

На правах рукописи



Филатов Максим Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ ОРГАНИЗАЦИИ
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ZrO_2 НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж - 2019

Работа выполнена в ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный технический университет» (ВГТУ)

Научный руководитель:	Стогней Олег Владимирович , доктор физико-математических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Головин Юрий Иванович доктор физико-математических наук, профессор Тамбовского государственного технического университета, директор НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ имени Г.Р. Державина
	Кустов Александр Игоревич доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры технологических и естественнонаучных дисциплин Воронежского государственного педагогического университета
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет».

Защита состоится «8» октября в 14 часов в конференц-зале на заседании диссертационного совета Д 212.037.06, созданного на базе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», по адресу: 394026, г. Воронеж, Московский просп., 14.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» и на сайте [www.http://cchgeu.ru](http://cchgeu.ru).

Автореферат разослан «15» августа 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Стогней О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Известно, что уменьшение среднего размера зерна поликристаллического материала до величин порядка десяти нанометров приводит, как правило, к существенным изменениям его физических свойств. Поэтому исследование влияния наноразмерной субструктуры на характеристики материалов, широко используемых в настоящее время, это не только возможность расширения области применения таких материалов, но и путь улучшения их физических свойств. В данном контексте большой интерес для исследований представляет диоксид циркония, который по совокупности физических характеристик является уникальным материалом, что предопределяет широкий спектр его применения, начиная от медицинской сферы и заканчивая авиационным двигателестроением, в котором диоксид циркония применяется в качестве термобарьерных покрытий на лопатках турбин, работающих при высоких температурах, в окислительной среде и при циклических термонагрузках. Требования, предъявляемые к мощности и ресурсу двигателей нового поколения, создают необходимость расширения диапазона рабочих характеристик таких покрытий, в частности, увеличения твердости, снижения теплопроводности, повышения адгезионной прочности и т. п. Исследования диоксида циркония в этом направлении проводятся, однако изучению влияния субструктуры на свойства покрытий из диоксида циркония уделено мало внимания. Это обусловлено объективной причиной - покрытия, получаемые традиционными методами вакуумного напыления, как правило, имеют крупнозернистую, равновесную структуру.

В данной работе рассмотрены физические закономерности формирования разных типов структурно-морфологической организации покрытий на основе диоксида циркония. Представлены результаты исследования влияния субструктуры покрытий на термическую стабильность, механические свойства и теплопроводность как наноструктурированных покрытий ZrO_2 , так и нанокompозитных, а также впервые синтезированных, концентрационно-градиентных покрытий на основе стабилизированного ZrO_2 и Ni, полученных с помощью вакуумных ионно-плазменных технологий. Следует подчеркнуть, что актуальность исследования градиентных покрытий обусловлена возможностью создания функциональных слоев с изменяющейся концентрацией элементов в направлении нормали к подложке, что позволяет снижать механические напряжения на границе покрытие-подложка и, соответственно, улучшать адгезию керамических материалов к металлическим конструкционным деталям. Кроме этого, градиентные покрытия могут выступать в роли индивидуальных функциональных структур с изменяющимися по толщине свойствами.

Степень проработанности темы

Поликристаллический диоксид циркония является хорошо изученным материалом. Большинство опубликованных работ посвящено исследованию структуры диоксида, изучению его теплопроводности, циклической жаростойкости и термостойкости, а также анализу механических свойств. Большое внимание уделено эффекту трансформационного упрочнения, наблюдаемому в диоксиде циркония, а также проблеме стабилизации высокотемпературной тетрагональной модификации диоксида, которая обуславливает проявление этого эффекта. Показано, что наиболее оптимальным способом стабилизации тетрагональной фазы является добавление примеси иттрия, поэтому в большинстве работ исследуется диоксид циркония, стабилизированный иттрием (так называемый стабилизированный диоксид циркония-YSZ). Актуальной задачей является снижение теплопроводности YSZ. Общеизвестным методом решения этой проблемы является добавление редкоземельных элементов в диоксид, что приводит к дополнительному рассеянию тепловых фононов. Вместе с тем, мало работ, посвященных исследованию наноструктурированного диоксида циркония. Крайне слабо изучено влияние наноразмерной субструктуры как на теплопроводность, так и на механические свойства диоксидных покрытий. Не решенным остается вопрос улучшения адгезии диоксидного покрытия к металлической основе. Наноконкомпозиты типа металл-диэлектрик на основе ZrO_2 известны, однако исследования наноконкомпозитных покрытий металл - диоксид циркония с точки зрения использования их в качестве термобарьерных или защитных покрытий практически отсутствуют. Что же касается концентрационно-градиентных структур, в которых концентрация элементов меняется в направлении перпендикулярном плоскости покрытия, то данных о таких материалах чрезвычайно мало. Представляемая работа призвана восполнить существующие пробелы в области наноструктурированных покрытий на основе стабилизированного диоксида циркония.

