

На правах рукописи

Автореферат
магистерской диссертации

«Исследование эффекта пластифицирования тонкопленочных оксидных покрытий на примере труднодеформируемого титанового сплава VT20»

Специальность: 150600.68 - Материаловедение и технологии новых материалов
Научный руководитель: д.ф-м.н., профессор Мерсон Дмитрий Львович.
Студентка: Боброва Ольга Михайловна

Тольятти, 2012

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Промышленные предприятия каждый год увеличивают выпуск различных материалов, из-за высокого спроса населения на товары и услуги. Огромные средства вкладываются в разработку новых материалов и технологий, что позволяет не только улучшить качество продукции, но и уменьшить себестоимость её производства и затраты.

Одна из наиболее серьёзных проблем технологического прогресса состоит в необходимости обеспечивать постоянное соответствие между свойствами новых материалов, применяемых в машиностроении, и все более жесткими условиями их работы. Как правило, оказывается, что хотя бы по одному из параметров эти материалы не соответствуют предъявляемым требованиям. Чаще всего наиболее слабым элементов в системе «материал - рабочая среда», определяющим допустимые условия эксплуатации и ресурс всей системы, является поверхность материала. Из этого ясно, насколько важна задача разработки методов и технологии нанесения покрытий на поверхность материалов.

Эксперименты с применением тонкоплёночных оксидных покрытий показали, что с их помощью можно повышать износостойкость и коррозионную стойкость, управлять процессами развития пластической деформации и разрушения высокопрочных материалов. Однако широкое промышленное внедрение тонкоплёночных покрытий и отработка промышленной технологии их нанесения во многом сдерживается из-за отсутствия надёжных представлений о механизме воздействия тонкоплёночных покрытий на материал основы и методов контроля происходящего взаимодействия. В связи с этим, представляет большой интерес исследование пластифицирующего эффекта тонкоплёночных оксидных покрытий, установленного для многих конструкционных материалов.

При обсуждении результатов ряда экспериментов, было выдвинуто несколько гипотез причин наблюдения пластифицирующего эффекта. По одной из них пластифицирующий эффект тонкоплёночных покрытий можно объяснить защитным от газов влиянием слоёв ZrO_2 при термической обработке.

При помощи косвенных методов измерения, включая гравиметрический, была определена толщина одного слоя тонкоплёночного оксидного покрытия ZrO_2 , она составила 0,3-0,5 мкм, причем толщина покрытия, парадоксально, не изменялась с увеличением числа наносимых слоёв покрытий. По одной из гипотез данный феномен связан с особенностями морфологии поверхности. За последние годы появился ряд новых современных методов исследования поверхности: атомно-силовая микроскопия, конфокальная и электронная микроскопия. Однако комплексные исследования, отвечающие на вопрос, насколько сопоставимы между собой данные, получаемые этими методами, и насколько они адекватно отражают реальное состояние дел, до настоящего времени не проводились.

Цель работы - поиск причин и механизмов возникновения эффекта пластифицирования вследствие нанесения тонкопленочного оксидного покрытия.

Основные задачи исследования состоят в следующем:

1. Исследовать состояния поверхности с покрытиями с помощью атомно-силовой микроскопии, лазерной сканирующей микроскопии, электронной микроскопии;
2. Определить содержание водорода и кислорода в матричном титановом сплаве ВТ20 образцов в зависимости от количества наносимых слоёв покрытий оксида циркония;
3. Провести анализ энергетических параметров АЭ в процессе склерометрии («царапания» – скретч-тестов) поверхности для образцов с различной кратностью покрытий;
4. Измерить коэффициент трения алмазного конуса по поверхности покрытия в процессе силового царапания в зависимости от кратности числа покрытий.

Объектом исследования является эффект пластифицирования на примере титанового сплава ВТ20.

Научная новизна диссертационной работы состоит из следующих положений:

1. С помощью атомно-силовой микроскопии не всегда можно достоверно оценить морфологию поверхности: например, на поверхности титанового сплава ВТ20 с 15-кратным оксидным покрытием зонд не успевает огибать каждый отдельный остроконечный пик, а только весь их массив.
2. При помощи лазерного сканирующего микроскопа и растрового электронного микроскопа установлено, что с увеличением количества слоев ТОО, неоднородность рельефа увеличивается: на образцах с 15-кратным покрытием появляются неровности рельефа критической высоты, при которых величина адгезионных связей покрытия с подложкой снижается – происходит растрескивание покрытия при термоциклировании.
3. Одной из причин возникновения пластифицирующего эффекта тонкопленочного оксидного покрытия является то, что покрытие играет роль защитной пленки от насыщения водородом при термообработке и одновременно способствует дегазации титана.
4. Методом склерометрии было доказано, что с увеличением кратности покрытий коэффициент трения падает, причем даже собственное оксидное покрытие титана уменьшает коэффициент трения.

