

УДК 539.23:620.18

**ИЗУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО КЛАССА  
С ПОМОЩЬЮ ОПЕРАТИВНЫХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ**

А.К. Мазеева, А.А. Рамалданова, Н.В. Яковлева, Т.И. Бобкова, Е.Ю. Геращенко,  
Б.В. Фармаковский

ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49  
victorm@crism.ru

**Аннотация:** Рассмотрены реализуемые на базе нанотехнологического комплекса ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, сканирующей зондовой микроскопии, оптической микроскопии, рентгенофлуоресцентного элементного анализа и др. для анализа структуры разрабатываемых покрытий.

**Ключевые слова:** *контроль структуры, микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, рентгеновский флуоресцентный анализ, химический состав, фазовые превращения, пористость, калориметрия, покрытие.*

Перспективным направлением развития современного материаловедения является разработка новых покрытий, повышающих функциональные свойства массивных материалов без значительного удорожания конечного продукта. В ЦНИИ КМ «Прометей» существует несколько направлений по разработке функциональных покрытий износостойкого, коррозионно-стойкого, каталитического, жаропрочного и др. классов с применением различных технологий [1], позволяющих получать покрытия толщиной от нескольких десятков нанометров до нескольких миллиметров. Для достижения заданных характеристик получаемого покрытия необходимо иметь хорошую диагностическую базу, обеспечивающую всестороннее исследование структуры и свойств получаемых материалов. Такая база создана и постоянно модернизируется на платформе ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» (г. Санкт-Петербург) [2].

В зависимости от задач, для которых применяется то или иное покрытие, существенными являются различные характеристики материала. Так, в каталитических покрытиях необходимо создавать объёмно-пористую структуру. Оценить пористость материала можно с помощью оптического микроскопа производства Германии Leica DM 2500, обеспечивающего увеличение до 2000 крат (см. рис. 1), с использованием установленного программного обеспечения для обработки изображений.

С помощью данного микроскопа с применением различных схем контрастирования можно проводить качественный металлографический анализ образцов как в отражённом, так и в проходящем свете. При этом установленное программное обеспечение позволяет сразу проводить статистическую обработку данных и оценивать размер структурных

составляющих, а также толщину покрытий от нескольких единиц до нескольких сотен микрон.

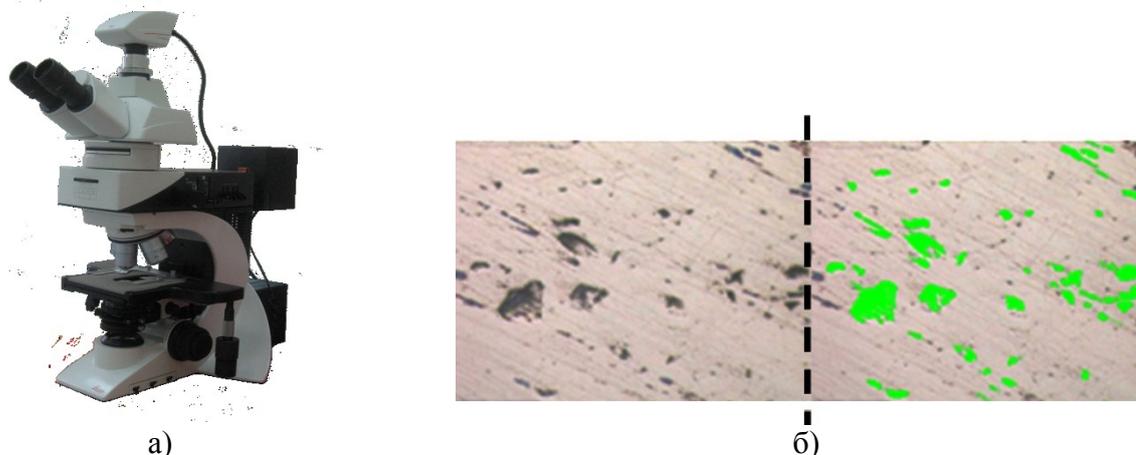


Рис. 1. Реализация метода оптической микроскопии: а) внешний вид оптического микроскопа Leica DM 2500; б) оценка пористости шлифа бронзового покрытия, полученного методом микроплазменного напыления