Цель работы

Установить зависимость механических свойств, термической устойчивости и теплопроводности покрытий на основе диоксида циркония от их структурно-морфологической организации.

Задачи

- установить закономерности влияния условий получения гомогенных (ZrO_2) и композитных (Ni-Zr-O) покрытий, формируемых ионно-плазменными методами, на субструктуру и фазовый состав;

- установить зависимость механических свойств, термической устойчивости, а также структурно-морфологических особенностей композитных покрытий на основе диоксида циркония от их фазового состава;
- определить влияние структурно-морфологической организации гомогенных (ZrO_2) и композитных ($Ni-Zr-O$) покрытий на теплопроводность;
- определить влияние переходного, композитно-градиентного слоя ($Ni-Zr-O$) на механические свойства и теплопроводность диоксидного покрытия, нанесённого на никелевую подложку.

Научная новизна

Реализация механизма взаимоограничивающего роста фаз при формировании нанокompозитной структуры в покрытиях $Ni-ZrO_2$ и $NiO-ZrO_2$, получаемых методом реактивного ВЧ-магнетронного напыления, предотвращает рост столбчатой морфологии, образующейся в случае напылении чистого диоксида циркония.

Рассеяние тепловых фононов на межфазных границах в нанокompозитах (NiO)-(ZrO_2) более эффективно, чем рассеяние на межзёрённых границах в нанокристаллических покрытиях (ZrO_2). Результатом этого является снижение теплопроводности композитов более чем на порядок по сравнению с теплопроводностью диоксида циркония.

Формирование переходного слоя, находящегося между металлической подложкой (Ni) и диоксидным покрытием (ZrO_2) и представляющего собой градиентный композит с наноразмерными фазовыми включениями NiO и ZrO_2 , приводит к возрастанию химической и механической адгезии, следствием чего является увеличение прочности сцепления покрытия с основанием.

Теоретическая и практическая значимость

Предложен подход, позволяющий снижать теплопроводность оксидных покрытий за счет формирования в них гетерогенной композитной структуры, в которой эффективное рассеяние тепловых фононов осуществляется на межфазных границах. Экспериментально показано, что теплопроводность покрытия из нанокompозитного материала (NiO)-(ZrO_2) на порядок меньше теплопроводности напылённого нанокристаллического покрытия из диоксида циркония и на два порядка ниже теплопроводности блочной керамики.

Разработана методика нанесения концентрационно-градиентных нанокompозитных покрытий $Ni-Zr-O$, заключающаяся в одновременном реактивном распылении двух металлических мишеней с согласованным изменением мощности распыляющих магнетронов. В таких покрытиях реализовано изменение

соотношения фаз композита, обеспечивающее плавный переход от одной фазы к другой в направлении нормали к плоскости покрытия.

Предложен технологический подход, позволяющий увеличить адгезионную прочность стабилизированного ZrO_2 к никелевой поверхности, заключающийся в формировании концентрационно-градиентного переходного слоя Ni-Zr-O на границе поверхность-покрытие.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту

1. Зависимость среднего размера зерна, микротвердости и объёмного соотношения фаз наноструктурированного диоксида циркония, получаемого методом реактивного ВЧ-магнетронного напыления, от парциального давления реактивного газа и типа распыляемой мишени (керамической или металлической).

2. Подавление столбчатой морфологии и формирование композитной наногранулированной структуры оксид-оксид ($NiO-ZrO_2$), характеризующейся высокой термической стабильностью в воздушной среде и высокими величинами микротвердости по сравнению со стабилизированным диоксидом циркония, формируемого в процессе ионно-плазменного напыления.

3. Уменьшение теплопроводности керамического покрытия на основе стабилизированного диоксида циркония более чем на порядок величины при формировании в нем наноразмерной субструктуры.

4. Увеличение адгезионной прочности покрытия из диоксида циркония к металлической (никелевой) поверхности за счет формирования концентрационно-градиентного переходного слоя Ni-Zr-O.

