нашей моделью. Оценки показывают, что для контакта EuO/Al [10] $J_{sd} \cong 0,7$ мЭВ, а для EuS/Al [8] $J_{sd} \cong 1,6$ мЭВ ($S_{Eu}=7/2$, $d_{Al}=4$ нм, $a_{Al}=0,4$ нм). Наблюдаемый в контактах Au/EuS/Al [9] гистерезис, т.е. избыточное расщепление после снятия поля, превышающего парамагнитный предел, может объясняться тем, что в результате пиннинга неоднородной спиновой структуры основное состояние контакта EuS/Al окажется CFS-фазой с периодом модуляции $q_{\perp}^{-1}$, сравнимым с ξ . Дополнительные эксперименты по магнитному рассеянию нейтронов могли бы дать ценную информацию о спиновом упорядочении в контактах EuO/Al, EuS/Al и его изменениях под действием внешнего поля.

1. Изюмов, Ю.А. Конкуренция сверхпроводимости и магнетизма в гетероструктурах ферромагнетик/сверхпроводник / Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Прошин, М.Г. Хусаинов // УФН. – 2002. – Т. 172, №2. – С. 113 – 154.
2. Хусаинов, М.Г. Косвенный обмен РККИ и магнитные состояния сверхрешеток ферромагнетик – сверхпроводник / М.Г.Хусаинов // ЖЭТФ. – 1996. – Т.109, Вып.2. – С.524 – 545.
3. Хусаинов, М.Г. Мультикритические точки на фазовых диаграммах слоистых структур ферромагнетик-сверхпроводник / М.Г.Хусаинов // ЖЭТФ. – 1979. – Т.76, Вып.2. – С.578 – 587.
4. Хусаинов, М.Г. Косвенный обмен РККИ и магнитные состояния слоистых структур ферромагнетик – сверхпроводник / М.Г.Хусаинов // Письма в ЖЭТФ. – 1995. – Т.61 – С.947 – 951.
5. Parfenova, E.L. Exchange model of proximity effect for the F/S nanostructures / E.L. Parfenova, D.S. Sattarov, Y.N. Proshin, M.G. Khusainov // Low Temperature Physics: Official Conference Book 24th International Conference on Low Temperature Physics. – Orlando, Florida, USA, 2005. – P. 17.
6. Парфенова, Е.Л. Обменная модель эффекта близости в F/S/F-структурах / Е.Л. Парфенова, Д.С. Саттаров, Ю.Н. Прошин, М.Г. Хусаинов // Туполевские чтения: Программа и тезисы докладов международной молодежной научной конференции, посвященной 1000-летию Казани. – Казань, 2005. – Т4. – С. 139 – 140.
7. Jagannathan, A. Magnetic exchange in disordered metals / A. Jagannathan, E. Abrahams, M.J. Steffen // Phys. Lett. B – 1988. – V.37, №1. – P.436–441.
8. Hao, X. Thin-film superconductor in an exchange field / X. Hao, J.S. Moodera, R. Meservey // Phys. Rev. Lett. – 1991. – Vol. 67. – №10. – P.1342 – 1345.
9. Moodera, J.S. Electron – spin polarization in tunnel junctions in zero applied field with ferromagnetic EuS barriers/ J.S. Moodera, X. Hao, G.A. Gibson, R. Meservey // Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol. 61. – №5. – P.637 – 640.
10. Tedrow, P.M. Spin-polarized electron tunneling study of artificially layered superconductor with internal magnetic field / P.M. Tedrow, J.E. Tkaczyk, A. Kumar // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 56. – №16. – P.1746 – 1749.

Юров В.М., Гученко С.А., Маханов К.М.

Поверхностное натяжение многоэлементных плазменных покрытий

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)*

doi: 10.18411/lj-02-2020-12

idsp: ljjournal-02-2020-12

Аннотация

В работе измерены значения поверхностного натяжения многоэлементных покрытий. Показано, что поверхностное натяжение покрытий, полученных в среде азота меньше, чем для покрытий, полученных в среде аргона. Отсюда следует, что образование нитридных фаз приводит к уменьшению поверхностной энергии покрытий. Показано, что чем больше поверхностное натяжение покрытия, тем выше его коррозионная стойкость. Установлено, что коррозионная стойкость большей части исследованных покрытий не уступает наиболее коррозионно-стойким сталям.