Для более точной оценки толщины проводящих покрытий, размеров и форм их структурных составляющих в ЦНИИ КМ «Прометей» используется электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH. Используемый в качестве источника электронов вольфрамовый термоэмиссионный катод и устанавливаемые на камеру детекторы позволяют получать информацию о топографии, механических, оптических, электрофизических и других параметрах образца (см. рис. 2).

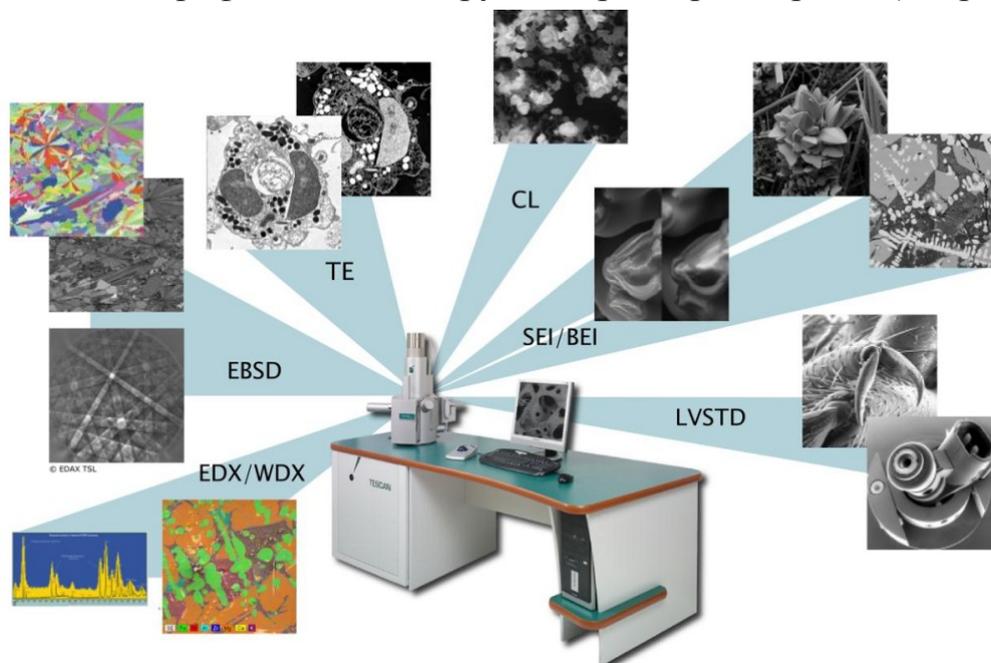


Рис. 2. Возможности использования электронного сканирующего микроскопа TESCAN VEGA-3SBH

Благодаря высокоскоростной системе сканирования с компенсацией статических и динамических искажений можно получать изображения высокого качества, с разрешением 3 нм в режиме высокого вакуума при напряжении 30 кВ. Современное программное обеспечение и полностью автоматизированные настройки микроскопа способствуют уменьшению времени проведения электронномикроскопических исследования с обработкой и анализом изображений.

На рис. 3 представлены наиболее характерные изображения покрытий износостойкого класса, получаемых в ЦНИИ КМ «Прометей».