Апробация работы

Основные положения и научные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 5-я Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2013», Звенигород, 2013 г.; 5-я Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, октябрь, 2014 г.; Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, ноябрь, 2016 г.; 24-th All Russian conference with international participation «Vacuum technique and technology – 2017 г.», St. Petersburg, June, 2017 г.; 57-я Отчетная научно-техническая конференция: Секции «Физика твердого тела», «Физика и техника низких температур», Воронеж апрель, 2018 г.; Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, сентябрь, 2018 г.; 22-е Всероссийское совещание по неорганическим и органическим покрытиям, Санкт-Петербург, 2014 г.; 23-я Международная научная кон-

ференция, посвященная 100-летию со дня рождения В. С. Постникова, Воронеж, 2015 г.; 6-я международная конференция с элементами научной школы для молодежи, Москва, 2016 г.; Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, 2016 г.; Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, Санкт-Петербург, 2016 г.; Открытый региональный семинар «Перспективные методы создания новых функциональных материалов», Воронеж, 2017 г.; 5-я международная молодежная научная конференция «Физика, Техника, Инновации, Екатеринбург, 2017 г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 25 печатных работ, включая 4 статьи, опубликованные в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, одну статью, индексированную в системе Scopus, и три патента РФ.

Все экспериментальные и теоретические результаты работы получены аспирантом лично.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 124 наименований. Работа изложена на 133 страницах, содержит 70 рисунков и 1 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности работы, показана степень проработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные результаты и положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации результатов работы, публикациях, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

В первой главе сделан обзор литературы, касающейся темы диссертации. Приведены примеры функциональных наноструктурированных защитных покрытий, методы получения и их особенности с точки зрения механических и термомеханических свойств. Дан краткий обзор развития термобарьерных покрытий (ТБП). Представлены основные преимущества и недостатки современных ТБП на основе различных оксидов, а также изложены основные требования к термобарьерным покрытиям. Показано, что наиболее перспективными материалами для создания новых ТБП являются оксиды различных металлов, так как они являются термодинамически стабильными соединениями и, как правило, обладают устойчивостью в окислительной атмосфере вплоть до тем-

пературы плавления. Подробно рассмотрены особенности структуры и механизма стабилизации высокотемпературных метастабильных фаз керамики ZrO_2 . Показано, что наиболее эффективным механизмом стабилизации тетрагональной или кубической модификации диоксида циркония является легирование стабилизирующими примесями (например, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}). Рассмотрены структурный размерный эффект и его влияние на механические и тепловые свойства материалов. Представлены результаты исследований механических и тепловых свойств многокомпонентных покрытий на основе Cr, N, Al, Ni и Ti с плавным изменением состава по толщине.

Во второй главе приведено описание методов получения и исследования покрытий. В работе изучено три типа покрытий: гомогенные керамические покрытия ZrO_2 , композитные покрытия Ni-ZrO₂ и NiO-ZrO₂, а также градиентные покрытия Ni-Zr-O, представляющие собой композитные материалы с изменяющимся по толщине соотношением оксидных фаз (оксида никеля и оксида циркония). Гомогенные покрытия ZrO_2 были получены с помощью двух методов: ионно-лучевого (ИЛ) и высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления керамической мишени ZrO_2 -7% Y_2O_5 в атмосфере аргона. Помимо этого, покрытия из ZrO_2 были получены с помощью ВЧ магнетронного распыления металлических мишеней Zr-Y в реактивной среде ($\text{Ar}+\text{O}_2$). Содержание иттрия в металлических мишенях варьировалась от 7 до 16 ат. %. Композитные покрытия Ni-ZrO₂ и NiO-ZrO₂ (концентрация никеля варьировалась от 5 ат. % до 80 ат. %) также были получены с помощью двух методик: ионно-лучевого и ВЧ-магнетронного распыления. Градиентные покрытия Ni-Zr-O получены с помощью одновременного ВЧ-магнетронного распыления двух металлических мишеней Ni и $\text{Zr}_{84}\text{Y}_{16}$. Изменение состава по толщине покрытий достигалось за счет плавного взаимобратного изменения мощности магнетронов, распыляющих разные мишени. Толщина исследуемых покрытий лежит в диапазоне от нескольких сотен нанометров до 50 мкм.

Абсолютное содержание элементов в исследуемых объектах определялось методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (JXA-840). Структура и фазовый состав образцов определялись методом рентгеновской дифрактометрии (Bruker D2Phaser). Морфологические особенности покрытий были исследованы с помощью растровой электронной микроскопии (Jeol JSM 6610A) и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (FEI Titan TEM).

