностью механической и термической обработки, объемом производства и стоимостью материала. Азотированию могут подвергаться детали из самых разных марок сталей, а количество поглощенного азота, тип и количество выделившихся нитридов определяют степень повышения твердости стали при азотировании. Перепад твердости от поверхности к сердцевине детали тем резче, чем выше в стали содержание нитридообразующих легирующих элементов (Ti, Al, Cr, V, Mo, Si), причём некоторые элементы (Ti, Cr, W, V, Mo) увеличивают растворимость азота в α -твёрдом растворе $C_{\alpha-Fe}^{лер}$, а Ni и Si снижают её (Al — не изменяет растворимость).

При выборе марки стали необходимо иметь в виду следующее:

- за сопротивление износу и коррозии отвечает в первую очередь нитридный слой — его глубина и строение (то есть процентное содержание азота в слое);
- сопротивление механическим нагрузкам (статическим, изгибающим, знакопеременным, ударным и др.) определяется структурой зоны внутреннего азотирования, то есть диффузионным слоем и твердостью сердцевины изделия, задаваемой предварительной термообработкой;

- близкая к линейной зависимость износостойкости от твердости азотированного слоя полностью соблюдается только в случае абразивного износа, поэтому для снижения износа необходимо использовать сталь с возможностью получения максимальной твердости слоя (например, сталь 38Х2МЮА упрочняется до 1000–1100 HV);
- для деталей, работающих в условиях трения скольжения или качения при наличии смазки, оптимальный диапазон твердости азотированного слоя обеспечивают низко-, средне- и высоколегированные конструкционные стали.

Установки для ИПА в постсоветских странах. Оборудование и технологии ФТИ

Оборудование для ИПА изготавливается рядом фирм в Европе и мире — *ELTRO*, *IPSEN*, *PlaTeG* (Германия), *RUBIG* (Австрия), *Ionitech* (Болгария), *ВНИИЭТО* (Россия) и др. Установки производства некоторых перечисленных фирм эксплуатируются на ряде предприятий Казахстана, России и Украины. В Беларуси оборудование ИПА применяется на таких крупных машиностроительных предприятиях, как Минский завод колесных тягачей (ОАО «МЗКТ»), ОАО «БелАЗ», ОАО «МАЗ», ПО «Гомсельмаш», ОАО «Могилевлифтмаш». Трём последним предприятиям установки производства ФТИ поставлены в 2012–2013 гг. При этом на заводе самоходных комбайнов «Гомсельмаш» эксплуатируются три установки ИПА с размерами вакуумных камер 950 мм (диаметр внутреннего рабочего пространства)/1250 (высота рабочего пространства), 950/2200 и 1400/2000 мм.

Оборудование для ионного азотирования производства ФТИ — автоматизированное, установки имеют широкий спектр технологических программ, позволяющих обрабатывать всю номенклатуру деталей из разных марок сталей и чугунов, предусмотренную заданием. В качестве рабочей газовой среды используются смеси азота, аргона и водорода в различной пропорции (в зависимости от марки стали, загрузки камеры и температуры процесса). Водород получается автономно путем электролиза дистиллированной воды. Возможна также подача метана, пропан-бутана или ацетилена.

На белорусских предприятиях накоплен значительный опыт по упрочнению большой номенклатуры изделий из различных марок сталей: цементируемых, низко- и среднелегированных (18ХГТ, 20ХНЗА, 20ХГНМ, 25ХГТ и др.), улучшаемых (40Х, 40ХН, 40ХФА, 40ХН2МА, 40ХМФА, 38ХМ, 38ХНЗМФА, 38Х2Н2МФА, 30Х2НМ и др.), азотируемых (38ХМЮА, 38Х2МЮА, 30ХЗМФ и др.), инструментальных (4Х5МФС, Х12М, Х12МФ, 5ХНМ и др.), а также чугунов. При обработке на оборудовании ФТИ глубина азотированного слоя на деталях составляет 0,3–0,5 мм с заданной твердостью (HV450–1250 в зависимости от марки стали) независимо от объема загрузки камеры деталями. При необходимости может быть получен слой 0,6–0,8 мм с тонкой нитридной зоной. На изделиях из стали 18ХГТ (валы, шестерни) обеспечивается глубина упрочненного слоя 0,4–0,45 мм при твердости поверхности 670–750 HV 0,5; из стали 40Х (шестерни, валы), соответственно 0,37–0,4 мм и 590–640 HV0,5; из стали 38Х2МЮА (шестерни) — до 0,4 мм и 870–950 HV0,5; на изделиях из листовой горячекатаной стали 25ХГСА и 30ХГСА — 0,4 мм и 650–700 HV 0,5. Эти характеристики азотированного слоя обеспечиваются выбором режима обработки по давлению в камере, концентрации азота в рабочей газовой смеси, параметрами разряда и алгоритмом изменения концентрации азота в ходе процесса и автоматизированным управлением режима обработки.

Технология ИПА используется на производстве вместо цементации и нитроцементации (шестерни и валы), ТВЧ-закалки (валы, цилиндры) и объемной закалки (детали из листовой стали), а также может использоваться взамен газового азотирования и нитратирования (т.е. азотирования в смеси аммиака и природного газа при повышенных температурах).

Многие детали, прежде всего шестерни и валы, изготавливаются в окончательный размер и после ИПА не требуют обработки (для сравнения, после цементации проводится шлифовка, а после ТВЧ-закалки — рихтовка). Детали из листовой стали перед ИПА после механической обработки подвергаются дробеструйной обработке и отмывке в моющем растворе с наложением ультразвука. Геометрические размеры этих деталей после ИПА не изменяются, что в значительной мере облегчает сборочные операции.

В 2012 году нами создано оборудование для ионного азотирования, отличительным признаком которого является возможность изменения геометрии рабочей камеры (рис. 4). Внутреннее рабочее пространство имеет следующие габариты: диаметр 950 мм, а высота загрузки может составлять 1400 и 3000 мм. Благодаря этому на установке возможна обработка широкого спектра деталей, в том числе длинномерных.



Рисунок 4. Установка УА-63-950/3000 с изменяемой геометрией рабочей камеры



Рисунок 5. Установка УА-100-1400/2000

Система управления реализована на основе отечественного специализированного контроллера, что дает ряд преимуществ, особенно при обработке широкой номенклатуры изделий, а также при обработке режимов упрочнения деталей из новых марок сталей. Такие комплексы управления работой успешно функционируют на установках, эксплуатируемых на ряде перечисленных предприятий в Беларуси, а также в России.

Для ОАО «Могилевлифтмаш» нами создано оборудование (рис. 5) и разработана технология ИПА деталей «червяк» из стали 40Х. Детали имеют длину от 432 до 769 мм и массу от 9,6 до 18,7 кг. До освоения технологии ИПА упрочнение отдельных участков изделий проводили лазерной закалкой, на поверхности зубьев формировали упрочненные дорожки, которые накладывались друг на друга с перекрытием. Глубина упрочненного слоя составляла 0,5–0,96 мм.

Перспективы промышленного применения ИПА

Азотированию могут подвергаться детали и инструменты с габаритными размерами от нескольких миллиметров до изделий длиной до 14 м и массой до 26 т [2–4] многих отраслей промышленности, в том числе:

- цилиндры, плунжеры, валы, оси, прецизионные винты, шпиндели, пиноли и направляющие в станкостроении и нефтехимическом машиностроении;
- экструзионные шнеки, цилиндры, матрицы, пресс-формы и другие детали машин для переработки пластмасс и получения алюминиевого профиля;
- различные виды зубчатых колес общего машиностроения и автомобильной индустрии;
- ковочные штампы и пресс-формы для литья металлов и сплавов под давлением;
- режущие инструменты: фрезы, долбяки, сверла и т.п.;
- ответственные прецизионные детали авиадвигателей из титановых сплавов;
- пружины клапанные и тарельчатые.

Мировой и собственный опыт использования ИПА показывает, что его можно применять также для упрочняющей обработки непрерывно работающих зубчатых колес с максимальным напряжением изгиба у основания зуба 400–550 МПа, а ресурс работы упрочнённой методом ИПА поверхности в 2–5 раз выше по сравнению с поверхностно-закалённой ТВЧ. Следует иметь в виду, что при обработке зубчатых колес методом ТВЧ-закалки в поверхностном слое возникают очень высокие поверхностные напряжения, приводящие к образованию микротрещин, которые выявляются при эксплуатации и приводят к разрушению зуба.

Заключение

В ФТИ НАН Беларуси созданы новые подходы к созданию инновационного оборудования для реализации энергосберегающих технологий ионно-плазменного азотирования деталей машиностроения и инструмента.

Разработана методика оптимизации энергетических характеристик реального промышленного оборудования, основанная на анализе энергетического баланса системы «садка — стенка камеры» на разных стадиях процесса азотирования — при разогреве садки и ее изотермической выдержке для камер с холодными и горячими стенками.

Основным отличием ИПА, которое выгодно выделяет его на фоне других методов высокотемпературных ХТО (цементация, нитроцементация и т.д.), является более высокое качество продукции благодаря малым деформациям и короблению деталей. Это связано с отсутствием фазовых превращений в стали в процессе насыщения поверхности азотом и низкими температурами процесса. Значительно меньшие деформации (или их полное отсутствие) позволяют исключить из технологической цепочки этап финишного шлифования изделия в заданный размер (за исключением прецизионных и особо ответственных деталей). Кроме этого, азотирование обладает еще рядом достоинств, среди которых необходимо выделить высокую твердость азотированного слоя; высокое сопротивление упрочненного материала усталости, изнашиванию, задиру и схватыванию, теплостойкость слоя до 500–600°C, коррозионную стойкость.

Важное преимущество ИПА по сравнению с классическим газовым — отсутствие опасности появления хрупкого слоя на поверхности изделий, короткое время обработки и возможность формирования на деталях из разных марок сталей азотированных слоёв заданного состава и глубины. Как показывает мировой и накопленный нами опыт, применение технологии ИПА взамен цементации, нитроцементации, газового или жидкостного азотирования, объёмной или ТВЧ-закалки позволяет экономить основное оборудование и производственные площади, снизить станочные и транспортные затраты, уменьшить расход электроэнергии и активных газовых сред. Кроме того, процесс ИПА, в отличие от газового азотирования, обеспечивает полную экологическую безопасность.

Создана гамма установок с широким диапазоном мощности разряда и размерами рабочего пространства вакуумной камеры. Оборудование поставлено на ряд крупных машиностроительных предприятий Беларуси и России. Авторы надеются, что и в Казахстане найдутся предприятия, заинтересованные во внедрении новых инновационных технологий и оборудования. Мы всегда готовы к сотрудничеству.

Список литературы

- 1 *Marciniak A.* Non-uniform Heating Effects During Treatment in a Glow Discharge // *Thin Solid Films*. — 1988. — Vol. 156. — P. 337–344.
- 2 *Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А.* Ионная химико-термическая обработка сплавов. — М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. — 400 с.
- 3 *Чаттерджи-Фишер Р., Эйзелл Ф.-В., Хоффманн Р. и др.* Азотирование и карбонитрирование. — М.: Металлургия, 1990. — 280 с.
- 4 *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шлис Г.И. и др.* Теория и технология азотирования. — М.: Металлургия, 1991. — 320 с.
- 5 *Андреев А.А., Шулаев В.М., Саблев Л.П.* Азотирование сталей в газовом дуговом разряде низкого давления // *Физическая инженерия поверхности*. — 2006. — Т. 4. — № 2, 3. — С. 191–197.
- 6 *Босяков М.Н., Жук Д.В., Назарова О.И., Поболь И.Л.* Промышленное применение упрочняющей обработки деталей машин и механизмов методом ионного азотирования // *Сварщик*. — 2011. — № 5. — С. 28–33.
- 7 *Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.В.* Теплопередача. — М.: Энергоиздат, 1981. — 415 с.
- 8 *Мастрюков Б.С.* Теория, конструкции и расчеты металлургических печей. — Т. 2. Расчеты металлургических печей. — М.: Металлургия, 1986. — 376 с.
- 9 *Свенчанский А.Д.* Электрические промышленные печи. — Ч. 1. Электрические печи сопротивления. — М.: Энергия, 1975. — 384 с.
- 10 *Блох А.Г., Журавлев Ю.А., Рыжков Л.Н.* Теплообмен излучением: Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 432 с.
- 11 *Архипенко В.И., Згировский С.М., Кириллов А.А., Симончик Л.В.* Параметры области катодного падения потенциала самостоятельного нормального тлеющего разряда в гелии при атмосферном давлении // *Физика плазмы*. — 2002. — Т. 28. — № 10. — С. 930–938.

М.Н.Босьяков, С.В.Бондаренко, Д.В.Жук, А.А.Козлов, И.Л.Поболь

Машиналар мен механизмдердің бөлшектерін беріктендіруге арналған иондық-плазмалық азоттандыру құрылғылары және оларды қолдану

Белоруссияның Ұлттық ғылым академиясының ФТИ-да машинажасау мен механизмдердің бөлшектерін беріктендіруге арналған иондық-плазмалық азоттандыру құрылғыларын жасаудың инновациялық жолдары ойлап табылды. Қуаты мен вакуумдық камераның жұмыс кеңістігінің көлемі жөнінен кең диапазондағы бірқатар құрылғылар жасалды. Құрылғылар бірқатар ірі кәсіпорындарда қызмет көрсетуде. Мақалада өндірістік құрылғының энергетикалық сипаттамаларын оптимизациялаудың әдістемелері мен иондық-плазмалық өңдеу жасалған өндірістік бұйымдардың мысалдары келтірілген.

