

Рис. 3. Спектральные портреты сигналов АЭ при индентировании технического титана в исходном состоянии (1) и после БКД на 20 (2), 45 (3), 55 (4) и 65% (5)

Список литературы

1. П.А.Хаймович. Материалы V Международной научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций». (12 - 14 марта 2008 г), Оренбург, Т.1, С.33-39 (2008).
2. Черняева Е.В., Хаймович П.А., Мерсон Д.Л. Влияние барокриодеформирования стали X18H10T на спектральный состав акустической эмиссии при индентировании // Актуальные проблемы прочности: сб. трудов XLVIII Междунар. конф. (15-18 сент. 2009 г., Тольятти). – Тольятти, 2009. – С. 244-246
3. Д.Л.Мерсон, А.А.Разуваев, А.Ю.Виноградов. Применение методики анализа спектральных образов сигналов акустической эмиссии для исследования повреждаемости покрытий TiN на стальной подложке. // Дефектоскопия, 2002. № 7. С. 37-46.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЛЩИНЫ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Мерсон Д. Л., Вагапов М. А., Боброва О. М.

ТГУ, Тольятти, Россия

d.merson@tltsu.ru

Хорошо известно, что такие процессы, как пластическая деформация, хрупкое и усталостное разрушение, ползучесть, коррозия, а также трибологические свойства материала во многом определяются состоянием поверхности. Следовательно, путем создания на поверхности определенных условий существует принципиальная возможность управления физико-механическими свойствами материала в целом, в том числе решать многие технологические задачи, связанные с облегчением процессов деформации, задержкой процессов трещинообразования, повышением усталостной прочности и коррозионной стойкости и др.

Наличие высоких пластических свойств особенно актуально для материалов, работающих в тяжелых условиях радиационного и коррозионного воздействий, когда не-

гативное влияние процесса охрупчивания требуется максимально отдалить во времени, например, для тонкостенных труб, применяемых в ядерной энергетике.

В связи с этим, представляет большой интерес исследование пластифицирующего эффекта тонкопленочных оксидных покрытий (ТОП), установленного для многих конструкционных материалов [1-3].

Суть метода получения ТОП состоит в термическом разложении металлоорганического комплекса (смесь соответствующего металла с набором высших карбоновых кислот) в диапазоне температур от 450 до 700 °С в инертной среде при атмосферном давлении. К основным преимуществам метода можно отнести: возможность получения как однокомпонентных, так и поликомпонентных соединений оксидов или сложных структур переменного состава; простоту технологии нанесения и аппаратного оформления процесса; минимум технологических параметров регулирования; возможность нанесения покрытий на внутренние поверхности и труднодоступные полости и др. Технология получения оксидных покрытий была разработана во ВНИИНМ им. А.А.Бочвара совместно с Тольяттинским политехническим институтом и не имеет аналогов в мире.

Влияние ТОП на подложку в основном сводится к следующему.

1. Тонкопленочные покрытия оксидов циркония и иттрия понижают условный предел текучести на 10...20% и повышают пластичность на 5...20% в зависимости от типа и состояния подложки и кратности слоев покрытия.

2. С увеличением количества слоев покрытия его влияние распространяется на всю большую глубину материала основы, причем именно со стороны покрытия.

3. Отслоения и разрушения покрытия после деформации вплоть до разрыва стали не наблюдается, однако происходит развитие микрорельефа поверхности покрытия.

Ранее с помощью метода акустической эмиссии были найдены оптимальные состав металлоорганического комплекса и количество слоев [2].

Однако широкое промышленное внедрение тонкопленочных оксидных покрытий и отработка промышленной технологии во многом сдерживается из-за отсутствия надежных представлений о механизме воздействия ТОП на материал основы и методов контроля происходящего взаимодействия.

В работах [1-2] априори считалось, что толщина покрытия пропорциональна кратности слоев покрытия, однако прямых подтверждений этому не было. В настоящей работе предпринята попытка измерения толщины покрытия ZrO_2 на титановом сплаве ВТ-20.

Прямым металлографическим или электронно-микроскопическим способом определить толщину покрытия не удалось ни на поперечном, ни на косом шлифе, поэтому использовались косвенные измерения:

- весовой метод (по массе удаленной пленки);
- комбинированный метод (по массе масляной пленки – циркониевого мыла);
- интерференционный метод (по цвету интерференционной картины).