Научная обоснованность и достоверность результатов исследования обеспечивается следующими факторами:

1. Подготовка образцов для экспериментов, а также методики экспериментов проводились согласно соответствующим ГОСТам, ТУ;

2. Для определения морфологии поверхности применялось несколько независимых методов исследования;
3. При обработке результатов экспериментов применялись методы математической статистики.

Теоретическая, научная, практическая значимость исследования: проведенные исследования способствуют пониманию причин возникновения пластифицирующего эффекта с помощью тонкопленочных оксидных покрытий, что позволит использовать данный эффект в промышленности, например, при штамповке тонколистовых псевдо- α титановых сплавов.

Методы или методология проведения исследования:

1. Атомно-силовая микроскопия;
2. Конфокальная микроскопия;
3. Сканирующая электронная микроскопия;
4. Метод измерения шероховатости по шкалам Rz, Ra;
5. Метод определения содержания водорода и кислорода в толще образцов с помощью газоанализатора;
6. Склерометрический метод;
7. Акустическая эмиссия.
8. Методы математической статистики.

Основные результаты исследования, выносимые на защиту:

1. Высокие адгезионные свойства пленки ZrO_2 с титановой подложкой из сплава VT20 сохраняются до 10-кратного нанесения покрытия, при 15-кратном покрытии адгезионные свойства резко падают из-за растрескивания покрытия при термоциклировании.

2. Одной из причин возникновения пластифицирующего эффекта является то, что ТОП играет роль защитной пленки от насыщения водородом и одновременно катализатором его удаления при термообработке (термоциклировании в среде защитного газа – аргона).

Личный вклад автора в исследование: подготовка образцов для экспериментов, участие во всех проведенных экспериментах, обработка результатов, их представление и обсуждение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов по результатам работы и списка литературы (24 наименования). Основная часть работы содержит 97 страниц, 66 рисунков, 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, формулируются цель и задачи исследования.

Первая глава посвящена анализу состояния проблемы исследования. В 1 главе освещены следующие вопросы:

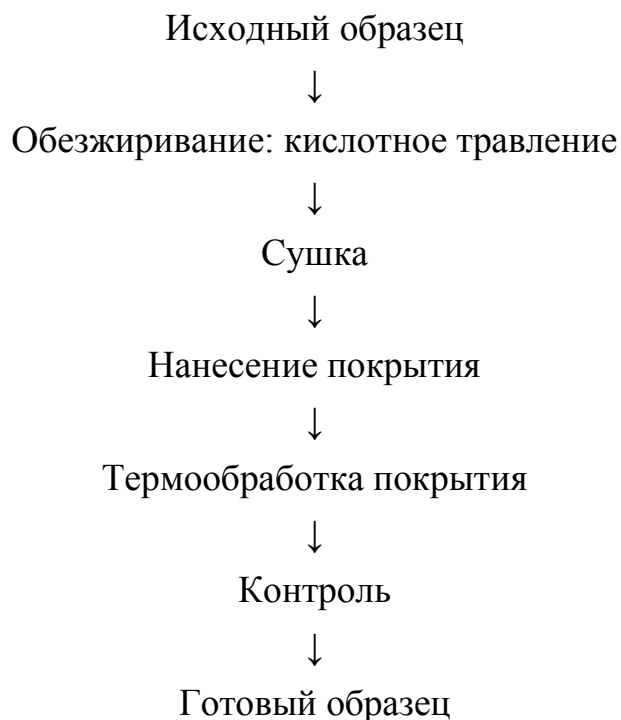
- 1) Титан и титановые сплавы;
- 2) Классификация титановых сплавов;
- 3) Достоинства и недостатки титановых сплавов;
- 4) Водородная хрупкость титановых сплавов;

- 5) Один из способов решения проблемы водородной хрупкости - водородное пластифицирование;
- 6) Изотермическая штамповка лопаток из сплава VT20;
- 7) Покрытия и их классификация;
- 8) Методы нанесения металлических покрытий;
- 9) Тонкоплёночные оксидные аморфные покрытия (ТОАП)

На основании проведенного анализа работ сформулированы задачи исследований, направленные на решение проблемы – поиска причин и механизмов возникновения пластифицирующего эффекта после нанесения тонкопленочного оксидного покрытия.