M.N.Bosyakov, S.V.Bondarenko, D.V.Zhuk, A.A.Kozlov, I.L.Pobol

The equipment and application of ionic-plasma nitriding for hardening of details of cars and mechanisms

New approaches are developed at the Physical Technical Institute of NAS of Belarus for designing of innovative equipment intended for realization of energy saving technologies such as ion plasma nitriding of machine parts and tools. The spectrum of setups designed possesses a wide range of vacuum chamber, discharge powers and working dimensions. The equipment is delivered to some leading machine-building enterprises. The operation procedure is presented for optimization of energy parameters of actual industrial equipment as well as examples of parts subjected to ion plasma nitriding.

References

- 1 Marciniak A. *Non-uniform Heating Effects During Treatment in a Glow Discharge* // Thin Solid Films, 1988, vol. 156, p. 337–344.
- 2 Arzamasov B.N., Bratuhin A.G., Eliseev J.S. Panajoti T.A. *Ionic himiko-thermal processing of alloys*, Moscow: Publ. house of MGTU of a name N. Bauman, 1999, 400 p.
- 3 Chatterdshi-Fisher P., Azell F.-B., Hoffman P. et al. *Warmebehandlung von Eisenwerkstoffen*, Moscow: Metallurgy, 1990, 280 p.
- 4 Lahtin J.M., Kogan J.D., Shpis G.I., et al. *The theory and technology of nitriding*, Moscow: Metallurgy, 1991, 320 p.
- 5 Andreev A.A., Shulaev V.M., Sablev L.P. *Nitriding of steels in the gas arc category of low pressure* // Physical engineering of a surface, 2006, vol. 4, No. 2–3, p. 191–197.
- 6 Bosyakov M.N., Zhuk D.V., Nazarov O.I., Pobol I.L. *Industrial application of strengthening processing of details of cars and mechanisms a method of ionic nitriding* // Welder, 2011, No. 5, p. 28–33.
- 7 Isachenko V.P., Osipov V.A., Sukomel A.V. *Heat transfer*, Moscow: Energoizdat, 1981, 415 p.
- 8 Mastrjukov B.S. *The theory, designs and calculations of metallurgical furnaces*, vol. 2, Moscow: Metallurgy, 1986, 376 p.
- 9 Svenchansky A.D. *Electric industrial furnaces*. Part 1. Electric furnaces of resistance, Moscow: Energy, 1975, 384 p.
- 10 Bloh A.G., Zhuravlev J.A., Ryzhkov L.N. *Heat exchange by radiation: The directory*, Moscow: Energoatomizdat, 1991, 432 p.
- 11 Arhipenko V.I., Zgirovskij S.M., Kirillov A.A., Simonchik L.V. *Parametres of area of cathodic falling of potential of the independent normal decaying category in helium at atmospheric pressure* // Physics of plasma, 2002, vol. 28, No. 10, p. 930–938.

В.А.Колесников¹, О.С.Халенов², Я.Ж.Байсагов¹, В.М.Юров¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Институт высоких технологий, Алматы (E-mail: exciton@list.ru)

Влияние влажности на ионную проводимость композитных электролитов

В статье представлены экспериментальные результаты и их теоретические модели по влиянию влажности на композитные электролиты на основе сульфата калия. Обнаружено, что введение окислов некоторых металлов в смешанные соединения сульфатов калия, бария и кальция резко изменяет ионную проводимость последних. Установлено, что изменение влажности атмосферы в диапазоне 10–75 % приводит к изменению ионной проводимости композитов на несколько порядков. Однако для разных составов композитов этот эффект отличается по величине его проявления. Предложена модель, позволяющая объяснить полученные экспериментальные результаты.

Ключевые слова: электролиты, композиты, влажность, ионная проводимость, термодинамика.

Введение

Ионная проводимость твердых тел исследуется с середины XIX века и стала классическим разделом физики твердого тела [1, 2]. Единственной причиной ионного транспорта в беспримесных кристаллах диэлектрика является разупорядочение кристаллической решетки, связанное с образованием точечных дефектов.

Этот факт послужил толчком для развития физики и химии несовершенных кристаллов, основы которых были заложены Френкелем [3] и Шоттки [4] и затем развиты в большом числе работ [5–9].

Середина 60-х годов XX века ознаменовалась открытием суперионных кристаллов, таких как RbAg_4I_5 , $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$ и др. Суперионные проводники характеризуются высокой проводимостью, сравнимой в некоторых случаях с проводимостью ионных расплавов и концентрированных водных растворов солей. Равновесная концентрация носителей тока в суперионных проводниках высока и сравнима по величине с общим количеством подвижных ионов в решетке [10]. Суперионный проводник можно приближенно представить как упорядоченную систему, состоящую из двух подрешеток, одна подрешетка которой полностью упорядочена и образует жесткий каркас, а другая полностью разупорядочена и напоминает жидкую фазу, заполняющую каркас.

М.О'Кифф предложил классификацию всех ионных солей на три основные группы, основываясь на предположении, что образование суперионной фазы является «подплавлением» подрешетки [11].

Класс 1. Нормальные соединения, обладающие низкой ионной проводимостью и не имеющие фазовых переходов перед плавлением. К этому классу относится подавляющее число ионных солей (галогениды щелочных металлов и др.). Их транспортные свойства описываются традиционной моделью образования и миграции дефектов. Все эти соединения имеют высокие значения энтропии плавления.

Класс 2. Ионные соли, в которых происходит фазовый переход в суперионное состояние (подкласс 2 а) или в состояние с повышенной проводимостью (подкласс 2 б). Эти соединения характеризуются сравнимыми по величине изменениями термодинамических характеристик при фазовом переходе и плавлении.

Класс 3. Соединения с размытым фазовым переходом в суперионное состояние. Такими свойствами обладают соединения со структурой флюорита. Энтропия плавления таких веществ обычно низка.

Типичными представителями суперионных проводников являются высокотемпературные фазы Li_2SO_4 , наблюдаемые и у других сульфатов [12, 13]. В ряду сульфатов при переходе от соли цезия к сульфату лития наблюдается монотонный переход от соединений класса 1 (Cs_2SO_4) через соединения подкласса 2б (Rb_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4) к подклассу 2а (Li_2SO_4).

Для описания фазовых переходов в суперионное состояние было предложено много моделей, но наибольшее распространение получила модель, рассмотренная в работе [14].

В последние годы интенсивно ведутся работы по синтезу суперионных соединений, термодинамически стабильных при комнатных и низких температурах. Для этого широко используется метод гомофазного допирования различными добавками. Однако традиционные методы допирования зачастую ограничены плохой растворимостью допанта.

Во многих случаях проводимость поликристаллических образцов оказывается выше, чем у монокристалла. Как правило, это связано с образованием множества свободных поверхностей при диспергировании, образованием двойного электрического слоя и появлением сильного электрического поля в приповерхностной области кристалла.

В настоящее время в зарубежной литературе эффект образования избыточной концентрации точечных дефектов на поверхности ионных кристаллов, как следствие, образования двойного электрического слоя, описывается моделью Френкеля-Кливера [15]. Имеется и альтернативная модель, предложенная И.М. Лифшицем и Я.И.Гегузиным [16].

В 1973 году С.Лианг обнаружил увеличение ионной проводимости на несколько порядков в системе, состоящей из иодида лития, характеризующегося сравнительно низкой катионной подвижностью, и мелкодисперсного оксида алюминия, являющегося диэлектриком [17]. Смесь двух веществ, не склонных к химическому взаимодействию, приобрела вдруг новое свойство. Быстрое признание этого открытия и обширный поток работ, выполненных в последующие годы, были обусловлены перспективами использования подобных систем для конструирования конденсаторов и литиевых источников тока с высокой емкостью.

Обобщение работ по свойствам композитов на основе твердых электролитов с высокой ионной проводимостью недавно проведено в работах [18, 19]. Отмечается, что композиционные материалы с ионной проводимостью уже сейчас активно используются для конструирования различных электрохимических устройств, включая системы для очистки воды, разделения продуктов, электрохимического синтеза, топливных элементов, электролизеров для разложения водяного пара, газовых сенсоров и мн. др.

Сложнее дело обстоит с теорией ионной проводимости композитов. Обычно эта задача решается в рамках модельных приближений последовательного и параллельного соединения составляющих элементов этих систем с различным электрическим сопротивлением. Модель для описания проводимости композитов, учитывающая вклад границ раздела, предложена Майером и подробно обсуждается в работе [19]. Однако никакие модели не позволяют объяснить эффект резкого увеличения проводимости композиционных материалов.

Несмотря на значительные успехи в теории электропроводности неупорядоченных и некристаллических систем, эти результаты не могут быть основой для построения теории электропроводности в гетерогенных системах. Дело в том, что в упомянутых выше теориях движение электронов рассматривается в поле неперiodического случайного потенциала, которое создается хаотически расположенными атомами (аморфные полупроводники, стекла, жидкие металлы и т.д.) в пределах гомогенного химического состава. В основе такого рассмотрения также лежит уравнение Шредингера, как и в случае зонной теории кристаллических твердых тел.

В гетерогенной же среде случайным образом расположены не атомы, а микрокристаллиты различных по проводимости веществ. Это существенно усложняет задачу.

Задача облегчается в случае, когда электропроводящие микрокристаллиты представляют собой включения в виде тончайших прожилок и ксеноморфных выделений либо когда они образуют твердые растворы. Так или иначе, создание теории электропроводности гетерогенных сред представляет собой довольно сложную задачу.

Необходимо отметить еще одно важное приложение ионных проводников — это использование их в качестве топливных элементов в водородной энергетике. Во многих странах мира исследования в области водородной энергетике являются приоритетным направлением развития науки и техники и находят все большую финансовую поддержку со стороны как государственных структур, так и частного капитала.

На сегодняшний день основным недостатком этой отрасли является высокая цена одного кВт получаемой водородной энергии, что является серьезным препятствием для строительства водородных электростанций. Однако разрабатываются новые технологии, которые помогут понизить себестоимость водородной энергии, и уже в скором времени менее экологичная угольная энергия будет вытеснена водородной.

Одним из основных направлений водородной энергетики является повышение эффективности топливных элементов путем синтеза новых композитов [20–26]. Обширная информация по этому вопросу содержится в работе [27].

Таким образом, ионная проводимость твердых тел из скромного раздела физики твердого тела превратилась в обширную область исследований. Поэтому она и получила соответствующее название — ионика твердого тела. Под таким названием опубликовано 2 тома монографии [28, 29], где наиболее подробно рассмотрены упомянутые выше вопросы.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты и их теоретические модели по влиянию влажности на композитные электролиты на основе сульфата калия.

Объекты и методика эксперимента

Кристаллы сульфата калия являются представителями ионно-ковалентных соединений, так как между катионом калия K^+ и сульфат-анионом SO_4^{2-} существует, в основном, ионная связь, а между атомами сульфат-аниона — ковалентная. Это классический высокотемпературный ($T = 587^\circ C$) сегнетоэластик, у которого фазовый переход 1-го рода имеет некоторые черты фазового перехода 2-го рода. Низкотемпературная орторомбическая фаза P_{mcn} ($\beta-K_2SO_4$) переходит в гексагональную высокотемпературную PG_3/mmc ($\alpha-K_2SO_4$) через промежуточную несоразмерную фазу. Температура плавления кристаллов сульфата калия $1069^\circ C$. Температура кипения $t_{кип} > 1700^\circ C$. Растворимость при $20^\circ C$ $S = 11,1$ г/100 мл H_2O . Кристаллы сульфата калия обладают малой ионной проводимостью порядка 10^{-14} (Ом $см^{-1}$) при комнатной температуре.

Структура и свойства кристаллов сульфата калия подробно описаны в работах [30, 31]. В [31] описана технология получения композитов на основе сульфата калия, но в настоящей работе использованы более сложные композиты, включающие в свой состав дополнительно окислы алюминия и магния.

Для приготовления таблеток K_2SO_4 и $BaSO_4$ с добавками Al_2O_3 и MgO брались реактивы марки «хч», размалывались по отдельности в агатовой ступке, затем в заданном соотношении ссыпались в пробирку и тщательно перемешивались. Из полученного порошка прессовались таблетки диаметром 11 мм толщиной 2–3 мм в стальной прес-форме при давлении 2 Т/см². Таблетки спекались при температуре $900^\circ C$ 24 ч на воздухе.

Схема опытной лабораторной установки для определения вольт-амперных характеристик исследуемых образцов представлена на рисунке 1.