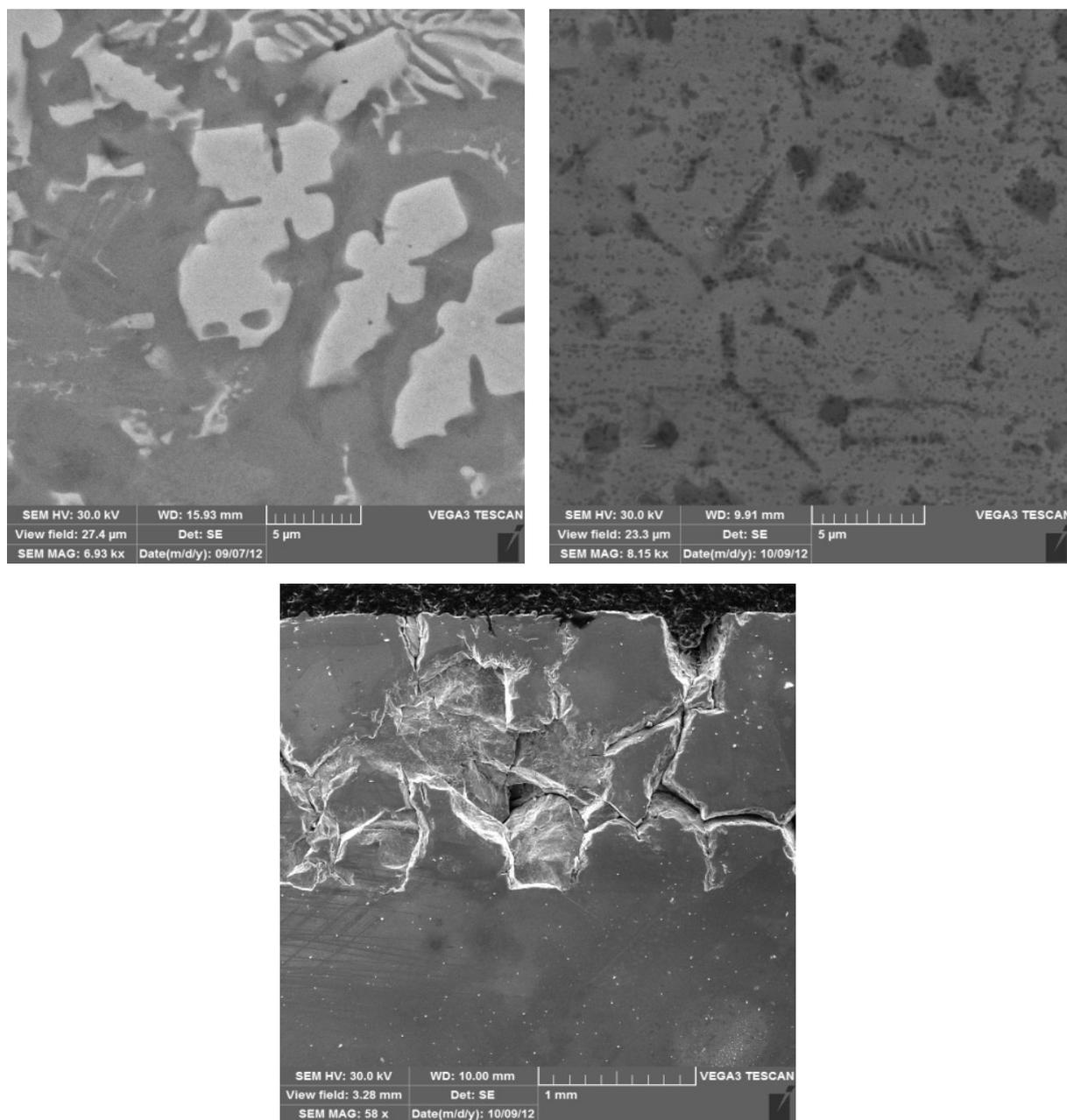


Рис. 3. Микрофотографии различных покрытий, полученные на электронном сканирующем микроскопе VEGA-3SBH

С помощью сканирующего электронного микроскопа возможно также исследовать топографию поверхности образцов. Однако приведённые выше виды анализа не дают представления о химической природе структурных составляющих покрытия.

С помощью имеющегося современного рентгенофлуоресцентного анализатора Niton XL3t (см. рис. 4) определяется интегральный химический состав покрытий.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава, т.е. его элементного анализа. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением.