Во второй главе подробно описаны:

- 1) образцы, используемые для различных видов испытаний – титановый сплав VT20 с различной кратностью покрытий.
- 2) Процесс нанесения тонкопленочных оксидных покрытий:



3) Для исследований с помощью различных видов микроскопии были подготовлены специальные образцы: 20x5x1,5 мм. Для газового анализатора содержания водорода и кислорода были подготовлены образцы размером 20x5x1,5 мм. Все образцы предварительно обрабатывались от загрязнений с помощью этилового спирта. Для скретч-тестов использовались стандартные образцы на одноосное растяжение.

4) Методы исследований – метод атомно-силовой микроскопии, метод конфокальной микроскопии, метод электронной микроскопии, метод измерения содержания водорода и кислорода, метод склерометрии, метод акустической эмиссии.

В третьей главе описываются результаты исследований, выявленные закономерности:

1. Результаты исследования морфологии поверхности образцов с тонкопленочными оксидными покрытиями различной кратности с помощью атомно-силовой микроскопии (рисунок 1).

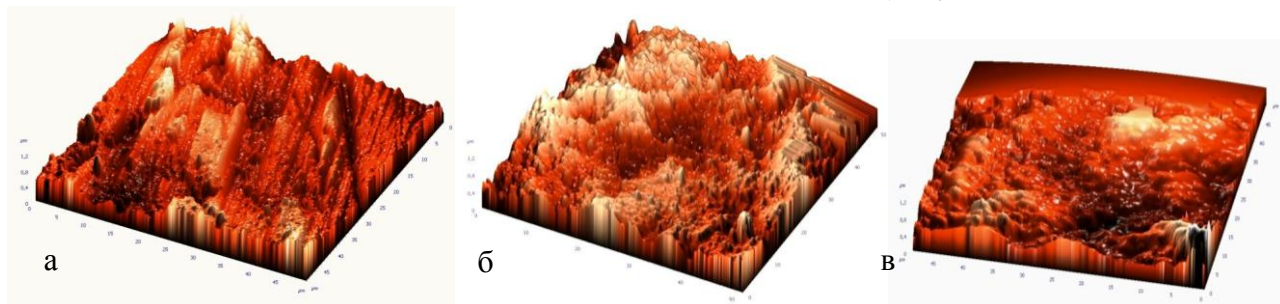


Рисунок 1 - Трехмерные изображения поверхности образцов титанового сплава BT20 без покрытия (а), с 3-кратным тонкопленочным покрытием (б), с 15-кратным тонкопленочным покрытием (в)

На основании полученных данных был сделан вывод, что увеличение количества слоев ТОП приводит не к увеличению общей толщины покрытия, а к сглаживанию и повышению однородности поверхности.

2. Результаты исследования морфологии поверхности образцов с тонкопленочными оксидными покрытиями различной кратности с помощью конфокальной микроскопии (рисунок 2).

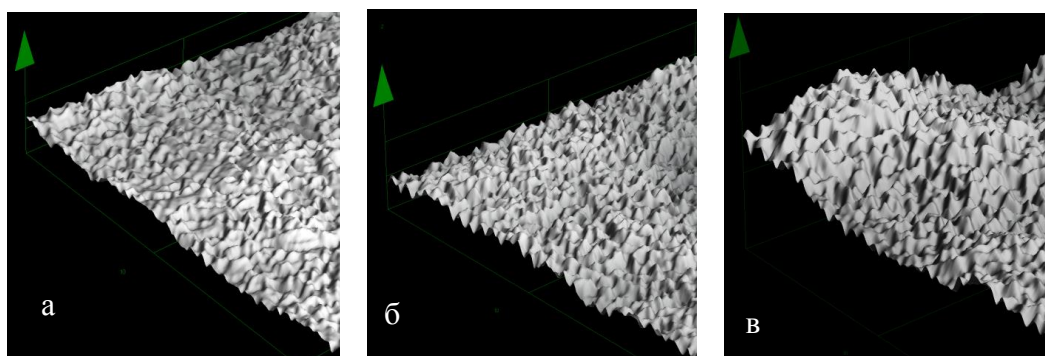


Рисунок 2 - Трехмерные изображения поверхности образцов титанового сплава BT20 без покрытия (а), с 3-кратным тонкопленочным покрытием (б), с 15-кратным тонкопленочным покрытием (в)

На основании полученных данных был сделан вывод, что с увеличением кратности покрытий, неоднородность рельефа возрастает.

Результаты АСМ и СЗМ оказались противоположными друг другу. В связи с этим было проведено измерение шероховатости поверхности образцов.

3. Результаты измерения шероховатости по шкалам Rz и Ra (рисунок 3).