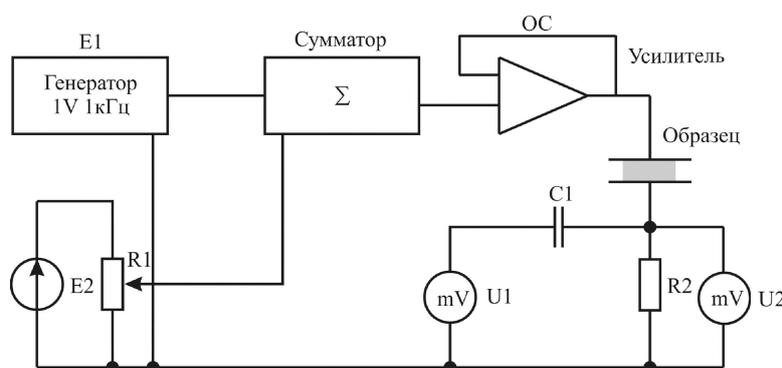


Рисунок 1. Схема установки для измерения вольт-амперных характеристик исследуемых образцов

Установка содержит:

- источник переменного напряжения E1 на 5 В, выполненного в виде отдельного модуля, интегрированного в стандартную отладочную материнскую плату AS-megaM фирмы Atmel на основе RISC микроконтроллера ATmega 128;
- источник постоянного напряжения E2 на 100 В, выполненного по классической схеме, содержащей трансформатор, выпрямитель и модуль фильтра;
- сумматор, выполненный на операционном усилителе LM358;
- усилитель тока, выполненный на операционном усилителе LM358;

- плоские медные электроды для подключения исследуемого образца;
- милливольтметры переменного и постоянного тока U1 и U2 и потенциометр R1.

Генерируемое источником E1 переменное напряжение и регулируемое потенциометром R1 постоянное напряжение от источника E2 суммируются в сумматоре. Сумма напряжений усиливается усилителем тока и подается на исследуемый образец. Ток, протекающий через образец, образован тремя составляющими: постоянным и переменным токами проводимости, зависящими от сопротивления образца, и током смещения, зависящим от емкости образца. Ток, протекающий через резистор R2, соответствует току, протекающему через образец. Переменную и постоянную составляющие падения напряжения на резисторе R2 позволяют оценить милливольтметры U1 и U2.

Создание заданной влажной атмосферы в измерительной ячейке осуществлялось по стандартной методике с использованием насыщенных растворов различных солей [32].

Результаты эксперимента

На рисунке 2 представлена измеренная вольт-амперная характеристика керамики $K_2SO_4 + 30\% BaSO_4$ при различных значениях влажности, а на рисунке 3 — зависимость сопротивления от влажности. Видно, что с ростом напряжения до 200 В сопротивление образца практически не изменяется, а с увеличением влажности сопротивление уменьшается практически линейно.

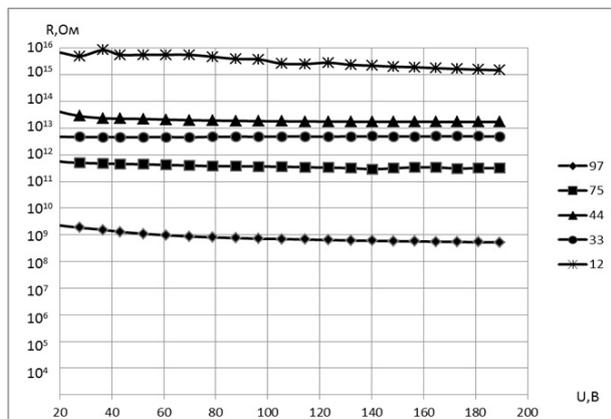


Рисунок 2. Вольт-амперная характеристика керамики $K_2SO_4 + 30\% BaSO_4$ при разных значениях влажности

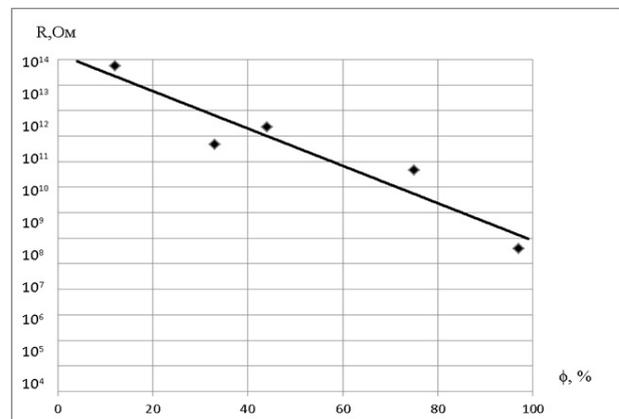


Рисунок 3. Зависимость сопротивления керамики $K_2SO_4 + 30\% BaSO_4$ от относительной влажности

Аналогичные измерения были проведены для керамик $K_2SO_4 + 30\% CaSO_4$ (рис. 4 и 5).

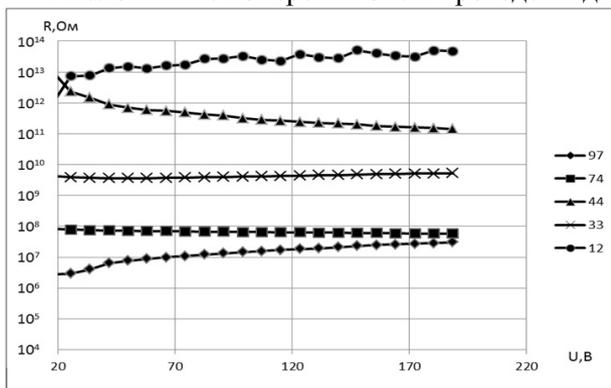


Рисунок 4. Вольт-амперная характеристика керамики $K_2SO_4 + 30\% CaSO_4$ при разных значениях влажности

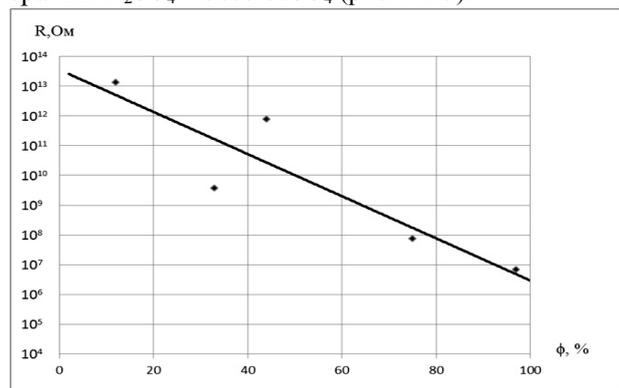


Рисунок 5. Зависимость сопротивления керамики $K_2SO_4 + 30\% CaSO_4$ от относительной влажности

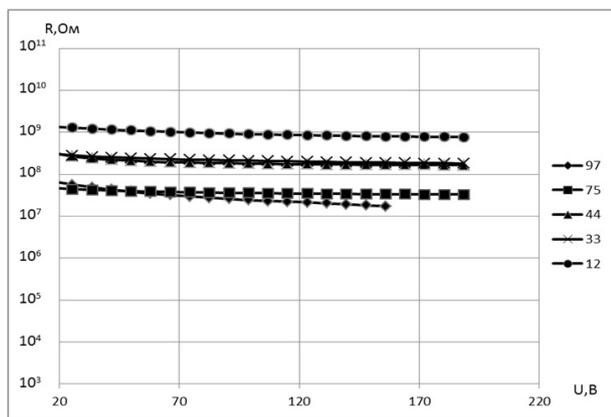


Рисунок 6. Вольт-амперная характеристика керамики $K_2SO_4 + 15\% CaSO_4 + 15\% Al_2O_3$ при разных значениях влажности

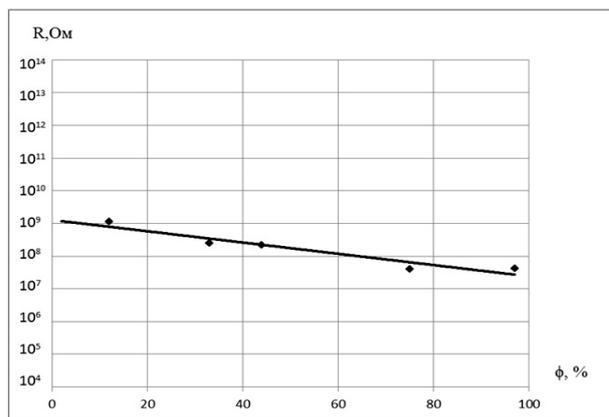


Рисунок 7. Зависимость сопротивления керамики $K_2SO_4 + 15\% CaSO_4 + 15\% Al_2O_3$ от влажности

Добавление в керамику $K_2SO_4 + 15\% CaSO_4$ окиси алюминия (Al_2O_3) приводит к увеличению проводимости на 4 порядка, как и в экспериментах Лианга (рис. 6), однако чувствительность к изменению влажности резко падает (рис. 7).

К аналогичным эффектам приводит и введение окиси магния (рис. 8), хотя величина эффекта менее выражена. Однако наблюдается резкая зависимость от влажности (рис. 9).

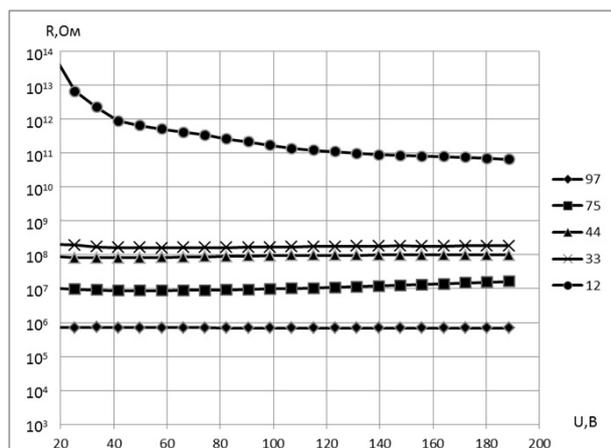


Рисунок 8. Вольт-амперная характеристика керамики $K_2SO_4 + 15\% CaSO_4 + 15\% MgO$ при разных значениях влажности

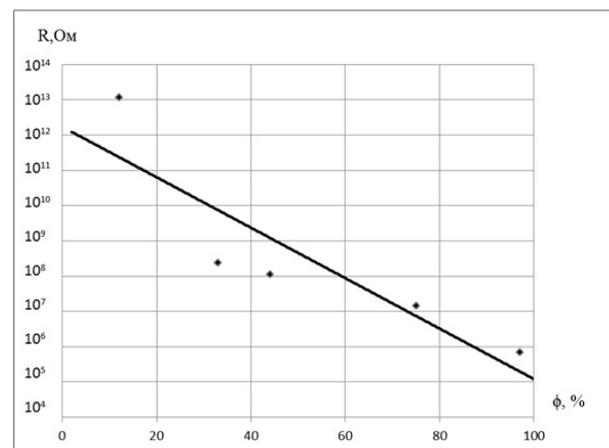


Рисунок 9. Зависимость сопротивления керамики $K_2SO_4 + 15\% CaSO_4 + 15\% MgO$ от влажности

Обсуждение результатов эксперимента

На основе статистической неравновесной термодинамики в работах [33, 34] нами предложена модель электропроводности твердых электролитов. Для плотности тока в гетерогенной среде получено выражение

$$j = \frac{kT}{C_1} \frac{eE}{G^0} \cdot \bar{N}, \quad (1)$$

где $C_1 = 2\Delta S k \tau_p / \tau = const$; ΔS — изменение энтропии при переходе электрона из возбужденного состояния в основное; τ — время жизни возбужденного состояния; τ_p — время релаксации; e — заряд электрона; E — напряженность электрического поля.

Когда $\bar{N} = const$, мы из (1) имеем закон Ома в дифференциальной форме:

$$j = \sigma E, \quad (2)$$

где проводимость

$$\sigma = \frac{kT}{C_1} \frac{e\bar{N}}{G^0}. \quad (3)$$

Таким образом, гетерогенность среды будет сказываться на ее электропроводности через энергию Гиббса G^0 .

В случае преобладания поверхностной проводимости $G^0 = \alpha S$, где α — поверхностное натяжение; S — площадь поверхности образца. В этом случае резкое увеличение проводимости композита может быть обусловлено значительным изменением межфазного поверхностного натяжения в соответствии с уравнением (3).

В рамках такой модели полученные нами и результаты С. Лианга, упомянутые выше, следует рассматривать с точки зрения того факта, что мелкодисперсный оксид алюминия выступает в качестве поверхностно-активного вещества по отношению к сульфату калия и лития, резко изменяя межфазное поверхностное натяжение.

Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления, когда подвижность поверхностных атомов становится заметной. Дефекты кристаллической решётки, главным образом дислокации, рёбра и вершины кристаллов, границы зёрен поликристаллических тел, выходящие на поверхность, вносят свой вклад в свободную поверхностную энергию.

В настоящее время оценить поверхностную энергию поликристаллических твердых тел довольно сложно. Единственная возможность — это оценка поверхностного натяжения, исходя из знания этих величин для чистых компонент при условии ее аддитивности.

В таблицах 1 и 2 приведены значения поверхностного натяжения ряда металлов, полученные нами в работе [35].