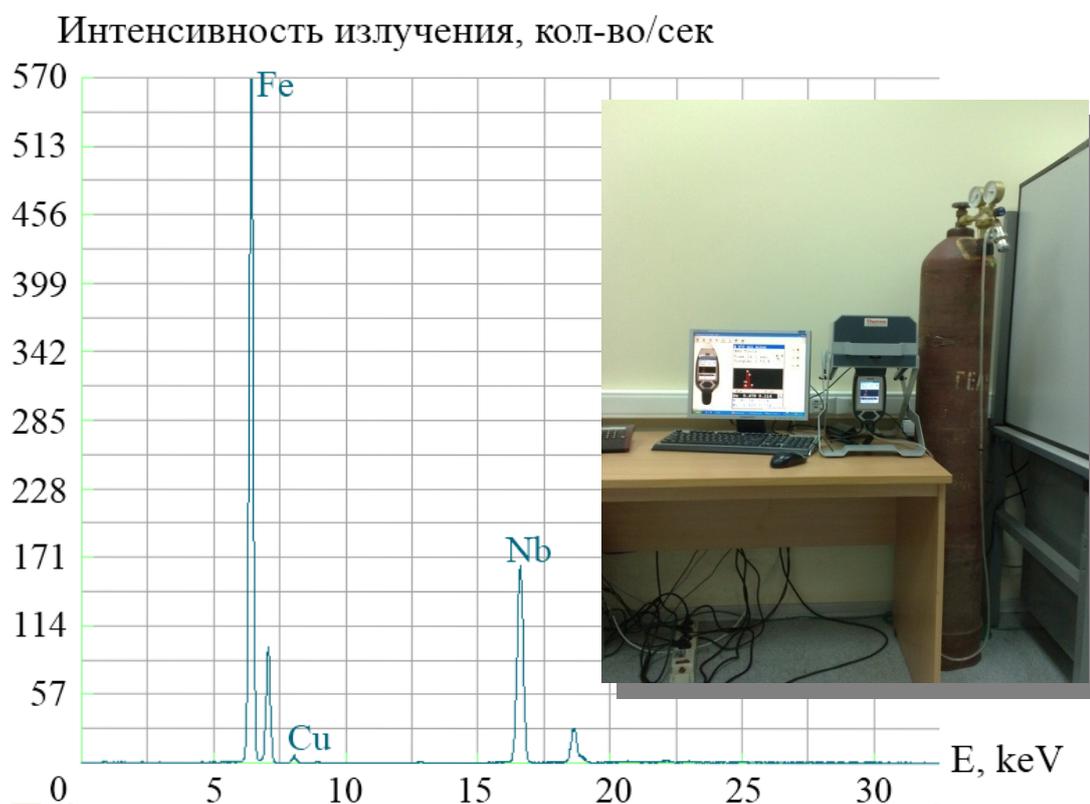


Рис. 4. Проведение рентгено-флуоресцентного анализа с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра Niton XL3t

Выбор «гелиевого» исполнения спектрометра позволяет проводить определение концентраций  $Mg, Al, Si, P, S$ . При этом происходит одновременное определение до 25 элементов таблицы Менделеева в течение 30 секунд, что позволяет проводить оперативный входной и выходной контроль исследуемых материалов по их химическому составу.

При исследованиях структурообразования в покрытии необходимо знать не только его элементный состав, но и качественное и количественное содержание образующихся фаз. Наиболее точным является метод рентгеновской дифракции, реализуемый в ЦНИИ КМ «Прометей» с применением дифрактометра высокого разрешения Bruker D8 Advance с Cu-анодом (см. рис. 5). Данный прибор позволяет исследовать не только плоские, но и порошковые образцы различной природы на наличие оксидов, нитридов, интерметаллидов и других фаз, и проводить их полуколичественный и количественный анализ. Существующие методики позволяют определить средний размер кристаллитов в нанокристаллических материалах, а также объёмное содержание кристаллической фазы в аморфной матрице.