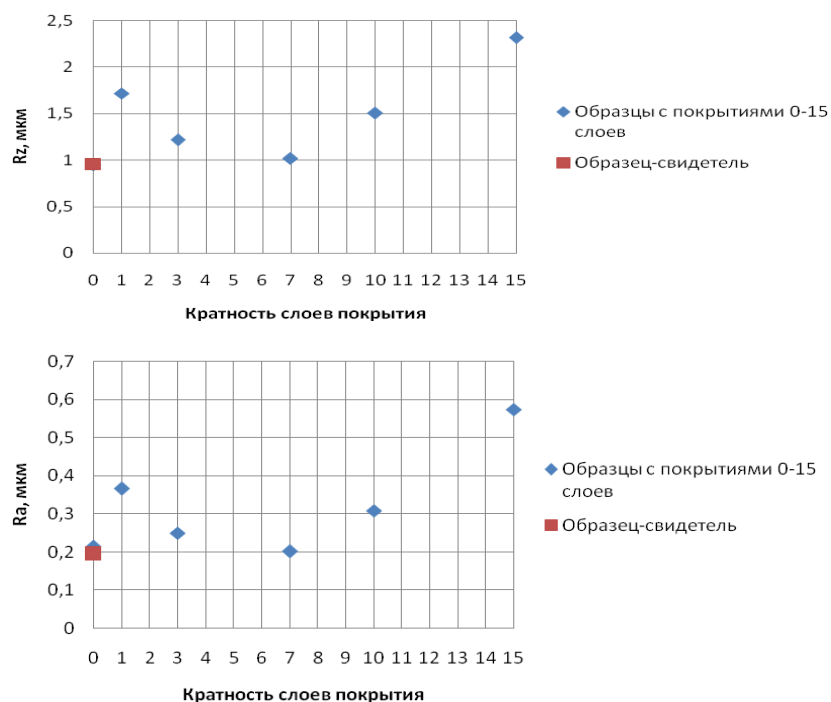


Рисунок 3 - Зависимости шероховатости образцов по шкалам Rz, Ra от кратности слоев покрытий.

Результаты эксперимента подтвердили, что с увеличением кратности наносимых покрытий неоднородность рельефа поверхности образцов увеличивается.

4. Результаты измерения площади рельефа поверхности образцов ВТ20 с различной кратность тонкопленочных оксидных покрытий (рисунок 4).

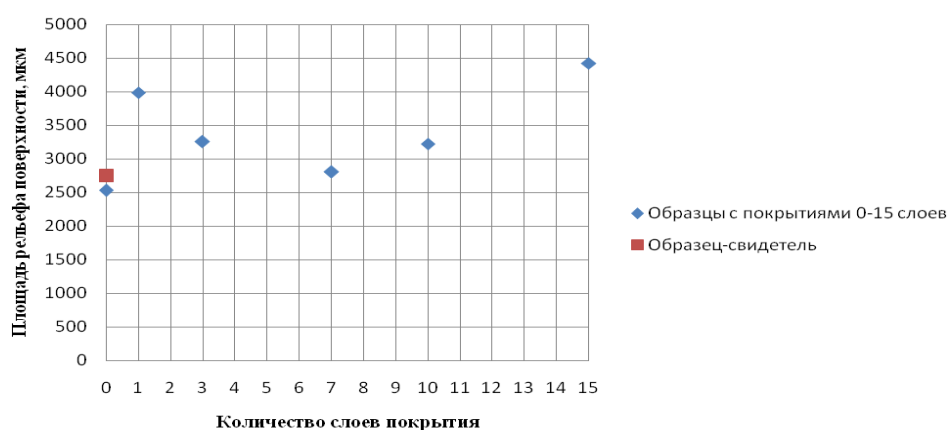


Рисунок 4 - Зависимость площади рельефа поверхности от кратности наносимых покрытий

С нанесением покрытия площадь рельефа поверхности образца резко увеличилась, но с последующим нанесением слоев покрытий начала плавно убывать до 7-кратного покрытия. С нанесением 10-кратного покрытия, площадь рельефа поверхности возрастает и при 15-кратном нанесении ТОП имеет самый высокий показатель.

5. Результаты исследования морфологии поверхности образцов с тонкопленочными оксидными покрытиями различной кратности с помощью электронной микроскопии (рисунок 5).