Т а б л и ц а 1

Поверхностное натяжение оксидов щелочных и щелочноземельных металлов

| Соединение | α , Дж/м ² | α , Дж/м ² ($T = 300$ К) | Соединение | α , Дж/м ² | α , Дж/м ² ($T = 300$ К) |
|-------------------|------------------------------|--|------------|------------------------------|--|
| Li ₂ O | 0,588 | 0,173 | BeO | 2,025 | 0,602 |
| Na ₂ O | 0,482 | 0,143 | MgO | 1,200 | 0,359 |
| K ₂ O | 0,438 | 0,131 | CaO | 1,454 | 0,436 |
| Rb ₂ O | 0,406 | 0,121 | SrO | 1,339 | 0,399 |
| Cs ₂ O | 0,393 | 0,118 | BaO | 1,278 | 0,384 |

Т а б л и ц а 2

Поверхностное натяжение оксидов металлов подгруппы бора и углерода [35]

| Соединение | α , Дж/м ² | α , Дж/м ² ($T = 300$ К) | Соединение | α , Дж/м ² | α , Дж/м ² ($T = 300$ К) |
|--------------------------------|------------------------------|--|------------------|------------------------------|--|
| Al ₂ O ₃ | 1,213 | 0,360 | SiO ₂ | 2,192 | 0,655 |
| Ga ₂ O ₃ | 0,394 | 0,124 | GeO ₂ | 1,600 | 0,437 |
| In ₂ O ₃ | 0,558 | 0,165 | SnO | 0,657 | 0,199 |
| Tl ₂ O ₃ | 0,749 | 0,225 | PbO | 0,780 | 0,231 |

Поскольку мы приняли, что

$$G^0 = \sum_{i=1}^n X_i G_i^0, \quad (4)$$

где X_i — концентрация i -ой компоненты, то эффект увеличения проводимости будет связан с уменьшением энергии Гиббса в соответствии с уравнением (3).

Действительно, если учесть, что поверхностное натяжение сульфатов при комнатной температуре составляет более 1,5 Дж/м², то согласно таблицам 1 и 2 введение окислов металла будет понижать энергию Гиббса и, соответственно, увеличивать ионную проводимость композита.

Наличие влаги также будет сказываться на энергии Гиббса, приводя к изменению ионной проводимости, что и наблюдается экспериментально.

Заключение

Несмотря на сложность протекания физических процессов в гетерогенных средах, можно прогнозировать их физические свойства исходя из простой модели, предложенной в настоящей работе.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований».

Список литературы

- 1 Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. — М.: Гостехтеоретиздат, 1949. — 736 с.
- 2 Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. — М.: ИЛ, 1962. — 222 с.
- 3 Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. — М.: Изд. АН СССР, 1945. — 592 с.
- 4 Wagner C., Schottky W. Theorie der geordneten Mischphasen // Z.Phys. Chem., 1930. — Bd. 11. — P. 163–210.
- 5 Just W. Diffusion in Solids, Liquids and Gases. — N.Y.: Academic Press, 1960. — 450 p.
- 6 Дамаск А., Динс Д. Точечные дефекты в кристаллах. — М.: Мир, 1966. — 251 с.
- 7 Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. — М.: Мир, 1969. — 654 с.
- 8 Flynn C.P. Defects and Diffusion. — Oxford: Clarendon Press, 1972. — 592 p.
- 9 Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. — М.: Химия, 1978. — 312 с.
- 10 Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. — М.: Наука, 1977. — 175 с.
- 11 O'Keeffe M., Hyde B.G. The solid electrolyte transition and melting in salts // Phil. Mag. — 1976. — Vol. 33. — № 2. — P. 219–229.
- 12 Полищук А.Ф. Об одном виде фазовых переходов в кристаллических полях // Журн. физ. хим. — 1973. — Т. 47. — № 8. — С. 1930–1933.
- 13 Полищук А.Ф., Тишура Т.А., Бударина А.И. Природа фазовых переходов у сульфатов щелочных металлов // Укр. хим. журн. — 1974. — Т. 40. — № 2. — С. 120–123.
- 14 Гуревич Ю.А., Харкац Ю.И. Суперионная проводимость твердых тел // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Химия твердого тела. — 1987. — Т. 4. — С. 3–157.
- 15 Mitchell J.W. The role of dislocations in silver halide photography // Imag. Sci. Tech. — 1997. — Vol. 41. — № 1. — P. 1–12.
- 16 Лифишиц И.М., Гегузин Я.И. Поверхностные явления в ионных кристаллах // ФТТ. — 1965. — Т. 7. — № 1. — С. 62–74.
- 17 Liang C.C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminium oxide solid electrolytes // J.Electrochem. Soc. — 1973. — Vol. 120. — P. 1289–1292.
- 18 Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. — Новосибирск: Изд. СО РАН, 2008. — 258 с.
- 19 Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью — от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи химии. — 2009. — Т. 78. — № 11. — С. 1094–1112.
- 20 Schober T., Krug F., Schilling W. Criteria for the application of high temperature proton conductors in Solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. — 1997. — Vol. 97. — P. 369–373.
- 21 Iwahara H., Uchida H., Tanaka S. High temperature proton conducting solids oxide fuel cells using various fuels // J. Appl. Electrochem. — 1986. — Vol. 16. — P. 663–668.
- 22 Пальгеев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. — Екатеринбург: УрО РАН, 1998. — 82 с.
- 23 Slade Robert C.T., Singh Narendra. The perovskite-type proton-conducting solid electrolyte $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-a}$ in high temperature electrochemical cells // Solid State Ionics. — 1993. — Vol. 61. — № 1–3. — P. 111–114.
- 24 Kreuer K.D. Strategies in the development of proton conducting oxides for fuel cell applications in ionic and mixed conducting ceramics // Electrochemical Society. — 1998. — Vol. PV 97–24. — P. 17–27.
- 25 Shober T. Applications of oxidic high-temperature proton conductors // Solid State Ionics. — 2003. — Vol. 162–163. — P. 277–281.
- 26 Kreuer K.D. On the development of proton conducting materials for technological applications // Solid State Ionics. — 1997. — Vol. 97. — P. 1–15.
- 27 Анимица И.Е. Исследование высокотемпературных оксидных протонных проводников с помощью стабильных изотопов: Дис. ... д-ра хим. наук. — Екатеринбург: Ин-т высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2011. — 296 с.
- 28 Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. — Т. 1. — СПб.: Изд. СПб. ун-та, 2000. — 616 с.
- 29 Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. — Т. 2. — СПб.: Изд. СПб. ун-та, 2010. — 998 с.
- 30 Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). — Новосибирск: Изд. СО РАН, 1993. — 286 с.
- 31 Халенов О.С., Юров В.М., Колесников В.А. Композитные электролиты на основе сульфата калия и их применение. — Караганда: Изд. Казахстанско-Российского ун-та, 2013. — 114 с.
- 32 Виглеб Г. Датчики. Устройство и применение. — М.: Мир, 1989. — 196 с.

33 Юров В.М., Халенов О.С., Закамолкин В.А. Модель электропроводности твердых растворов // Вестник развития науки и образования. — 2010. — № 3. — С. 7–10.

34 Юров В.М., Халенов О.С., Закамолкин В.А. Термодинамическая модель электропроводности твердых электролитов // Вестн. ЕНУ им. Л.Н.Гумилева. Сер. естест.-техн. наук. — № 2 (75). — 2010. — С. 365–371.

35 Юров В.М., Портнов В.С., Лауринас В.Ч. Размерные эффекты и физические свойства малых частиц и тонких пленок. — Караганда: Изд. Казахстанско-Российского ун-та, 2013. — 113 с.

В.А.Колесников, О.С.Халенов, Я.Ж.Байсағов, В.М.Юров

Композиттік электролиттердің иондық өткізгіштігіне ылғалдың әсері

Мақалада калий сульфаты негізінде жасалған композитті электролиттердің өткізгіштігіне ылғалдың әсері жөнінде эксперименталдық нәтижелер келтіріліп, олардың теориялық моделі жасалған. Калий, барий және кальций сульфаттарының қоспасының құрамына металдар тотығын қосу олардың иондық өткізгіштігіне әсер ететіндігі көрсетілген. Ылғалдың деңгейі 10–75 % аралығында өзгергенде композиттердің өткізгіштігі бірнеше есе өзгертіндігі анықталған. Бірақ бұл эффект әр түрлі композиттер үшін мәні жағынан өзгеше. Алынған эксперименталдық нәтижелерді сапалы түсіндіретін модель тұрғызылған.

V.A.Kolesnikov, O.S.Khalenov, Ja.Zh.Baysagov, V.M.Yurov

Influence of humidity on ionic conductivity of composit electrolits

In work experimental results and their theoretical models on influence of humidity on composite electrolits on the basis of sulphate potassium are presented. Introduction of oxides of some metals in the mixed connections of sulphates potassium is revealed, that, barium and calcium sharply changes ionic conductivity of the last. It is established, that change of humidity of atmosphere in a range 10–75 % leads to change of ionic conductivity of composites on some usages. However for different structures of composites this effect differs on size of its display. The model allowing qualitatively to explain received experimental results is offered.

References

- 1 Zeytts F. *The modern theory of solids*, Moscow: Gostehteorizdat, 1949, 736 p.
- 2 Lid'ard A. *The ionic conductivity of crystals*, Moscow: IL, 1962, 222 p.
- 3 Frenkel' Ya.I. *Kinetic Theory of Liquids*, Moscow: Print. Academy of Sciences of the USSR, 1945, 592 p.
- 4 Wagner C., Schottky W. *Theorie der geordneten Mischphasen* // Z.Phys. Chem., 1930, Bd. 11, p. 163–210.
- 5 Just W. *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*. — N.Y.: Academic Press, 1960, 450 p.
- 6 Damask A., Dins D. *Point defects in crystals*, Moscow: Mir, 1966, 251 p.
- 7 Kreger F. *Chemistry of imperfect crystals*, Moscow: Mir, 1969, 654 p.
- 8 Plynn C.P. *Defects and Diffusion*, Oxford: Clarendon Press, 1972, 592 p.
- 9 Chebotin V.N., Perfil'yev M.V. *Electrochemistry of solid electrolytes*, Moscow: Chemistry, 1978, 312 p.
- 10 Ukshe Ye.A., Bukun N.G. *Solid electrolytes*, Moscow: Nauka, 1977, 175 p.
- 11 O'Keeffe M., Hyde B.G. *The solid electrolyte transition and melting in salts* // Phil. Mag., 1976, vol. 33, No. 2, p. 219–229.
- 12 Polishchuk A.F. *A form of phase transitions in crystalline fields* // Zh. nat. Chem., 1973, vol. 47, No. 8, p. 1930–1933.
- 13 Polishchuk A.F., Tishura T.A., Budarina A.I. *The nature of phase transitions in alkali metal sulfate* // Ukr. Chem. Journal., 1974, vol. 40, No. 2, p. 120–123.
- 14 Gurevich Yu.A., Kharkats Yu.I. *Superionic conductivity of solids* // Results of Scientific and Technical. VINITI. Ser. Solid State Chemistry, 1987, vol. 4, 157, p. 3.
- 15 Mitchell J.W. *The role of dislocations in silver halide photography* // Imag. Sci. Tech., 1997, vol. 41, No. 1, p. 1–12.
- 16 Lifshits I.M., Geguzin Ya.I. *Surface phenomena in ionic crystals* // FTT, 1965, vol. 7, No. 1, p. 62–74.
- 17 Liang C.C. *Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminium oxide solid electrolytes* // J.Electrochem. Soc., 1973, vol. 120, p. 1289–1292.
- 18 Uvarov N.F. *Composite solid elektrolytes*, Novosibirsk: Russian Academy of Sciences, 2008, 258 p.
- 19 Yaroslavtsev A.B. *Composite materials with ionic conductivity, from inorganic composites to hybrid membranes* // Russian Chemical, 2009, vol. 78, No. 11, p. 1094–1112.
- 20 Schober T., Krug F., Schilling W. *Criteria for the application of high temperature proton conductors in Solid oxide fuel cells* // Solid State Ionics, 1997, vol. 97, p. 369–373.

- 21 Iwahara H., Uchida H., Tanaka S. *High temperature proton conducting solids oxide fuel cells using various fuels* // J. Appl. Electrochem, 1986, vol. 16, p. 663–668.
- 22 Pal'guyev S.F. *High-temperature proton solid electrolyte*, Ekaterinburg: Ural Branch of RAS, 1998, p. 82.
- 23 Slade Robert C.T. Singh Narendra *The perovskite-type proton-conducting solid electrolyte BaCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-a} in high temperature electrochemical cells* // Solid State Ionics, 1993, vol. 61, No. 1–3, p. 111–114.
- 24 Kreuer K.D. *Strategies in the development of proton conducting oxides for fuel cell applications in ionic and mixed conducting ceramics* // Electrochemical Society, 1998, vol. PV, 97–24, p. 17–27.
- 25 Shober T. *Applications of oxidic high-temperature proton conductors* // Solid State Ionics, 2003, vol. 162–163, p. 277–281.
- 26 Kreuer K.D. *On the development of proton conducting materials for technological applications* // Solid State Ionics, 1997, vol. 97, p. 1–15.
- 27 Animitsa I.Ye. *The study of high-temperature oxide proton conductors using stable isotope* // Dis. ... dr. chem. science, Ekaterinburg: Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2011, 296 p.
- 28 Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. *Ionic solids*, vol. 1, Saint Petersburg: Izd. Saint Petersburg university, 2000, 616 p.
- 29 Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. *Ionic solids*, vol. 2, Saint Petersburg: Izd. Saint Petersburg university, 2010, 998 p.
- 30 Aleksandrov K.S., Beznosikov B.V. *Structural phase transitions in crystals (potassium sulfate family)*, Novosibirsk: Publ. House of SB RAS, 1993, 286 p.
- 31 Khalenov O.S., Yurov V.M., Kolesnikov V.A. *The composite electrolytes based on potassium sulphate and primenienie*, Karaganda Publ. House of the Kazakh-Russian university, 2013, 114 p.
- 32 Vigleb G. *Sensors. Device and primenienie*, Moscow: Mir, 1989, 196 p.
- 33 Yurov V.M., Khalenov O.S., Zakamolkin V.A. *Model conductivity of solid solutions* // Bull. of Science and Education, 2010, No. 3, p. 7–10.
- 34 Yurov V.M., Khalenov O.S., Zakamolkin V.A. *Thermodynamic model of the electrical conductivity of solid electrolytes* // Bull. of L.N.Gumil'jov ENU, Ser. Natural and technical sciences, No. 2 (75), 2010, p. 365–371.
- 35 Yurov V.M., Portnov V.S., Laurinas V.Ch. *Size effects and physical properties of small particles and thin films*, Karaganda: Publ. House of the Kazakh-Russian University Press, 2013, 113 p.