Предложены методы определения и осуществлена оценка температур плавления и рекристаллизации плазменных покрытий. Установлено, что температура плавления покрытий, полученных в среде аргона выше, чем для покрытий, полученных в среде азота.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, покрытие, плавление, рекристаллизация.

Abstract

In the paper, the values of the surface tension of a multielement coating were measured. It is shown that the surface tension of coatings obtained in a nitrogen medium is lower than for coatings obtained in argon. It follows that the formation of nitride phases leads to a decrease in the surface energy of the coatings. It is shown that the greater the surface tension of the coating, the higher its corrosion resistance. It is established that the corrosion resistance of most of the coatings studied is not inferior to the most corrosion-resistant steels.

Methods of determination are proposed and the melting and recrystallization temperatures of plasma coatings are estimated. It was found that the melting point of the coatings obtained in the argon medium is higher than for the coatings obtained in the nitrogen medium.

Keywords: surface tension, coating, melting, recrystallization.

Поверхностные явления играют большую роль во многих технологических процессах, в науке и технике. Достаточно указать на трибологию, где взаимодействие с поверхностью является определяющим. Поверхностное натяжение (удельная поверхностная энергия) – важнейшая характеристика твердых тел и жидкостей. Ее количественное определение для жидкостей не представляет трудностей, но для твердых тел – это не так. Трудность связана с тем, что атомы поверхности твердого тела лишены возможности свободного перемещения. Исключение составляет пластическое течение металла при температуре, близкой к температуре плавления, когда подвижность поверхностных атомов становится заметной.

Методы экспериментального определения поверхностного натяжения стали предлагаться уже в 20-х годах прошлого столетия. Обзор этих методов приведен в работах [1-3]. Среди этих методов наибольшую популярность в настоящее время имеет метод «нейтральной капли».

В работах [4, 5] нами предложен метод определения поверхностного натяжения покрытия по размерной зависимости некоторого физического свойства толщины поверхностной пленки.

В настоящей работе использовались многоэлементные катоды, полученные методом индукционного плавления, и катоды из стали 12X18H10T. Покрытия наносились на стальные образцы ионно-плазменным методом на вакуумной установке ННВ-6.6И1 при одновременном распылении указанных выше катодов. Электронно-микроскопическое исследование было проведено на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN. Оптическая микроструктура исследовалась на металлографическом микроскопе Эпиквант, а в наномасштабе - на атомно-силовом микроскопе NT-206.

Зависимость микротвердости осаждаемого покрытия от его толщины описывается формулой [5]:

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right) \quad (1)$$

где μ – микротвердость осаждаемого покрытия; μ_0 – массивного образца; h – толщина осаждаемого покрытия.

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой:

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

где σ – поверхностное натяжение массивного образца; v – объем одного моля; R – газовая постоянная; T – температура.

В координатах $\mu \sim 1/h$ ($1/h$ – обратная толщина осаждаемого покрытия) получается прямая, тангенс угла наклона который определяет d , и по формуле (2) рассчитывается поверхностное натяжение осаждаемого покрытия (σ). В таблицах 1 и 2 приведены значения σ для исследованных нами покрытий.

Таблица 1

Поверхностное натяжение многоэлементных покрытий, полученных в среде аргона

Покрытие	σ , Дж/м ²	Покрытие	σ , Дж/м ²
12X18H10T+Zr	0,970	12X18H10T+Zn-Al	1,098
12X18H10T+Zn-Cu-Al	1,093	12X18H10T+Al	1,144
12X18H10T+Fe-Al	1,292	12X18H10T+Cu	1,445

Из таблиц 1 и 2 видно, что поверхностное натяжение для покрытий, полученных в среде азота меньше, чем для покрытий, полученных в среде аргона. Отсюда следует, что образование нитридных фаз приводит к уменьшению поверхностной энергии покрытий.