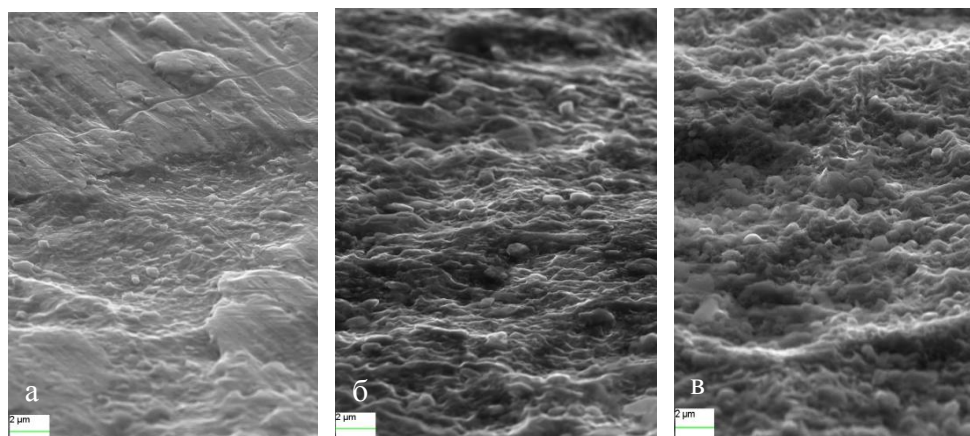


Рисунок 5 - Изображения рельефов поверхности образцов титанового сплава BT20 без покрытия (а), с 3-кратным тонкопленочным покрытием (б), с 15-кратным тонкопленочным покрытием (в)

По результатам электронной микроскопии подтвердилось, что, с увеличением кратности покрытий, поверхность становится более неоднородной, «черепичной».

Проведено сравнение результатов используемых методов микроскопии.

Метод / Образец	Атомно-силовая микроскопия	Конфокальная микроскопия	Электронная микроскопия
Образец BT20 с 3-кратным покрытием оксида циркония			
Образец BT20 с 15-кратным покрытием оксида циркония			

6. Результаты исследований содержания водорода и кислорода в толще образцов с различной кратностью тонкопленочных оксидных покрытий.

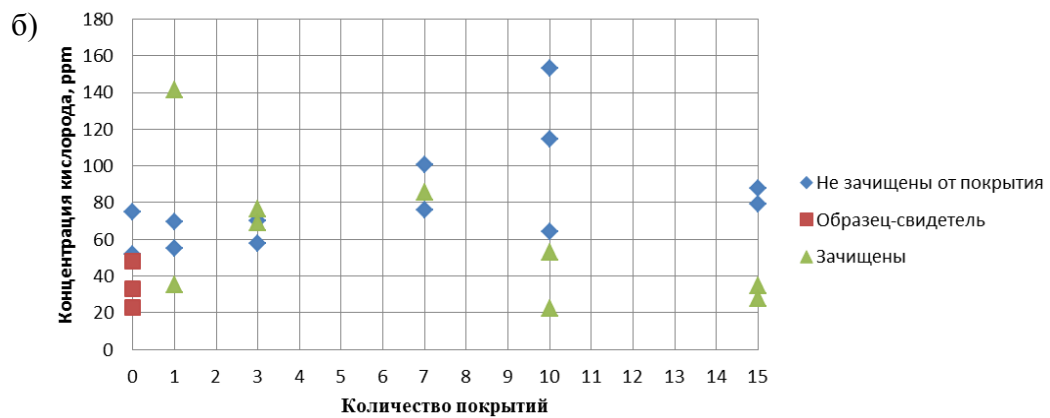
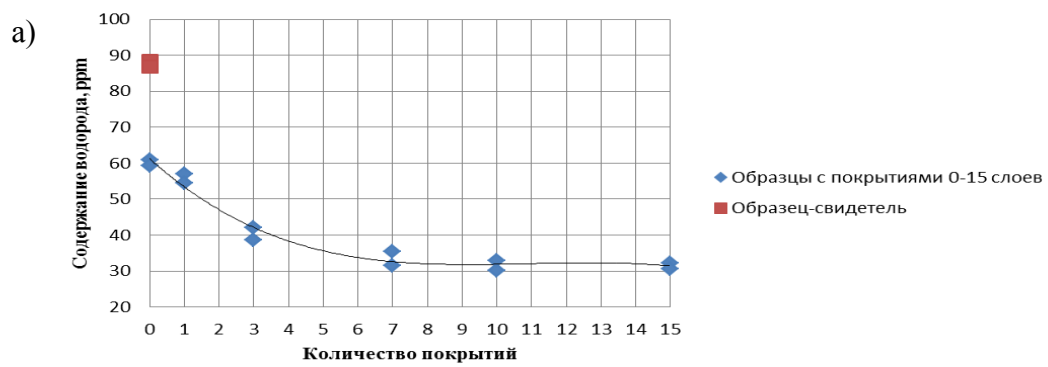
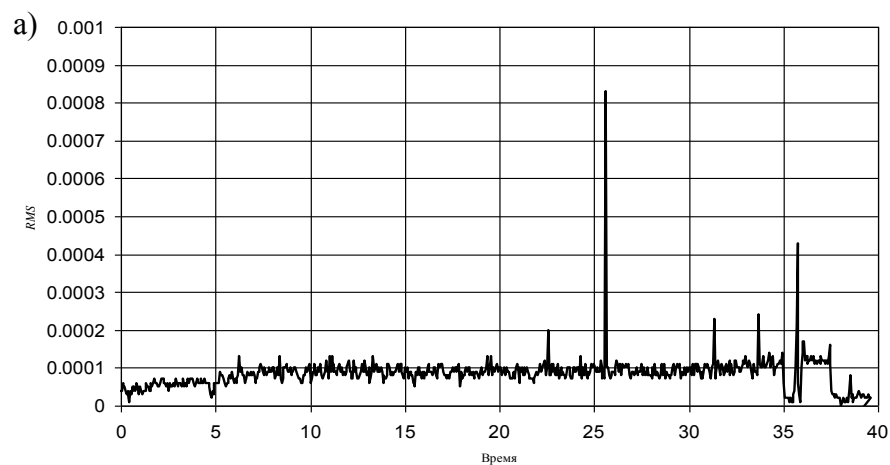