УДК 378.147:372.853

Л.С.Бадаева¹, Л.Ф.Ильина²

¹ОСШ № 24, Темиртау;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: leilya88@mail.ru)

Использование интерактивных технологий при изучении основ термодинамики в школе и вузе

В статье рассмотрена методика преподавания основ термодинамики на первом и втором этапах обучения учащихся физике в общеобразовательной средней школе и на третьем этапе — в университетском курсе общей физики. Для улучшения качества образования предложены в комплексе приемы и средства, сочетающие традиционные и инновационные (интерактивные) технологии. Приведены примеры задач повышенной сложности с алгоритмами их решения. Описана виртуальная лабораторная работа по адиабатическому процессу. Проанализированы результаты усвоения материала учащимися и студентами.

Ключевые слова: термодинамика, сравнительный анализ, интерактивные технологии, алгоритм решения задач, виртуальные лабораторные работы.

При разработке структуры учебного процесса решаются проблемы распределения учебного материала по годам и внутри каждого года, исходя из логики науки, а также учитывая межпредметные связи и принципы систематичности и доступности. Курс физики для 7–9 классов является базой для последующего изучения предмета (10–11 классы). В 10–11 классах курс физики изучается по программам для естественно-математического и общественно-гуманитарного направлений. В этих условиях курс физики для 7–9 классов становится базовым завершенным курсом, призванным обеспечить систему фундаментальных знаний основ физической науки и ее приложений для всех учащихся, независимо от их будущей профессии. Поэтому программа курса должна опираться на содержание, позволяющее формировать основы общей культуры современного человека.

Образовательный курс физики состоит из двух ступеней: первая ступень — 7 и 8 классы и вторая ступень — 9–11 классы. Эти две ступени составляют единый систематический курс физики.

При разработке программы курса физики одиннадцатилетней школы произошло совершенствование его ступенчатой структуры. Это выражается, в частности, в устранении дублирования. Сейчас только на первой ступени изучаются такие понятия, как мощность, внутренняя энергия, количество теплоты, давление твердых тел, жидкостей и газов, изменение агрегатных состояний вещества и др. Многие же вопросы изучаются только на второй ступени. К ним относятся физика волновых и колебательных процессов, вопросы излучения и т.д. С другой стороны, многие физические явления и понятия изучаются дважды. В этом случае совершенствование структуры курса заключается в том, что знания, полученные учащимися на первой ступени, затем развиваются, углубляются при установлении новых связей в их практическом применении.

В соответствии с программой одиннадцатилетней школы раздел «Молекулярная физика» включает две темы: «Основы молекулярно-кинетической теории» и «Основы термодинамики», то есть изучение материала начинают с основных положений молекулярно-кинетической теории и их опытного обоснования. Это вполне оправдано, так как глубокое понимание термодинамики возможно лишь после изучения механизма, лежащего в основе того или иного процесса. Кроме того, изучение основных положений молекулярно-кинетической теории сразу же позволяет установить связь рас-

сма­три­вае­мо­го ма­те­ри­а­ла с тем, что уже известно учащимся из курса физики 7–8 классов и из курса химии 8–9 классов.

По современной программе школьного курса физики тема «Основы термодинамики» изучается в 8 и 10 классах.

На первой ступени изучения данный раздел включает в себя знакомство с такими понятиями, как температура, внутренняя энергия, теплопередача, количество теплоты. Рассматривается первое начало термодинамики, работа газа и пара при расширении, тепловые двигатели, КПД теплового двигателя. Кратко дается формулировка второго начала термодинамики через необратимость тепловых процессов.

На второй ступени изучения темы «Основы термодинамики» в 10 классе повторяют и углубляют понятия, изученные учащимися в 8 классе: внутренняя энергия, способы изменения внутренней энергии, количество теплоты и работа как меры изменения внутренней энергии, обсуждают зависимость внутренней энергии от параметров состояния системы. Затем изучают первый закон термодинамики, дают понятие о втором законе термодинамики (невозможности полного превращения внутренней энергии в работу). Важный вопрос темы — вопрос о принципах действия тепловых двигателей, рассмотрение которого позволяет показать применение законов термодинамики в конкретных технических устройствах и тем самым ознакомить десятиклассников с физическими основами теплоэнергетики [1].

Третья ступень изучения темы «Основы термодинамики» продолжается уже в университете в курсе общей физики. В вузе углубляются понятия, изученные в школе, и дополняются следующими понятиями: первое начало термодинамики в дифференциальной форме, политропный процесс, энтропия, третье начало термодинамики.

Знание законов физики предполагает умение не только формулировать эти законы, но и применять их в конкретных случаях при решении задач. Однако именно решение задач вызывает наибольшие затруднения у изучающих физику.

Для решения задач оказывается, как правило, недостаточно формального знания физических законов. В некоторых случаях необходимо знание специальных методов, приемов, общих для решения определенных групп задач. В других случаях таких методов не существует.

Методы вычисления задач повышенной сложности зависят от многих причин: их сложности, математической подготовки учащихся, поставленных учителем целей и т.д.

В зависимости от применяемого математического аппарата различают следующие методы или способы решения задач повышенной сложности: алгебраический, геометрический и графический. По характеру логических операций, используемых в процессе решения, различают аналитический, синтетический и аналитико-синтетический методы.

Арифметический метод применяют в основном на первой ступени обучения физике, когда учащиеся еще не имеют достаточных знаний по алгебре или еще не уяснили достаточно глубоко зависимость между величинами, входящими в физические формулы. Это вовсе не значит, что отсутствуют буквенные выражения. При этом методе не составляют и не решают уравнений.

При алгебраическом методе используют формулы, составляют и не решают уравнения. В наиболее простом случае решают задачи по готовой формуле. В более сложных задачах окончательную зависимость, с помощью которой выясняют искомую величину, определяют, используя несколько формул и системы уравнений.

При решении задач геометрическим методом искомую величину находят на основании геометрических соотношений. Этот метод широко применяется в статике, геометрической оптике, электростатике.

В случае геометрического метода решения задач повышенной сложности можно использовать не только геометрические соотношения, но и тригонометрические формулы.

С геометрическим методом тесно связан графический, при котором для определения искомых величин используются графики.

По характеру логических операций различают аналитический и синтетический способы рассуждения. При аналитическом способе рассуждения сначала устанавливают промежуточные зависимости между данными физическими величинами, стараясь подготовить почву для определения искомой величины. В итоге всех операций, часть из которых может оказаться лишней, получают выражение, из которого и находят искомую величину.

Учащиеся чаще всего используют синтетический способ решения, то есть пробуют различные зависимости между величинами, пока не установят такую, которая дает возможность найти искомую величину. При этом, естественно, вначале возможны пути, не приводящие к желаемому результату. Синтетический способ решения наиболее простой, но не всегда короткий. Аналитический — труден, но он быстро приводит к конечной цели [2].

При решении задач повышенной сложности, особенно в старших классах, предпочтение нужно отдать аналитическому способу. Рассмотрим несколько задач.

1[3]. Идеальный газ с показателем адиабаты γ совершает цикл, состоящий из двух изохор и двух изобар. Найти КПД такого цикла, если температура T газа возрастает в n раз как при изохорическом нагреве, так и при изобарическом расширении.

Дано:

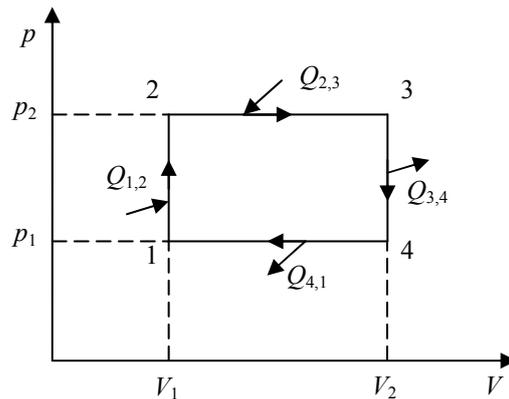
γ

$T_2 = nT_1$

$T_3 = nT_2$

$\eta = ?$

Решение:



Алгоритм решения:

1. Представляем цикл в системе координат « p - V ».
2. Указываем направление обхода цикла.
3. Определяем первое состояние и все остальные.
4. Указываем подводимые и отводимые теплоты.

Первый метод (для цикла любой формы):

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{Q_{1,2} + Q_{2,3} + Q_{3,4} + Q_{4,1}}{Q_{1,2} + Q_{2,3}} = 1 + \frac{Q_{3,4} + Q_{4,1}}{Q_{1,2} + Q_{2,3}} = \\ &= 1 + \frac{\nu C_v(T_4 - T_3) + \nu C_p(T_1 - T_4)}{\nu C_v(T_2 - T_1) + \nu C_p(T_3 - T_2)} = 1 + \frac{T_3 \left(\frac{T_4}{T_3} - 1 \right) + \gamma T_1 \left(1 - \frac{T_4}{T_1} \right)}{T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) + \gamma T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right)} = \\ &= 1 + \frac{n^2 T_1 \left(\frac{T_4}{T_3} - 1 \right) + \gamma T_1 \left(1 - \frac{T_4}{T_1} \right)}{T_1(n-1) + \gamma n T_1(n-1)} = 1 + \frac{n^2 \left(\frac{T_4}{T_3} - 1 \right) + \gamma \left(1 - \frac{T_4}{T_1} \right)}{(n-1)(1+n\gamma)} = \\ &= 1 + \frac{n^2 \left(\frac{1}{n} - 1 \right) + \gamma(1-n)}{(n-1)(1+n\gamma)} = 1 - \frac{n^2 \left(\frac{n-1}{n} \right) + \gamma(n-1)}{(n-1)(1+n\gamma)}; \\ \eta &= 1 - \frac{(n+\gamma)}{(1+n\gamma)}. \end{aligned}$$

Второй метод (для цикла простой геометрической формы):

$$\eta = \frac{A}{Q_{1,2} + Q_{2,3}} = \frac{(p_2 - p_1)(V_2 - V_1)}{\nu C_v(T_2 - T_1) + \nu C_p(T_3 - T_2)} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{p_1 V_1 \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right) \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right)}{v \frac{R}{(\gamma-1)} T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) + v\gamma \frac{R}{(\gamma-1)} n T_1 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right)} = \\
&= \frac{v R T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right)}{v \frac{R}{(\gamma-1)} T_1 (n-1) + v\gamma \frac{R}{(\gamma-1)} n T_1 (n-1)} = \frac{(n-1)^2 (\gamma-1)}{(n-1)(1+n\gamma)} = \\
&= \frac{(n-1)(\gamma-1)}{(1+n\gamma)} = 1 - \frac{(n+\gamma)}{(1+n\gamma)}.
\end{aligned}$$

В процессе решения задачи использовались соответствующие анимации.

2[3]. Один моль идеального газа с известным значением C_v находится в левой половине цилиндра. Справа от поршня — вакуум. При отсутствии газа поршень находится вплотную к левому торцу цилиндра, и пружина в этом положении не деформирована. Боковые стенки цилиндра и поршень — адиабатные. Трения нет. Газ нагревают через левый торец цилиндра. Найти теплоемкость газа в этих условиях.

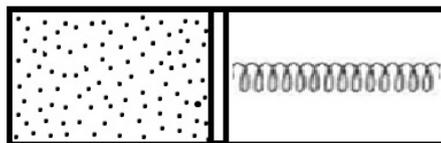
В соответствии с условием задачи в отсутствии газа поршень примыкает к левому торцу, пружина не деформирована, справа вакуум. Газ нагревают через левый торец цилиндра, он расширяется, перемещает поршень, пружина сжимается (анимация).

Дано:

C_v

$C = ?$

Решение:



$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + \delta A}{dT} = C_v + \frac{\delta A}{dT} = C_v + p \frac{dV}{dT}.$$

Пусть жесткость пружины k , тогда если сжатие пружины равно x , то в состоянии равновесия выполняется равенство $kx = pS$, где S — площадь сечения цилиндра (и поршня). Умножив обе части этого равенства на S , получим

$$kV = pS^2,$$

где V — объем газа.

$$\frac{S^2}{k} = \frac{V}{p}.$$

Выразим давление через T и V с помощью уравнения состояния идеального газа. Тогда получим

$$p = \frac{vRT}{V} \quad (v = 1 \text{ моль});$$

$$kV = \frac{RT}{V} S^2;$$

$$V^2 = \frac{RS^2}{k} T.$$

Дифференцируем это равенство по T :

$$p \frac{dV}{dT} = \frac{R}{2}$$

и искомая теплоемкость

$$C = C_v + p \frac{dV}{dT} = C_v + \frac{R}{2}.$$

Ответ: $C = C_v + \frac{R}{2}$.