Таблица 2

Поверхностное натяжение многоэлементных покрытий, полученных в среде азота

Покрытие	σ , Дж/м ²	Покрытие	σ , Дж/м ²
12X18H10T+Zr	0,785	12X18H10T+Zn-Al	0,784
12X18H10T+Zn-Cu-Al	0,744	12X18H10T+Al	0,801
12X18H10T+Fe-Al	1,034	12X18H10T+Cu	1,032

Мы воспользуемся общим термодинамическим подходом, изложенным нами в работе [6]. В этой работе на основе неравновесной квантовой термодинамики получено выражение для функции Φ отклика подсистемы на внешнее воздействие, которое имеет вид:

$$\hat{O} = \frac{kT}{C} \cdot \frac{A}{G^0} \cdot \bar{N}, \quad (3)$$

где A – работа (энергия) внешнего поля; T – температура; k – постоянная Больцмана; G^0 – потенциал Гиббса массивного образца; $\bar{N}$ – среднее число элементарных носителей возбуждения; C – постоянная.

Важным свойством покрытий является их коррозионная стойкость. В таблицах 3 и 4 приведена скорость коррозии при 600 °С исследованных покрытий, которая определялась по формуле:

$$v_{\text{е}} = \Delta m / S \cdot t, \quad (4)$$

где Δm – убыль (увеличение) массы; S – площадь образца; t – время.

Таблица 3

Скорость коррозии при 600 °С покрытия, полученного в среде аргона

Покрытие	Скорость коррозии, г/м ² ·ч
Образец без покрытия, сталь 45	2,84
12X18H10T+Zr	1,22

12X18H10T+Zn-Cu-Al	0,72
12X18H10T+Fe-Al	0,28
12X18H10T+Zn-Al	0,71
12X18H10T+Al	0,24
12X18H10T+Cu	0,13

Таблица 4

Скорость коррозии при 600 °С покрытия, полученного в среде азота

Покрытие	Скорость коррозии, г/м ² ·ч
Образец без покрытия, сталь 45	2,84
12X18H10T+Zr	1,76
12X18H10T+Zn-Cu-Al	1,03
12X18H10T+Fe-Al	0,40
12X18H10T+Zn-Al	1,02
12X18H10T+Al	0,34
12X18H10T+Cu	0,19

Из результатов таблиц 3 и 4 следует вывод: чем больше поверхностное натяжение покрытия, тем больше его коррозионная стойкость. Если коррозионную стойкость обозначить - χ , то сказанное математически можно записать в виде функциональной зависимости:

$$\chi = f(\sigma) = C_1 \cdot \sigma, \quad (5)$$

где C_1 - некоторая постоянная.

Сравним полученные результаты со скоростью коррозии некоторых коррозионно-стойких нержавеющей сталей (таблица 5).

Таблица 5

Скорость коррозии наиболее коррозионно-стойких сталей

Марка стали	Скорость коррозии, г/м ² ·ч
X23H28M3ДЗТ	0,21
X23H27M3Т	0,26
X18H12M3Т	0,80

Из сравнения результатов таблиц 3 и 4 с таблицей 5 следует вывод: коррозионная стойкость большей части исследованных покрытий не уступает наиболее коррозионно-стойким сталям.

Тем более, любое из покрытий таблиц 3 и 4 значительно превосходит коррозионную стойкость стали 45, которая широко используется как конструкционная сталь при изготовлении: вал-шестерни, коленчатые и распределительные валы, шестерни, шпиндели, бандажи, цилиндры, кулачки и другие. Другим важным свойством покрытий является их жаростойкость. Жаростойкость - это способность металлов и сплавов сопротивляться газовой коррозии при высоких температурах в течение длительного времени.

Если изделие работает в окислительной газовой среде при температуре (500-550) °С без больших нагрузок, то достаточно, чтобы они были только жаростойкими (например, детали нагревательных печей).