Рисунок 6 - Зависимости содержания водорода (а) и кислорода (б) от кратности слоев покрытий

С увеличением кратности числа покрытий содержание водорода в образце уменьшается. Зависимость содержания кислорода в образцах титана VT20 после нанесения тонкопленочных оксидных покрытий выявить не удалось.

7. Результаты исследования энергетических параметров акустической эмиссии при проведении скретч-теста.



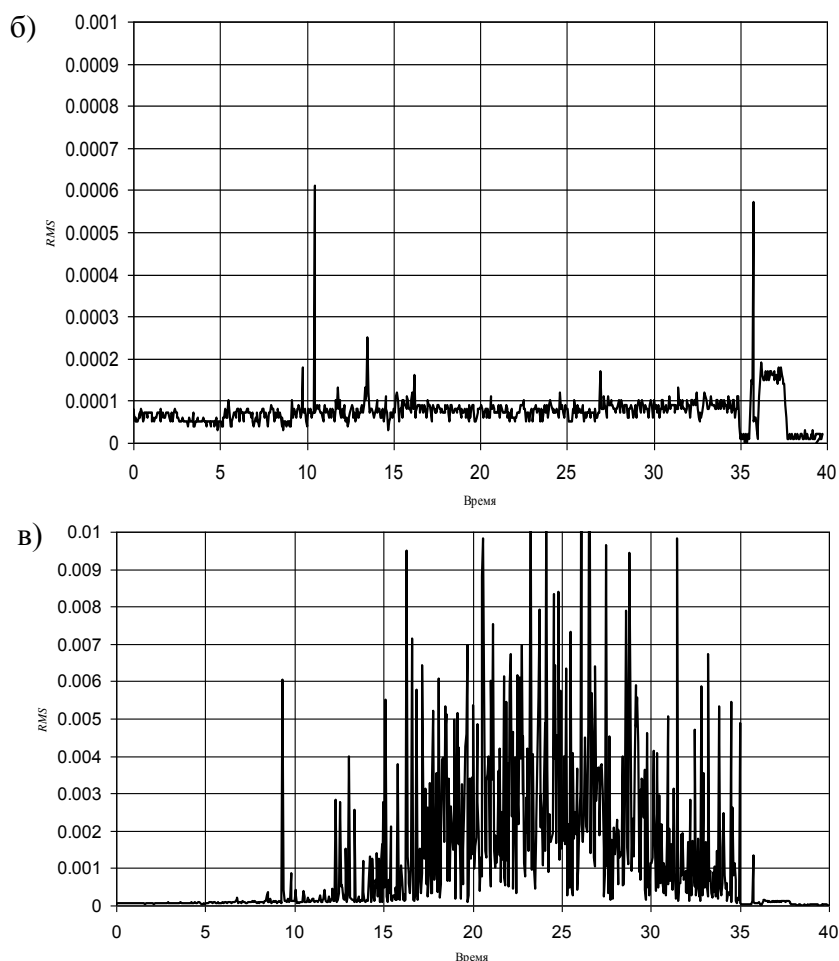


Рисунок 7 - Зависимости энергетического параметра акустической эмиссии RMS от времени: а – образца в состоянии поставки; б – образца с 3-кратным покрытием ZrO_2 ; в – образца с 15-кратным покрытием ZrO_2

Далее полученные значения энергетического параметра акустической эмиссии сопоставлялись с царапинами, сканированными с помощью лазерного конфокального микроскопа (рисунок 8).