Отметим, что есть еще один метод решения этой задачи, так как в ней речь идет о политропном процессе, и теплоемкость газа можно найти через показатель политропы.

Интерактивные технологии используются также и в выполнении лабораторных работ.

Компьютерные работы-тренажеры не могут, конечно, в полном объеме заменить реального лабораторного практикума, но они, как и обычные, имеют целью углублённое знакомство с теорией, применяются для ознакомления с экспериментальными методиками, для привития ученикам навыков экспериментальной работы. К сожалению, такие работы не смогут познакомить ученика с реальными приборами, используемыми для проведения опытов [4].

В качестве примера рассмотрим виртуальную лабораторную работу по изучению адиабатического процесса в идеальном газе (см. рис. 1). В данной лабораторной работе используется компьютерная модель из программы «Открытая физика». Эта модель основана на уравнении Пуассона для адиабатического процесса:

$$pV^\gamma = \text{const},$$

где p и V — давление и объем идеального газа соответственно; γ — показатель адиабаты, определяемый формулой

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma,$$

где C_p и C_v — это теплоемкость газа при постоянном давлении и постоянном объеме соответственно.

Показатель адиабаты вычисляется по формуле:

$$\gamma = \frac{i + 2}{i},$$

в которой i — это число степеней свободы молекул идеального газа.

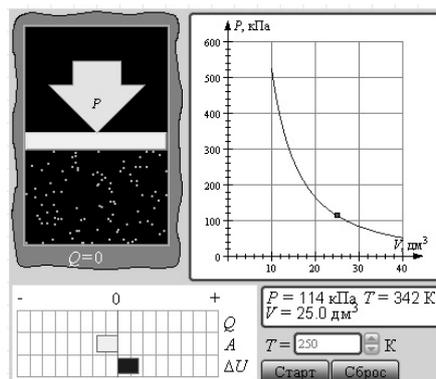


Рисунок 1. Модель «Адиабатический процесс»

До начала проведения виртуального эксперимента следует подготовить рабочий отчет.

Структура отчета включает следующую информацию:

Название работы: Адиабатический процесс.

Цель работы — подтверждение взаимосвязи параметров состояния идеального газа при адиабатическом процессе; определение показателя адиабаты и количества степеней свободы молекул газа.

Ход работы:

1. Запустите, дважды щелкнув мышью, виртуальный эксперимент «Адиабатический процесс».

2. Нажмите кнопку «Выбор». Установите рекомендуемое в методическом пособии значение начальной температуры T_1 газа. После нажатия кнопки «Выбор» автоматически устанавливается численное значение начального объема газа $V_{нач} = 40 \text{ дм}^3$.

3. Нажмите мышью кнопку «Старт». Наблюдайте перемещение поршня на левой картинке модели и перемещение точки (белый квадратик) по красной кривой теоретической адиабаты. Попробуйте останавливать процесс нажатием кнопки «Стоп»: при этом в окне модели фиксируются численные значения параметров, соответствующих определенному состоянию идеального газа под поршнем. Последующий запуск процесса осуществляется нажатием кнопки «Старт».

4. После автоматической остановки процесса запустите его снова, нажав кнопку «Старт». Остановите процесс, нажав кнопку «Стоп», когда квадратик на теоретической адиабате (красная кривая в

системе $P = f(V)$ будет находиться вблизи значения объема $V = 15 \text{ дм}^3$. Запишите значения объема и соответствующие значения температуры и давления в таблицу 1. Нажмите кнопку «Старт» и повторите измерения для других значений объема $V = 20, 25, 30, 35$ и 40 дм^3 , при каждой остановке записывая значения объема, температуры и давления в таблицу 1.

5. Установите новое значение температуры T_2 (задав $V_{нач} = 40 \text{ дм}^3$). Нажав кнопку «Старт», проведите измерения согласно пункту 4, записывая результаты в таблицу 2, составив ее аналогично таблице 1 [5].

Начнем с описания начальных условий. Рабочая температура, при которой будет проводиться работа, должна соответствовать $T_1 = 90 \text{ К}$. Автоматически устанавливается численное значение начального объема газа $V_{нач} = 40 \text{ дм}^3$. Такой же опыт проводится при $T_2 = 250 \text{ К}$, $V_{нач} = 40 \text{ дм}^3$.

Результаты расчетов заносятся в таблицу 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

Результаты измерений при температуре $T_1 = 90 \text{ К}$

| | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|----|----|
| $T, \text{ К}$ | 173 | 143 | 123 | 109 | 98 | 90 |
| $V, \text{ дм}^3$ | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
| $p, \text{ кПа}$ | 96 | 59 | 41 | 30 | 23 | 19 |

Т а б л и ц а 2

Результаты измерений при температуре $T_2 = 250 \text{ К}$

| | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $T, \text{ К}$ | 481 | 397 | 342 | 303 | 273 | 250 |
| $V, \text{ дм}^3$ | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
| $p, \text{ кПа}$ | 266 | 165 | 114 | 84 | 65 | 52 |

После снятия результатов необходимо выполнить все расчеты, о которых говорится в работе.

Расчеты и построение графиков проводилось в среде Microsoft Excel.

Строятся графики экспериментальных зависимостей логарифма давления от логарифма объема для обеих адиабат. Для каждой адиабаты определяем экспериментально значение показателя адиабаты γ , используя формулу

$$\gamma = \frac{\Delta(\ln p)}{\Delta(\ln V)},$$

где $\frac{\Delta(\ln p)}{\Delta(\ln V)}$ — отношение приращения функции $\ln p$ к соответствующему приращению аргумента

$\ln V$. Вычисляем среднее значение показателя γ и определяем число степеней свободы молекулы газа, исследуемого в данной компьютерной модели.

Построенные экспериментальные кривые при разных температурах представлены на рисунке 2.

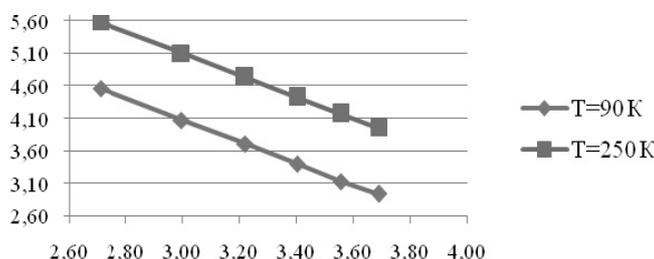


Рисунок 2. Зависимость логарифма давления от логарифма объема

В ходе вычислений получаем среднее значение показателя $\gamma = 1,7$, число степеней свободы молекулы газа $i = 3$.

Работа апробировалась в 8-х классах КГУ «ОСШ № 24» г. Темиртау, где работает учителем физики один из авторов статьи, и в КарГУ им. Е.А. Букетова в группах БЖДР, ТЭР-111, РТР-113 физико-технического факультета.

Для проверки усвоения материала учащимися и студентами были использованы следующие виды контроля: физический диктант, тестирование и контрольная работа.

Проанализировав результаты диктанта в 8 «А» классе, можно сделать следующие выводы.

Всего учащихся — 29 человек. Присутствовали 27 учащихся, двое отсутствовали по уважительной причине. Оценку «отлично» получили 6 учеников (22 %), оценку «хорошо» — 17 учеников (63%) и 4 учащихся получили оценку «удовлетворительно», что составляет 15%.

Анализ результатов показал: учащиеся легче всего справились с диктантом. Это вполне естественно, так как при написании физического диктанта требуется только знание физического материала.

На рисунке 3 представлена диаграмма процентного соотношения полученных оценок учащимися по проведенным видам контроля. В таблице 3 приведены полученные учениками оценки, а также процент качества и успеваемости учащихся.

Т а б л и ц а 3

Результаты письменного контроля знаний учащихся в 8 «А» классе

| | Всего | Писали | «5» | «4» | «3» | «2» | % кач. | % усп. |
|--------------------|-------|--------|-----|-----|-----|-----|--------|--------|
| Диктант | 29 | 27 | 6 | 17 | 4 | - | 85 | 100 |
| Тестирование | 29 | 27 | 6 | 14 | 7 | - | 74 | 100 |
| Контрольная работа | 29 | 28 | 4 | 12 | 12 | - | 57 | 100 |

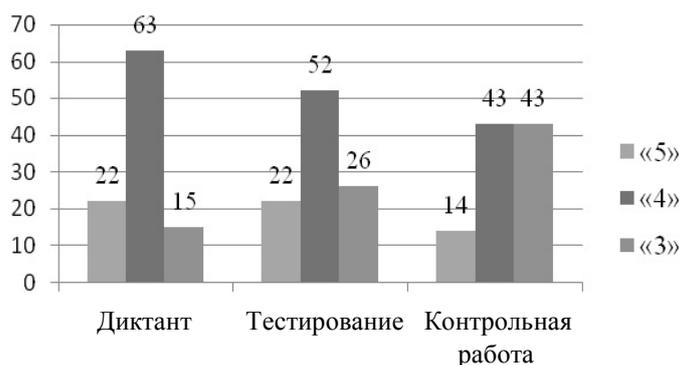


Рисунок 3. Диаграмма процентного соотношения полученных оценок учащимися 8 «А» класса

Качественный анализ результатов тестирования 8 «А» класса:

Присутствовали 27 учащихся, двое отсутствовали по уважительной причине. 6 учеников (22%) получили оценку «отлично», 14 учащихся (52%) — оценку «хорошо», 7 учащихся (26%) получили оценку «удовлетворительно».

Анализ допущенных оценок показал, что учащимся труднее всего было выбрать правильный ответ на вопросы, требующие решения задач. В теоретических вопросах ошибок не было.

Качественный анализ результатов контрольной работы 8 «А» класса:

Присутствовали 28 учащихся, один отсутствовал по болезни. Четверо человек (14%) получили оценку «отлично», 12 человек (43%) — оценку «хорошо», 12 человек (43%) получили оценку «удовлетворительно».

Процентное соотношение оценок, полученных учащимися 8 «Б» класса, представлено на диаграмме (рис. 4). В таблице 4 приведены полученные учениками оценки, а также процент качества и успеваемости учащихся.

Результаты письменного контроля знаний учащихся в 8 «Б» классе

| | Всего | Писало | «5» | «4» | «3» | «2» | % кач. | % усп. |
|--------------------|-------|--------|-----|-----|-----|-----|--------|--------|
| Диктант | 27 | 27 | 5 | 14 | 8 | - | 70 | 100 |
| Тестирование | 27 | 25 | 2 | 12 | 11 | - | 56 | 100 |
| Контрольная работа | 27 | 26 | 1 | 8 | 17 | - | 35 | 100 |

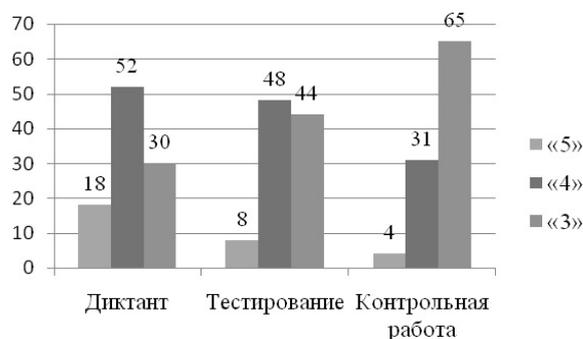


Рисунок 4. Диаграмма процентного соотношения полученных оценок учащимися 8 «Б» класса

Приведем результаты диктанта в 8 «Б» классе. Писали диктант 27 человек. Оценку «отлично» получили 5 учеников (18%), оценку «хорошо» — 14 учеников (52%) и 8 учащихся получили оценку «удовлетворительно», что составляет 30%.

На тестировании присутствовали 25 учащихся, двое отсутствовали по уважительной причине. 2 учеников (8%) получили оценку «отлично», 12 учащихся (48%) — оценку «хорошо», 11 учащихся (44%) получили оценку «удовлетворительно».

Контрольную работу писали 26 учащихся, один отсутствовал по болезни. Один человек (4%) получил оценку «отлично», 8 человек (31%) — оценку «хорошо», 17 человек (65%) получили оценку «удовлетворительно».

Анализ результатов показывает, что самые высокие оценки ученики получили за физический диктант, что вполне естественно, так как при написании физического диктанта требуется только знание физического материала. За тестирование ученики получили средние оценки, это объясняется тем, что тестовая форма контроля наиболее привычна для учеников. Наиболее низкие оценки — по контрольной работе. Результат ожидаемый, так как именно в решении задач у учащихся возникают затруднения.

На гистограмме показана разница в качестве знаний учащихся 8-х классов по проведенным формам контроля (рис. 5).

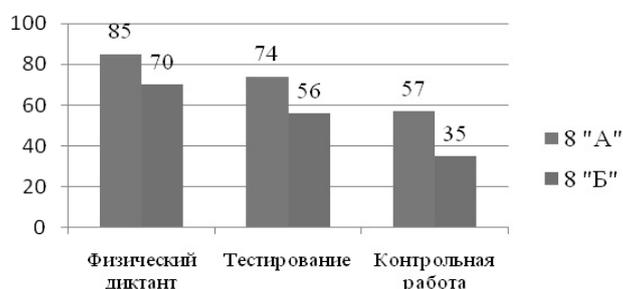


Рисунок 5. Разница в качестве знаний учащихся 8-х классов

Результаты проверки показывают разницу в успеваемости классов. Действительно, 8 «А» класс более сильный и организованный, чем 8 «Б» класс, такая ситуация идет с начальной школы. Полученный результат вполне согласуется с результатами текущей успеваемости учащихся.