Для повышения жаростойкости в состав стали вводят элементы, которые образуют с кислородом оксиды с плотным строением кристаллической решетки (хром, кремний, алюминий). Высокой жаростойкостью обладают силххромы, сплавы на основе никеля – нихромы, стали 08X17T, 36X18H25C2, 15X6CЮ.

Разрушение металлов при подводе тепловой энергии сопровождается накоплением термоупругих напряжений, приводящих к повышению плотности дислокаций, различных дефектов (дилатонов, фрустронов и т.д.).

Если в качестве функции отклика в формуле (3) взять жаростойкость, то мы получим:

$$\zeta = \tilde{N} \cdot \sigma. \quad (6)$$

Поскольку, как отмечалось выше, поверхностное натяжение металла пропорционально его температуре плавления, то отсюда следует, что жаростойкость, в первую очередь, зависит от температуры плавления металла. Чем выше температура плавления металла, тем выше его температура рекристаллизации. Между названными температурами существует следующая зависимость [7]:

$$\dot{O}_o = \hat{E} \cdot \dot{O}_{ie}, \quad (7)$$

где $K = 0,3 \dots 0,4$ для технически чистых металлов, $K = 0,6 \dots 0,8$ для сплавов.

Используя результаты экспериментального определения поверхностного натяжения многоэлементных покрытий, приведенных ниже, и результаты расчета этой величины по данным элементного анализа и по данным о поверхностном натяжении чистых металлов [6] можно показать, что усредненная величина поверхностного натяжения есть величина аддитивная. В этом случае температуру плавления покрытия можно оценить по формуле:

$$\dot{O}_{ie} = 1,4 \cdot 10^3 \cdot \sigma (K). \quad (8)$$

Соответствующие оценки приведены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6

Температура плавления многоэлементных покрытий, полученных в среде аргона

Покрытие	T, K	Покрытие	T, K
12X18H10T+Zr	1358	12X18H10T+Zn-Al	1537
12X18H10T+Zn-Cu-Al	1530	12X18H10T+Al	1602
12X18H10T+Fe-Al	1809	12X18H10T+Cu	2023

Таблица 7

Температура плавления многоэлементных покрытий, полученных в среде азота

Покрытие	T, K	Покрытие	T, K
12X18H10T+Zr	878	12X18H10T+Zn-Al	1098
12X18H10T+Zn-Cu-Al	1042	12X18H10T+Al	1121
12X18H10T+Fe-Al	1448	12X18H10T+Cu	1445

Как следует из таблиц 6 и 7, температура плавления покрытий, полученных в среде аргона выше, чем для покрытий, полученных в среде азота. Особенно большая разница наблюдается для покрытий, легированных цирконием.

Температура плавления сталей зависит от их химического состава, но лежит в пределах (1450-1520) K. Как видно из таблиц 6 и 7 покрытия 12X18H10T+Al,

12X18H10T+Fe-Al и 12X18H10T+Cu, полученные в среде аргона, по температуре плавления значительно превосходят все стали.

Движущей силой рекристаллизации является поверхностная энергия (поверхностное натяжение) зерен. При мелких зернах поверхность раздела большая, поэтому имеется большой запас поверхностной энергии. При укрупнении зерен общая протяженность границ уменьшается, и система переходит в более равновесное состояние.

Температуру рекристаллизации оценивают по формуле (7) и соответствующие результаты для исследованных покрытий представлены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8

Температура рекристаллизации многоэлементных покрытий, полученных в среде аргона

Покрытие	T, K	Покрытие	T, K
12X18H10T+Zr	951	12X18H10T+Zn-Al	1076
12X18H10T+Zn-Cu-Al	1071	12X18H10T+Al	1121
12X18H10T+Fe-Al	1266	12X18H10T+Cu	1416

Таблица 9

Температура рекристаллизации многоэлементных покрытий, полученных в среде азота

Покрытие	T, K	Покрытие	T, K
12X18H10T+Zr	481	12X18H10T+Zn-Al	646
12X18H10T+Zn-Cu-Al	729	12X18H10T+Al	769
12X18H10T+Fe-Al	1014	12X18H10T+Cu	1012

Температура начала рекристаллизации стали 45, на которую наносились исследованные покрытия, составляет 1023 K.