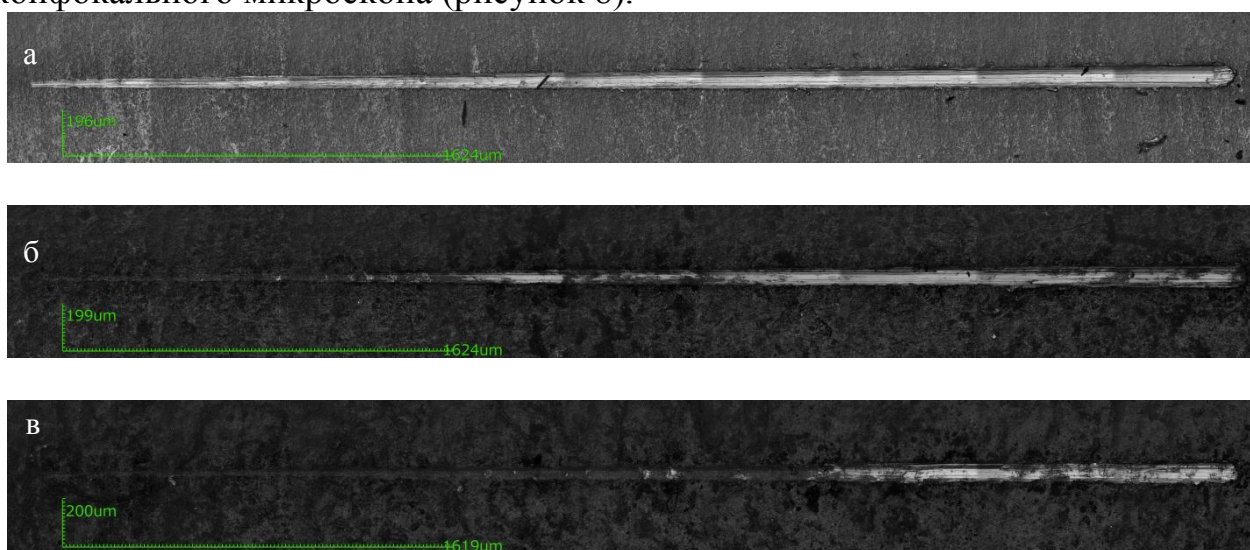


Рисунок 8 - Изображение царапин, выполненное на лазерном сканирующем микроскопе (x 400): а – образец в состоянии поставки; б – образец с 3-кратным покрытием; в – образец с 15-кратным покрытием

Максимальное количество сигналов акустической эмиссии наблюдалось при 15-кратном покрытии в связи с появлением трещин.

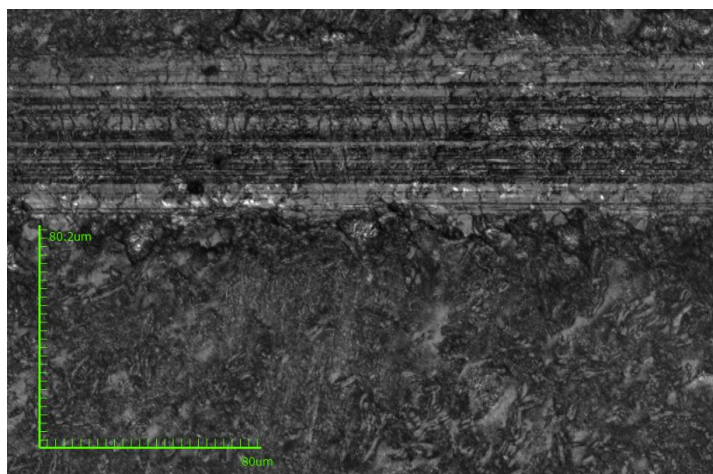


Рисунок 9 - Позиция срыва пленки на образце с 15-кратным покрытием

8. Результаты измерения коэффициента трения, нагружения в момент задира покрытия, позиции задира покрытия.