Анализ показал: базовый материал усвоен всеми учащимися. Средний уровень знаний показали большинство учащихся. Это можно связать с тем, что использование интерактивных средств обучения, в частности интерактивной доски, помогло учащимся лучше освоить сложный материал.

Результаты контроля уровня подготовки студентов физико-технического факультета по термодинамике представлен в таблице 5.

Т а б л и ц а 5

Результаты контроля уровня подготовки студентов в группах РТР, ТЭР, БЖДР

| № | Фамилия, имя студента | Группа | Виды контроля | | |
|---|-----------------------|---------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | физический диктант | тестирование | контрольная работа |
| 1 | Аубакирова Л. | РТР-113 | 14 из 15 93% — отл. | 17 из 20 85% — хор. | 18 из 20 90% — отл. |
| 2 | Серикова К. | ТЭР-111 | 12 из 15 80% — хор. | 15 из 20 75% — хор. | 15 из 20 75% — хор. |
| 3 | Доспаев А. | РТР-113 | 11 из 15 75% — хор. | 13 из 20 65% — уд. | 12 из 20 60% — уд. |
| 4 | Ергали Б. | БЖДР | 14 из 15 93% — отл. | 17 из 20 85% — хор. | 16 из 20 80% — хор. |
| 5 | Мирамбаев Ж. | БЖДР | 12 из 15 80% — хор. | 17 из 20 85% — хор. | 10 из 20 50% — уд. |
| 6 | Мешелова А. | БЖДР | 10 из 15 70% — уд. | 17 из 20 85% — хор. | 10 из 20 50% — уд. |
| 7 | Зейнелов Т. | БЖДР | 8 из 15 53% — уд. | 11 из 20 55% — уд. | 15 из 20 75% — хор. |

В указанных группах во II семестре изучается «Физика-1», включающая механику, молекулярную физику, электричество и магнетизм, то есть на молекулярную физику отводится всего 5 недель. В группах РТР и ТЭР — лекций 10 ч, а в группе БЖДР — 5 ч. В частности, на термодинамику в группах РТР, ТЭР приходится по тематическому плану 3 ч лекций, 2 ч — практических (и столько же СРСП); а в группе БЖДР — 2 ч лекций и 2 ч практики (и столько же СРСП). В количестве часов разница небольшая, но в относительных единицах — на 20% меньше, и это, безусловно, сказывается на уровне подготовки студентов, то есть базовая подготовка по физике во всех группах примерно одинакового уровня. Более того, студенты достаточно дисциплинированы, если и пропускают занятия, то только по уважительным причинам. Если же провести анализ по видам контроля, то результаты таковы (см. табл. 6):

Т а б л и ц а 6

Результаты контроля уровня подготовки студентов по видам

| Оценка | Физический диктант | Тестирование | Контрольная работа |
|-------------------|--------------------|--------------|--------------------|
| Отлично | 2 | - | 1 |
| Хорошо | 3 | 5 | 3 |
| Удовлетворительно | 2 | 2 | 3 |

Тот факт, что результаты выполнения контрольной работы ниже, чем по другим видам контроля, логичен (решение задач — самая «слабая статья» в изучении физики). А вот сопоставление результатов диктанта и тестирования еще раз показало, что с помощью физических диктантов оценка уровня подготовки студентов более объективна.

Оформлен двусторонний акт внедрения.

Таким образом, предложены структура и содержание материала по теме «Основы термодинамики» (теория, задачи, физпрактикум); различные формы контроля уровня усвоения материала учащимися. Проанализированы инновационные технологии и электронные образовательные ресурсы.

В процессе работы использовались как традиционные технологии полного усвоения дифференцированного обучения, так и современные технологии — интерактивные, включающие презентации, анимации, видеоролики, виртуальные лабораторные работы.

Список литературы

- 1 Шاپовалов А.А. Молекулярная физика: [ЭР]. Режим доступа: <http://www.mpf.uni-altai.ru/>
- 2 Симакин М.В. Методика решения задач по физике для 10 класса естественно-математического направления. — Кокшетау: Келешек – 2030, 2007. — 120 с.
- 3 Иродов И.Е. Задачи по общей физике. — М.: Наука, 2002. — 447 с.
- 4 Морозова Н.Б. Использование вузовской технологии в преподавании молекулярной физики в средней школе: [ЭР]. Режим доступа: kargoo.gov.kz/loader/load/10870
- 5 Степанова В.А. Компьютерный лабораторный практикум. Национальный исследовательский технологический университет. МИСиС. — М., 2010. — 33 с.

Л.С.Бадаева, Л.Ф.Ильина

Интерактивтік технологияларды қолдана отырып мектепте және жоғарғы білім беретін орындарда термодинамика бойынша сабақ өткізу әдістері

Мақалада термодинамика оқыту әдістемесінің бірінші және екінші кезеңі оқушыларға физиканы оқытудың жалпы білім беретін орта мектебінде және үшінші кезеңі университеттің жалпы физика курсына қарастырылған. Білім берудегі сапаның жақсаруы үшін тәсілдер және кешендік дәстүрлі және инновациялық (интерактивтік) технологияларды қолдану қажет. Күрделі есептер алгоритм шешімдерімен коса және адиабаттық процесс бойынша виртуалдық зертханалық жұмыс берілген. Оқушылар және студенттердің материалды меңгеруі нәтижелері жан-жақты талданды.

L.S.Badayeva, L.F.Il'ina

Using interactive technologies in learning basics of thermodynamics at school and university

The article deals with methods of teaching basics of thermodynamics on the first and second stages of student learning physics in a secondary high school and on the third stage — in university course of general physics. To improve the quality of education offered in the use of complex techniques and tools that combine traditional and innovative (interactive) technologies. It is proposed examples of problems of high complexity with algorithms their solution. It is described virtual lab of adiabatic process. It is analyzed results of adoption of material by pupils and students.

References

- 1 Shapovalov A.A. *Molecular physics*. <http://www.mpf.uni-altai.ru/>
- 2 Simakin M.V. *Solving methods for physical problems for 10 class of natural-mathematical direction*, Kokshetau: Keleshek-2030, 2007, 120 p.
- 3 Irodov I.E. *Problems in general physics*, Moscow: Nauka, 2002, 447 p.
- 4 Morozova N.B. *Using university technologies for teaching of molecular physics in the secondary school*. <http://kargoo.gov.kz/loader/load/10870>
- 5 Stepanova V.A. *Computer laboratory practical work*. National research technological university. MISiS, Moscow, 2010, 33 p.

L.F. Il'ina, Zh.Sh. Kuralbayeva

Ye.A. Buketov Karaganda State University (E-mail: juka9191@mail.ru)

Comparative analysis of solutions the problems on the Maxwell theory with the use of traditional and interactive technologies

At the moment, the section «Electricity and Magnetism» general physics course is the foundation of knowledge, which is great importance not only for the formation of scientific horizons of students and school pupils, but also for the understanding of modern methods for solving practical problems. We offer a comparative analysis of solutions of the problem with the use of animation and static pattern. It is the use of animation is one of the methodological characteristics of the proposed material. With regard to the theme we used animation to problems. We are talking about the tasks on the phenomenon of electromagnetic induction and Maxwell's theory.

Key words: electromagnetic induction, vortex electric field, Maxwell's theory, interactive technology, animation.

In order to enter into the XXI century educated person can only well owning information technology. Human activities are increasingly dependent on their ability to use different information. For a free orientation in information flow specialist of any type is learning to receive process and use information using two data fields:

- The natural information (information of creative interaction with the world). Vision, hearing, thinking, and other information methods relating to biological objects are considered natural.
- Imitation of information (data bank of accumulated civilization in development). It is widely known the use of telescopes, microscopes, radios and other devices. The computer allows you to combine various artificial methods.

Computerization will ensure the transition from an industrial society to an information type of development [1].

The rapid development of computer technology and information technology was the impetus for the development of a society based on the use of various information and known as the Information Society.

The aim of the work is to use modern educational technology in the classroom for physics in extracurricular activities as a means of enhancing cognition, motivate student learning.

Tasks use of modern educational technology in the study of physics:

- Creating conditions for increasing students' interest in physics, the active involvement of students in the creative and research activities;
- The formation of skills of students in the classroom with modern educational technology;
- The development of creativity in the learning activities, the formation of his positive motivation to academic subject;
- To reveal the benefits of using modern education technology in the classroom physics as a means of enhancing cognitive functions at different stages of the learning process;
- To show the effectiveness of the use of modern educational technology in secondary school physics lessons as an example).

This paper attempts to identify ways and means of enhancing cognitive functions, improve efficiency in various stages of learning through modern education technology.

New views on the outcome of learning contributed to the emergence of new technologies and the abandonment of obsolete. Today, new methods of using the modern education technology are opposed to the traditional study of physics [2].

Explanatory and illustrative method — one of the most efficient ways to transfer the younger generation of a generalized and systematic human experience. The effectiveness of this method is verified by long practice, and it took a permanent place in schools of all countries, at all levels of education.

If during the centuries of knowledge transfer used almost exclusively by word of mouth teachers, instructional books and rather meager arsenal of visual aids, but now it became possible for the concentrated communication with modern technical facilities. Together with the word of the teacher in the classroom more often it sounds distinguished scholars and writers, actors and artists, designers, inventors, reproduced

using a tape recorder, radio and television. Along with the usual classy tables, which give a static image of the studied objects and phenomena, film and television greatly expand the boundaries of sensible paintings phenomena. Sitting in the classroom, students can observe the movement of the ring in a uniform magnetic field, observe the movement of planets throughout the year in a few minutes. Film and TV can show different phenomena occurring in space and in a microcosm, the idea of students transferred to the distant past and in the foreseeable future.

Due to the increase in school courses material in physics, chemistry, mathematics, the role of symbolic images — different formulas, graphs that appear in the dynamic form to students not only in the records on the board, but also on the silver screen or on the TV screen.

Along with this, more widely used in schools must find a demonstration of natural objects, volumetric models and working models of various experiments.

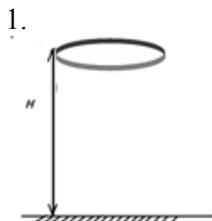
Section «Electricity and Magnetism» general physics course is the foundation of knowledge, which are of great importance not only for the formation of scientific horizons of students and school pupils, but also for the understanding of modern methods of solving the practical problems associated with the use of electromagnetic phenomena in industry, agriculture, health, in the field of telecommunications, information and computer technology, electronics and optoelectronics.

The proposed textbooks for schools and universities description of the properties of electromagnetic waves is based on the analysis of solutions of Maxwell's equations. The perception of Maxwell's theory at the university for the first years of difficult, because of the use of second-order differential equations. Given the level of mathematical preparation of undergraduate students, we use the simplest formulation of the problems, allowing a visual explanation of the effects observed with the use of interactive technologies. This allowed to make informed generalizations without resorting to sophisticated calculations, the characteristic methods of theoretical physics [3].

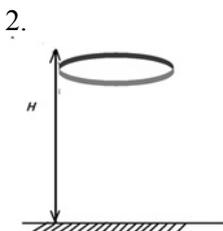
The relevance of this work is caused by interactive technology to actively enter our lives. Throughout the world, interactive technologies are used in education, they can be used on all the lessons and in particular the teaching of physics. Turns an ordinary lesson on problem solving section «Electricity and Magnetism» in the extraordinary, it is that the use of these tools in the classroom to help inspire pupils and students an interesting material, and most importantly to understand the meaning of the material presented in class

One of the methodological characteristics of the proposed material is the use of modern educational technologies for solving problems. This is reflected in the creation of animations as an accompaniment to the task. Animation — its techniques produce moving images, illusions of movement and changes in the shape of objects (morphing) with just a few or multiple still images and scenes. Animation (from Fr. Animation — revival, animation) is a western name of animation: view of cinema and its product (cartoon) [4]. The regard of theme we used animation to problems. We are talking about the tasks on the phenomenon of electromagnetic induction and Maxwell's theory. We offer a comparative analysis of solutions of the problem with the use of animation and static pattern.

1. In a magnetic field from a great height falls ring of radius r and mass m . The resistance of R . The plane of the ring is no parallel to the horizontal. Determine the steady speed of fall of the ring, if the vertical component of the magnetic field varies with altitude: $B = B_0 (1 + \alpha h)$ [5].

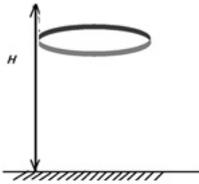


1. Consider the falling of ring in the uniform magnetic field. The force which acting on the ring is proportional to the current, the current which going around the ring is proportional to the induced EMF excited in the ring by moves. The EMF in turn is proportional to the rate of change of the magnetic flux, through the plane of the ring, and thus proportional to the speed of his fall.



2. Therefore, the force which acting on ring in a magnetic field will be equal to the force of gravity when the speed of the ring is established. This speed is the speed of the steady motion of the ring.