Как видно из таблиц 8 и 9 покрытия 12X18H10T+Al, 12X18H10T+Fe-Al и 12X18H10T+Cu, полученные в среде аргона, имеют более высокие температуры рекристаллизации, чем сталь 45. Это означает, что последние могут быть использованы как жаростойкие покрытия на детали из стали 45

Интерес к многоэлементным покрытиям возник сравнительно недавно в связи с открытием высокоэнтروпийных сплавов. Эти сплавы обладают однофазной структурой и замечательными свойствами. Приведенные выше соотношения для осаждаемых покрытий открывают перспективу управления свойствами этих покрытий.

Благодарность

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки Республики Казахстан. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0781.

1. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. High-entropy alloys – a new era of exploitation // Materials Science Forum. 2007. Vol. 560. – P. 1-9.
2. Фирсов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов // Композиты и наноструктуры, 2011, №2. – С. 3-20.
3. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.И., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // Успехи химии, 2014, т. 83, вып. 11. – С. 1027-1061.
4. Юркова А.И., Чернявский В.В., Кравченко А.И. Формирование структуры и фазового состава нанокристаллического сплава CuNiAlFeCr методом механического легирования // Металлофиз. новейшие технол. 2014, т. 36, № 4. – С. 477-490.
5. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. □ Вып. 10. – С. 691-699.

6. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2013. Вып. 5. - С. 408-412.
7. Guo J. X-Rays in Nanoscience: Spectroscopy, Spectromicroscopy, and Scattering Techniques. - Wiley-Vch. Verlag. 2010. - 263 p.
8. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. К расчету постоянной Толмена // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. вып. 2. – С. 1-7.
9. Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения и плотности поверхностных состояний диэлектриков // Патент РК № 58155. Оpubл. 15.12.2008, Бюл. № 12.
10. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. 2000. V.48. - P. 1-29.
11. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит. 2001. 224 с.
12. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления. // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 88. № 1. - С. 50-73.
13. Щербаков Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Доклады АН СССР. 1966. Т. 168. № 2. – С. 388-391.
14. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. 2001. Т. 70 (4). – С. 307-329.
15. Tringides M.C., Jatochowski M., Bauer E. Quantum size effects in metallic nanostructures // Physics Today. 2007. Vol. 60. №. 4. - P. 50-54.
16. Арутюнов К.Ю. Квантовые размерные эффекты в металлических наноструктурах // ДАН ВШ РАН. 2015. №3(28). – С. 7-16.
17. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение. – СПб.: Химиздат, 2007. – 783 с.
18. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. - М.: Наука. 2006. - 490 с.

Юров В.М., Маханов К.М., Жанабергенов Т.К.

О поверхности лантаноидов и актиноидов

*Казахстанский государственный университет им. Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)*

doi: 10.18411/lj-02-2020-13

idsp: ljjournal-02-2020-13

Аннотация

В работе предлагается метод определения поверхностной энергии твердого тела по размерной зависимости его физического свойства. На основе этого метода вводится представление о поверхностном слое лантаноидов и актиноидов. Этот слой состоит из двух частей. Слой d(I) состоит из небольшого числа монослоев кристаллической решетки. Слой d(II) простирается на расстояние порядка $10d$. Начиная с этого расстояния проявляются размерные эффекты.

Ключевые слова: размерный эффект, наноструктура, монослой, атомарно-гладкий кристалл, поверхностный слой.

Abstract

The paper proposes a method for determining the surface energy of a solid by the size dependence of its physical property. Based on this method, the concept of the surface layer of lanthanides and actinides is introduced. This layer consists of two parts. The d(I) layer consists of a small number of lattice monolayers. Layer d(II) extends over a distance of the order of $10d$. From this distance, dimensional effects appear.

Keywords: size effect, nanostructure, monolayer, atomically smooth crystal, surface layer.