Рис. 5. Внешний вид дифрактометра рентгеновского D8 ADVANCE фирмы «Bruker»

Для исследования плоских образцов используется вращающийся держатель образца. Вращение образца относительно нормали к его поверхности устраняет влияние размеров частиц и их ориентации в сторону большего содержания. При работе на Bruker D8 ADVANCE реализуется фокусирующая схема съёмки Брэгга-Брентано. Данный режим съёмки является универсальным для большинства видов рентгеноструктурного анализа. Однако для некоторых тонких покрытий используется схема фокусировки скользящего пучка, позволяющая более качественно провести фазовый анализ покрытия и снизить сигнал от материала подложки.

Для обработки результатов измерений используется программный пакет для первичной обработки данных «DIFFRAC plus BASIC», программа поиска фаз «DIFFRAC plus SEARCH» и база

кристаллографических данных PDF2-2007. Также для количественного фазового анализа и параметров кристаллических структур используется аналитическая программа «DIFFRAC plus Topas». Данный программный пакет облегчает проведение рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, делая его практически полностью автоматизированным.

Таким образом, в зависимости от поставленных задач, с помощью дифрактометра D8 ADVANCE фирмы «Bruker» можно дать развёрнутую характеристику фазового и структурного состояния исследуемого покрытия.

Наряду с исследованием фазовых и структурных составляющих в стабильном и метастабильном состояниях проводятся также исследования фазовых превращений в динамическом режиме под воздействием температуры методами термического анализа. Разновидностью данного анализа является совмещенный метод термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии, для которого используется устройство совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC 1 HF 1600 производства швейцарской фирмы Mettler Toledo. Данный прибор позволяет проводить измерения в диапазоне температур 25–1600°C с различными скоростями нагрева. В зависимости от выбранного температурного режима можно изучать процесс при нагревании, охлаждении или постоянной температуре. Реализуемый метод основан на одновременной регистрации изменения массы и теплового потока при изменении температуры и времени. В процессе изменения температуры происходят различные процессы в материале, например окисление, кристаллизация, стеклование, фазовое превращение, при этом происходит изменение теплового потока и массы образца. На основании полученных данных строятся ТГА/ДСК кривые, с помощью которых можно определить величину удельной теплоты, температуры начала и конца превращения и изменение массы.

Одним из наиболее информативных методов исследования структуры и свойств нанокристаллических покрытий является атомно-силовая микроскопия. Сканирующий атомно-силовой нанотвердомер «НаноСкан-3D», позволяет исследовать микротвёрдость и структуру покрытий посредством регистрации параметров взаимодействия острой иглы-индентора, имеющей форму трехгранной пирамиды Берковича (см. рис. 6, верхний рисунок), с поверхностью исследуемого образца. Данный прибор сочетает в себе возможности сканирующего зондового микроскопа с возможностью измерения механических свойств исследуемого образца.

Главным отличием НаноСкан-3D является применение пьезорезонансного кантилевера камертонной конструкции (рис. 6, средний

рисунок) с высокой изгибной жесткостью консоли ( $\sim 2 \cdot 10^4$  Н/м). Использование режима резонансных колебаний позволяет осуществлять контроль контакта острия зонда с поверхностью по двум параметрам: изменение амплитуды и частоты колебаний зонда. Действие «НаноСкан-3D» основано на обработке сигнала, поступающего с зонда при изменении частоты или амплитуды его колебаний в процессе контакта с поверхностью, что позволяет определить геометрию поверхности образца, построить карты распределения физико-химических и электрических свойств, а также вычислить микротвёрдость и модуль упругости на локальных участках образца. В результате построчного сканирования получается 2D –изображение поверхности, которое легко преобразуется в трехмерное изображение (рис. 6, нижний рисунок). Исследование топографии поверхности позволяет различать области поверхности с разными механическими свойствами, характерных для гетерофазных материалов.