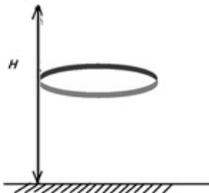
3.



3. By the law of electromagnetic induction electromotive force excited in the ring during its moves:

$$\xi = -\frac{\Delta\Phi}{\Delta t}. \quad (1.1)$$

4.

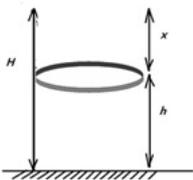


4. Magnetic flux:

$$\Phi = \frac{\pi d^2}{4} B = \frac{\pi d^2}{4} B_0 (1 + \alpha h). \quad (1.2)$$

$$\frac{\Delta\Phi}{\Delta t} = \frac{\pi d^2}{4} B_0 \alpha \frac{\Delta h}{\Delta t}. \quad (1.3)$$

5.



5. Connect the path traveled by the ring and the height h :

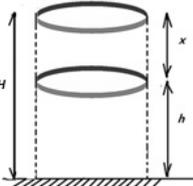
$$H = h + x. \quad (1.4)$$

And enter the speed:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \vartheta. \quad (1.5)$$

$$\xi = \frac{\pi d^2}{4} B_0 \alpha \vartheta. \quad (1.1')$$

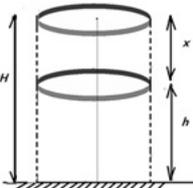
6.



6. By the Ohm's law:

$$I = \frac{\xi}{R} = \frac{\pi d^2}{4} B_0 \alpha \vartheta. \quad (1.6)$$

7.



7. The speed of ring is established when the lower of potential energy will be equal the heat energy.

$$mg\Delta x = I^2 R \Delta t. \quad (1.7)$$

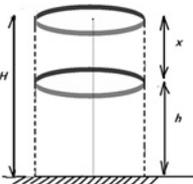
$$mg\vartheta = I^2 R. \quad (1.8)$$

$$mg\vartheta = \frac{\pi^2 d^4}{16R} B_0^2 \alpha^2 \vartheta^2. \quad (1.9)$$

Therefore:

$$\vartheta = \frac{16Rmg}{\pi^2 d^4 B_0^2 \alpha^2}.$$

8.



8. Thus:

$$\vartheta = \frac{16Rmg}{\pi^2 d^4 B_0^2 \alpha^2}.$$

At any problem with a picture can make the animation, but there are such problems, the contents of which cannot be described by animation. For example, consider the next problem.

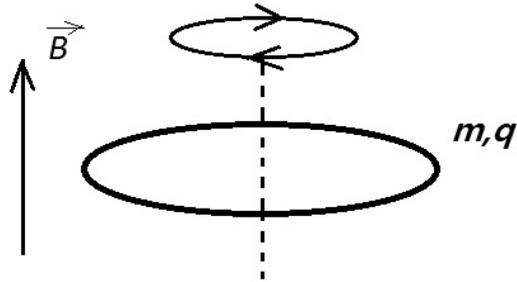
2. Non-conductive thin ring of mass m , having charge q , is free to rotate around its axis. Initially the ring rested and the magnetic fields were absent. Then include a uniform magnetic field is normal to the plane of the ring, which began to grow in time according to some law $\bar{B}(t)$. Find the angular velocity $\bar{\omega}$ ring depending on the induction $\bar{B}(t)$ [6].

Given:

m
 q
 r

 $\omega - ?$

Solution:



By the second Maxwell equation:

$$\oint_{(l)} E_r dl = - \frac{\partial}{\partial t} \int_{(S)} B_n dS. \quad (2.1)$$

Since the line of force of the electric field coincides with the ring, thus have modulo:

$$E \cdot 2\pi R = \frac{\partial B}{\partial t} \cdot \pi R^2 \quad (2.2)$$

Where \vec{E} — tension of vortex electrical field. We have:

$$E = \frac{1}{2} \frac{\partial B}{\partial t} R. \quad (2.3)$$

Electrical force:

$$F = qE = \frac{1}{2} qR \frac{\partial B}{\partial t}. \quad (2.4)$$

According to the basic equation of dynamics of rotational motion of a solid body:

$$M = I\beta. \quad (2.5)$$

 I — the moment of inertia of circle, β — the angular acceleration, M — the moment of force.

$$M = FR = \frac{1}{2} \frac{\partial B}{\partial t} qR^2 = mR^2\beta. \quad (2.5')$$

We have:

$$\beta = \frac{q}{2m} \frac{\partial B}{\partial t}. \quad (2.6)$$

The angular velocity: $\omega = \int \beta dt + c$

$$\omega = \frac{q}{2m} \int B(t) dt + c$$

$$\omega = \frac{q}{2m} B(t), \quad (2.7)$$

By condition $c = 0$. The vector form with the sign «-» from the equation (2, 1).

$$\vec{\omega}(t) = - \frac{q}{2m} \vec{B}(t) \quad (2.8)$$

Answer: $\vec{\omega}(t) = - \frac{q}{2m} \vec{B}(t)$

Thus the angular velocity is antiparallel to the vector $\vec{B}(t)$. It is interesting to note that such an equation is determined the angular velocity of the Larmor precession of the electron orbits in a magnetic field.

At the present stage of development of the education system is put forward is the move from traditional training to a qualitatively new system of education — to train a competent, productive thinking person, adapted to the new conditions of life in society. The realities of modern education are such that the amount of information that is necessary to master the student increases each academic year. And the features of teaching, such as physics are such that almost every lesson brings a new volume of information. Time isn't sufficient for comprehension and retention. There is a problem of human adaptation to the information society. And the use of advanced computer technology solves this problem. If the student does not have a clue

what was going on in the problem, it is experiencing enormous difficulties and lose interest as the process of learning as well as to the subject matter.

The images were drawn using the program paint. While working on the animations on one task was painted at least 30 images. Convert animation of the drawings is a program for creating and editing videos Windows Movie Maker. Begin to create and edit video FastGIF software was used to convert images to animations in the format GIF. Unfortunately, this program was not relevant, is not convenient to use. As the time for each image was exhibited in milliseconds, it was difficult to navigate, how many runs one frame. Time exhibited the same for all frames, it also makes the work is hurt of handling time-to frame. Because of these features are not of this program, the program has been used Windows Movie Maker, which creates video format WMV.

Based on the proposed two objectives, it should be concluded that it is possible to use two types of methods of solving problems — in the dynamics and statics. And the perception of using interactive technologies facilitated. But the explanation of solving problems with static images is difficult, as «missed» many nuances that give away the problems with animations [7].

References

- 1 Makarova N.V., Moscow: Finances and Statistics, 2001, 768 p.
- 2 Monahov S.V. *Public-public system of education informatization: status and prospects* / S.Monahov Teacher, 2003, No. 5, p. 4–6.
- 3 Litvinov O.S., Gorelik V.S. *Electromagnetic waves and optics*, Textbook allowance, Moscow: Publ. House of the MSTU after N.E.Bauman, 2006, 448 p.
- 4 <http://smages.com/blog/stati/multiplikaciya/>
- 5 Savchenko O.J. *Objectives of Physics*, Moscow: Nauka, 1988, 416 p.
- 6 Herod I.V. *Problems on general physics*, Moscow: Nauka, 1988, 446 p.
- 7 <http://festival.1september.ru/articles/505540/>

Л.Ф.Ильина, Ж.Ш.Куралбаева

Дәстүрлі және интерактивті технологияларды қолдана отырып Максвелл теориясы бойынша есеп шешімдеріне салыстырмалы сараптама жүргізу

Қазіргі кезде жалпы физика курсының «Электр және магнетизм» тарауы білімнің негізі болып табылады, студенттер мен оқушылар үшін қазіргі заманның тәжірибелік есептердің шешімінің әдісін түсіну үшін, есептер шешімінің салыстырмалы сараптамасы жасалды. Есептердің шешімі анимация қолданысымен және статикалық суретпен көрсетілген. Анимация қолданысы материалдың әдістемелік өзгешеліктерінің бірі болып табылады. Тақырыпқа сәйкес мультипликацияларды есептерге пайдаланду ұсынылған.

Л.Ф.Ильина, Ж.Ш.Куралбаева

Сравнительный анализ решения задач по теории Максвелла с использованием традиционных и интерактивных технологий

В данный момент раздел «Электричество и магнетизм» курса общей физики составляет фундамент знаний, имеющих большое значение не только для формирования научного кругозора студентов и учащихся школ, но и для понимания современных методов решения практических задач. Проведен сравнительный анализ решения задачи с использованием анимации и со статическим рисунком. Именно применение анимации является одной из методических особенностей предлагаемого материала. Применительно к теме использована мультипликация к задачам. Речь идёт о задачах на явление электромагнитной индукции и теорию Максвелла.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Alontseva, D.L. — doctor of physical and mathematical sciences, associate professor, research engineer, D.Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk.

Badayeva, L.S. — physics teacher, a state-owned public institution general secondary school No. 24, Temirtau.

Baysagov, Ja.Zh. — undergraduate, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Bondarenko, S.V. — PhD, research associate, Physico-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Republic Belarus, Minsk.

Bosyakov, M.N. — senior research fellow, Physico-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Republic Belarus, Minsk.

Chirkova, L.V. — PhD, associate professor, professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Dolgoplov, V.M. — doctor of technical sciences, senior research fellow, JSC «Precision Engineering Research Institute», Moscow, Zelenograd, Russia.

Dyomina, I.A. — candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, S.Amanzholov East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk.

Guchenko, S.A. — junior researcher, Research Centre for ion-plasma technologies and modern instrumentation, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

И'ina, L.F. — associate professor candidate of physical and mathematical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Ivanov, Yu.F. — doctor of physical and mathematical sciences, senior research fellow, professor, Federal State Institution of Science silnogtochnoy Institute of Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, National Research Tomsk Polytechnic University, Russia.

Kasenov, B.K. — doctor of chemistry sciences, professor, head of the laboratory, Zh.Abishyev Chemical and Metallurgical Institute, Karaganda.

Kasenova, Sh.B. — doctor of chemistry sciences, chief scientific officer, Zh.Abishyev Chemical and Metallurgical Institute, Karaganda.

Khalenov, O.S. — head of the laboratory, Institute of High Technologies, Almaty.

Kolesnikov, V.A. — junior researcher, Research Centre for ion-plasma technologies and modern instrumentation, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Koval, N.N. — doctor of technical sciences, deputy director for research, professor, Federal State Institution of Science silnogtochnoy Institute of Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, National Research Tomsk Polytechnic University, Russia.

Kozlov, A.A. — PhD, associate professor, head of department, Ministry of Industry of Republic Belarus, Minsk.

Krygina, O.V. — junior researcher, Federal State Institution of Science silnogtochnoy Institute of Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia.

Kuralbayeva, Zh.Sh. — student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Kussaiynov, K. — doctor of technical sciences, professor, head of department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

- Kuzhukhanova, Zh.A.** — undergraduate, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Laurinas, V.Ch.** — candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, head of department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Lopatin, I.V.** — junior reseacher, Federal State Institution of Science silnogtochnoy Institute of Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia.
- Odinokov, V.V.** — deputy director of research, JSC «Precision Engineering Research Institute», Moscow, Zelenograd, Russia.
- Ospanova, Zh.Zh.** — student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Pavlov, G.Ja.** — senior researcher, JSC «Precision Engineering Research Institute», Moscow, Zelenograd, Russia.
- Pobol, I.L.** — director of SIC «Plazmoteg», Physico-Technical Institute of the National Academy of Sciences, Research Center «Plasmoteg», Minsk, Republic Belarus.
- Popova, G.V.** — candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, S.Amanzholov East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk.
- Prokhorenkova, N.V.** — candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, teacher, D.Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk.
- Rashchinskiy, V.P.** — senior researcher, JSC «Precision Engineering Research Institute», Moscow, Zelenograd, Russia.
- Sagintayeva, Zh.I.** — PhD, senior research fellow, Zh.Abishyev Chemical and Metallurgical Institute, Karaganda.
- Savel'yeva, N.A.** — engineer, Karaganda State Technical University.
- Shpakov, A.N.** — PhD, Senior Researcher, JSC «Precision Engineering Research Institute», Moscow, Zelenograd, Russia.
- Shubnikov, A.N.** — PhD, senior researcher, JSC «Precision Engineering Research Institute», Moscow, Zelenograd, Russia.
- Shugurov, V.V.** — PhD, junior reseacher, Federal State Institution of Science silnogtochnoy Institute of Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, National Research Tomsk Polytechnic University, Russia.
- Shuyushbayeva, N.N.** — doctoral, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Starostenkov, M.D.** — doctor of physical and mathematical sciences, professor, head of department, Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia.
- Stoyev, M.** — PhD, associate professor, director of the solar energy center, head of the laboratory of biotechnology, South West University of «Neofit Rilskii», Blagoevgrad, Bulgaria.
- Tenchurina, A.R.** — PhD, associate professor, Karaganda State Technical University.
- Turdybekov, K.M.** — senior lecturer, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Yermaganbetov, K.T.** — candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Yurov, V.M.** — candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, director, Research Centre for ion-plasma technologies and modern instrumentation, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Zavatskaya, O.N.** — undergraduate, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Zejnidenov, A.K.** — doctoral PhD, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Zhuk, D.V.** — PhD, research associate, Physico-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Republic Belarus, Minsk.