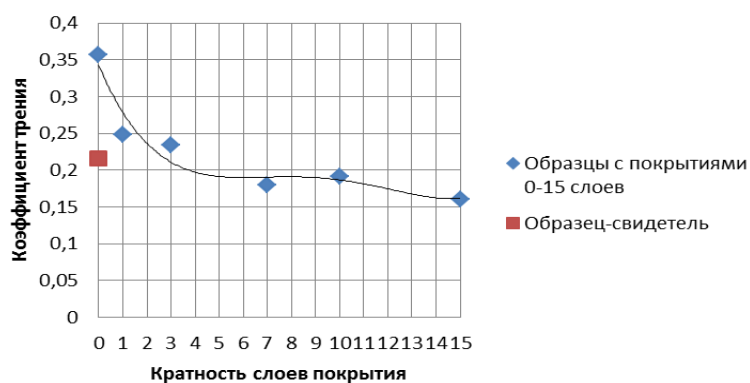


Рисунок 10 – Зависимость коэффициента трения от кратности ТОП

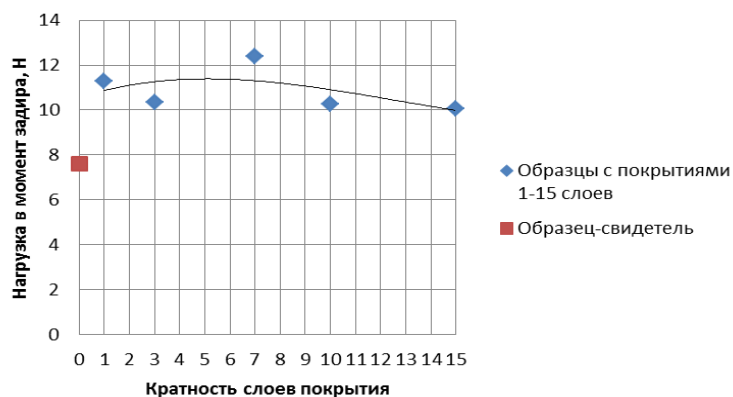


Рисунок 11 – Зависимость нагрузки в момент задира от кратности ТОП

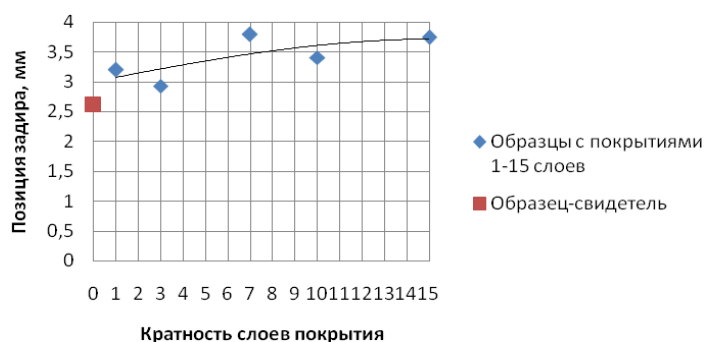


Рисунок 12 – Зависимость длины царапины без задира от кратности ТОП

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. С помощью атомно-силовой микроскопии не всегда можно достоверно оценить морфологию поверхности: например, на поверхности титанового сплава VT20 с 15-кратным оксидным покрытием зонд не успевает огибать каждый отдельный остроконечный пик, а только весь их массив.

2. При помощи лазерного сканирующего микроскопа и растрового электронного микроскопа установлено, что с увеличением количества слоев ТОП, неоднородность рельефа увеличивается: на образцах с 15-кратным покрытием появляются неровности рельефа критической высоты, при которых величина адгезионных связей покрытия с подложкой снижается вследствие растрескивания покрытия при термоциклировании.

3. Количество регистрируемых при индентировании энергетических параметров RMS акустической эмиссии совершает резкий скачок при 15-кратном покрытии, что коррелирует с результатами электронной микроскопии – покрытие начинает растрескиваться, имеет более слабую адгезию с подложкой.

4. Одной из причин возникновения пластифицирующего эффекта является то, что ТОП играет роль защитной пленки от насыщения водородом и одновременно способствует выводу его из основного металла при термообработке (термоциклировании в среде защитного газа – аргона): с увеличением кратности покрытия содержание водорода в образце падает, а в образце-свидетеле, покрытого собственной оксидной пленкой, концентрация водорода совершает резкий скачок вверх.

5. Методом склерометрии было доказано, что с увеличением кратности покрытий коэффициент трения падает, причем даже собственное оксидное покрытие титана уменьшает коэффициент трения, но имеет значительно хуже адгезию, вследствие чего быстро исчезает (нагрузка в момент задира ТОП выше, чем нагрузка собственного оксидного покрытия титана).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Мерсон Д.Л. Исследование морфологии поверхности тонкопленочных оксидных покрытий/ Д.Л. Мерсон, О.М. Боброва, М.А. Вагапов, М.Н. Тюрков// «Физическое материаловедение»:V Международная школа с элементами научной школы для молодежи; «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений»: VI Всероссийская молодежная научная конференция (Тольятти, 26 сентября-1 октября 2011 года): сб. материалов/ отв. ред. А.А. Викарчук, Д.Л. Мерсон. – Тольятти: ТГУ, 2011.-252 с.
2. Мерсон Д.Л. Исследование толщины тонкопленочных оксидных покрытий/ Д.Л. Мерсон, М.А. Вагапов, О.М. Боброва// Материалы 50 Международного симпозиума «Актуальные проблемы прочности» - Витебск – 2010. Ч.1. – 80-82 с.