Суть первых двух методов заключалась в следующем. Сначала взвешивался образец с покрытием (с нанесенным слоем металлоорганического комплекса – «мыла»), далее покрытие («мыло») механическим способом удаляли и снова образец взвешивали. Зная площадь поверхности и плотность покрытия, определяли толщину покрытия определяли по формуле:

$$h = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot k} \quad (1)$$

где $\Delta m = m_2 - m_1$; m_1 – масса образца без покрытия (без циркониевого мыла), г; m_2 – масса образца с покрытием (с циркониевым мылом), г; ρ – плотность плёнки, г/см³; S – площадь образца, см²; k – коэффициент изменения молярной массы (для первого метода $k=1$).

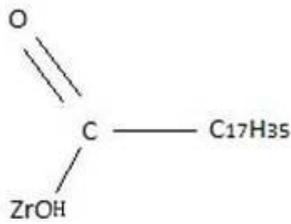


Рис. 1. Формула циркониевого мыла (металлоорганический комплекс).

Коэффициент изменения молярной массы k по второму способу определяли исходя из следующих соображений. Молярная масса циркониевого мыла (рис. 1) равна:

$$M_{\text{мыло}} = M(\text{Zr}) + 2 \cdot M(\text{O}) + 36 \cdot M(\text{H}) + 18 \cdot M(\text{C}) = 91 + 2 \cdot 16 + 36 \cdot 1 + 18 \cdot 12 = 375 \text{ г/моль}$$

При нанесении покрытия на поверхность образца протекает реакция разложения (пиролиз) металлоорганического комплекса на летучие соединения и остаток - оксид циркония. Молярная масса оксида циркония равна:

$$M_{\text{ZrO}_2} = M(\text{Zr}) + 2 \cdot M(\text{O}) = 91 + 2 \cdot 16 = 123 \text{ г/моль.}$$

Т.е. в процессе пиролиза молярная масса изменится в 3 раза ($k = 3$). Результаты замеров сведены в таблицу 1

Таблица 1. Параметры образцов ВТ-20 с покрытием оксида циркония

Количество слоёв покрытия (мыла*)	Плотность циркониевого покрытия ZrO_2 , г/см ³	Масса образца с покрытием («мылом») m_2 , г	Масса образца без покрытия («мыла») m_1 , г	Площадь образца S , см ²	Толщина покрытия h (по формуле (1)), мкм
1	5,60	4,2532	4,2520	3,99	0,54±0,26
7	5,60	4,4950	4,4940	3,99	0,45±0,26
15	5,60	4,8725	4,8714	3,99	0,49±0,26
1*	5,60	16,4236	16,4402	18,81	0,30±0,18

Методика интерференционного метода испытания (по цвету интерференционной картины под микроскопом пленки ZrO_2).

Интерференционные полосы равной толщины локализируются вблизи поверхности и легко наблюдаются невооруженным глазом или с помощью микроскопа. Согласно полученным данным у образцов с 3-кратным и 7-кратным покрытием наблюдались цвета – от красного до зеленого (длина волны соответственно 780 и 550 нм), т.е. толщина самих покрытий составила $0,39 \div 0,275$ мкм (половина длины волны).

Обобщая результаты трёх независимых методов измерения покрытий, можно сделать, на первый взгляд, парадоксальный вывод о том, что толщина покрытия не зависит от кратности слоев и составляет порядка 0,3-0,5 мкм.

По-видимому, каждый последующий слой уже не прилипает к предыдущему. Поэтому полученный ранее [2] результат о влиянии толщины (кратности слоев) покрытия на эффект пластифицирования, скорее всего, связан с термоциклированием материала в процессе неоднократного повторения процедуры пиролиза, не с изменением толщины покрытия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №10-02-00685-а и ФЦП "Кадры" ГК П2316.

1. Мятеев А.А., Мерсон Д.Л., Выбойщик М.А., Цвелев В.В., Климов Ю.Н. Исследование влияния тонкопленочного покрытия из оксида циркония на параметры акустической эмиссии феррито-мартенситной стали типа 1X13M2C2. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 1990. Вып.4 (38). С. 33–36.
2. Выбойщик М.А., Мятеев А.А. Использование тонких оксидных покрытий для повышения пластичности и коррозионной стойкости металла//Сварочное производство, 1992, № 4, с 16-17.
3. Мерсон Д.Л., Вагапов М.А., Боброва О.М. Пластифицирующий эффект тонкопленочных оксидных покрытий на примере высокопрочного титанового сплава ВТ-20// Сборник трудов IV Международной школы «Физическое материаловедение». Тольятти, 2009. – С.133-134.