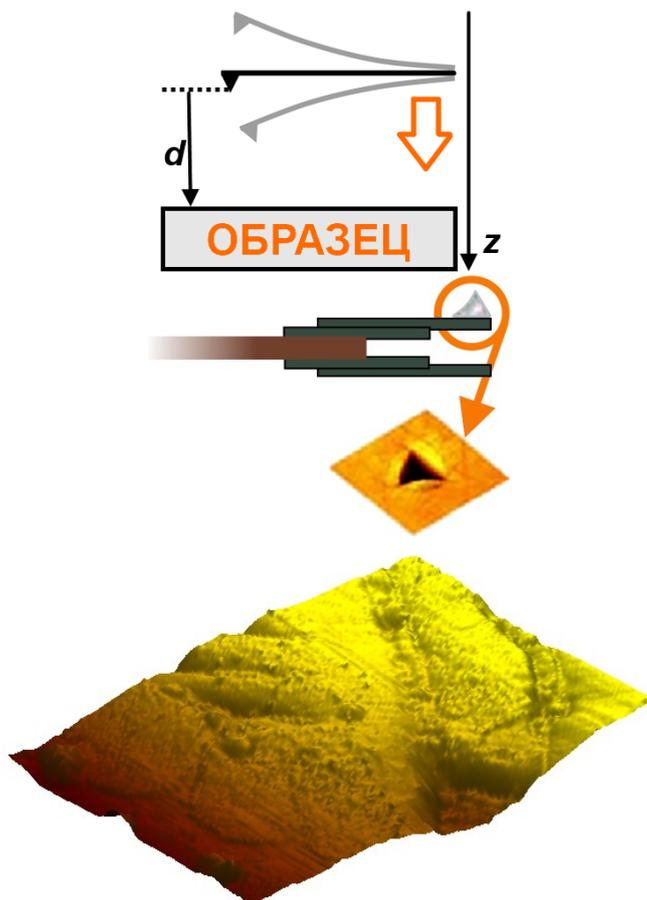


Рис. 6. Кантилевер (верхний рисунок), пирамида Берковича (средний рисунок); трёхмерное изображение исследуемой поверхности (нижний рисунок)

НаноСкан-3D используется для измерения твердости в диапазоне до 80 ГПа методами склерометрии и наноиндентирования, измерения модуля

упругости (Юнга) в диапазоне значений до 1000 ГПа методом наноиндентирования и методом силовой спектроскопии.

Среди разрабатываемых в ЦНИИ КМ «Прометей» покрытий особое место занимают объемно-пористые покрытия для катализаторов. Для данного вида покрытий крайне важной характеристикой является удельная пористость материала. Измерения данного параметра проводятся на автоматическом анализаторе удельной площади поверхности и пористости «Tristar 3020» фирмы «Micromeritics Instrument Corp» с помощью метода физической сорбции газов. Достоинство прибора заключается в измерении не только различных дисперсных и пористых материалов, но и наноматериалов и нанопорошков. Кроме измерения удельной поверхности по методу БЭТ и Лэнгмюра, данный прибор позволяет проводить измерения среднего размера пор, объем пор и распределение пор по размерам.

Таким образом, имеющаяся в нанотехнологическом комплексе ЦНИИ КМ «Прометей» диагностическая база позволяет оперативно и всесторонне исследовать получаемые покрытия различных классов, что способствует отработке технологических режимов их получения и обработки и достижению высокого уровня функциональных свойств разрабатываемых материалов. Эффективное использование оперативного диагностического оборудования существенно снижает время цикла от исследования до внедрения.

#### **Библиографический список:**

1. **Горынин, И.В.** Исследования и разработки ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в области конструкционных наноматериалов / И.В. Горынин // Исследования и разработки. Российские нанотехнологии. – 2007. – Т.2. – № 3-4. – С. 36-57.
2. **Gorynin, I.** Projects of Federal State Unitary Enterprise Central Research Institute of Structural Materials «Prometey» in the Field of Structural Nanomaterials / I. Gorynin, V. Malyshevsky, B. Farmakovsky // INRussia. Innovations and Nanotechnologies of Russia. – 2012. – №1 (2). – P. 64-68.