Исследование механических свойств проводилось с помощью микротвердомера PMT-3М с алмазным индентором Кнупа и системы наноиндентирования Nano Hardness Tester фирмы CSM Instruments. Исследование адгезии пленок к металлическим подложкам (Ni) проводилось на разрывной машине согласно ГОСТ Р 52641-2006 «Стандартный метод испытаний для проверки на сдвиг керамических и металлических покрытий». Тепловые свойства покрытий

(температуропроводность, теплопроводность, контактное тепловое сопротивление) исследовались методом лазерной вспышки (Laser Flash Analysis), реализованном в комплексе LFA 467.

В третьей главе приведены результаты исследования структуры, механических свойств и термической стойкости стабилизированных покрытий ZrO_2 . При распылении керамической мишени ИЛ методом, обеспечивающим сохранение низкой температуры подложки, формируется аморфный диоксид циркония. При нагреве подложки до 450 °С или использовании ВЧ-магнетронного распыления керамических мишеней в чистом аргоне формируется кубическая (то есть высокотемпературная) модификация диоксида, что подтверждается как рентгенодифракционным анализом, так и данными ПЭМ (рис. 1). В случае тонкой пленки диоксид представляет собой совокупность наноразмерных включений кубической фазы (см. рис.1). При увеличении толщины покрытия до 5 мкм и более происходит формирование текстуры в направлении, перпендикулярном плоскости (200) и (400), что характерно для кристаллических диоксидных покрытий. Очевидно, что рост толстых конденсатов ZrO_2 происходит в соответствии с моделью структурных зон, согласно которой в определенных неравновесных условиях может происходить формирование столбчатой структуры. Наличие столбчатой структуры в покрытиях подтверждается данными растровой электронной микроскопии (РЭМ), рис. 2. Текстура в напыленных покрытиях ZrO_2 сохраняется вплоть до толщин ~ 50 мкм.

При распылении керамической мишени в чистом аргоне происходит её обеднение кислородом, что, соответственно, приводит к обеднению кислородом напыляемого покрытия. Добавление небольшого количества кислорода в камеру ($P_{O_2} \geq 0.023$ Па) приводит как к восстановлению стехиометрии керамической мишени, так и к формированию стехиометричной тетрагональной модификации (t) покрытия ZrO_2 вместо кубической (рис. 3). Увеличение P_{O_2} при-

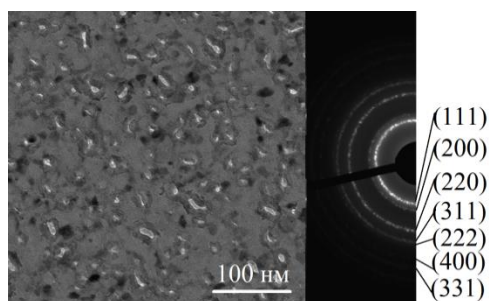


Рис. 1. Данные ПЭМ и микродифракция тонкой пленки ZrO_2 (толщина 7-10 нм)

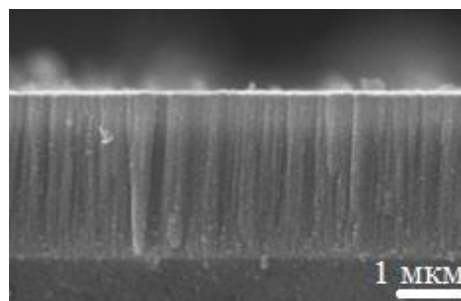


Рис. 2. Данные РЭМ поперечного скола покрытия ZrO_2

водит к тому, что помимо t модификации диоксида в пленках начинает фиксироваться стабильная моноклинная фаза (m). С дальнейшим ростом давления

кислорода (от 0.035 Па до 0.065 Па) происходит уменьшение объемной доли высокотемпературной *t*-фазы ZrO_2 и увеличение содержания стабильной низкотемпературной *m*-фазы (рис. 3). По всей видимости, изменение фазового состава связано с тем, что избыточный кислород, заполняя вакансии в «кислородной подрешётке» диоксида, блокирует действие механизма, стабилизирующего тетрагональную *t*-фазу (вакансии создаются за счет введения атомов иттрия в диоксид). Одновременно с этим происходит уменьшение среднего размера зерен обеих фаз, что обусловлено понижением гомологической температуры подложки.

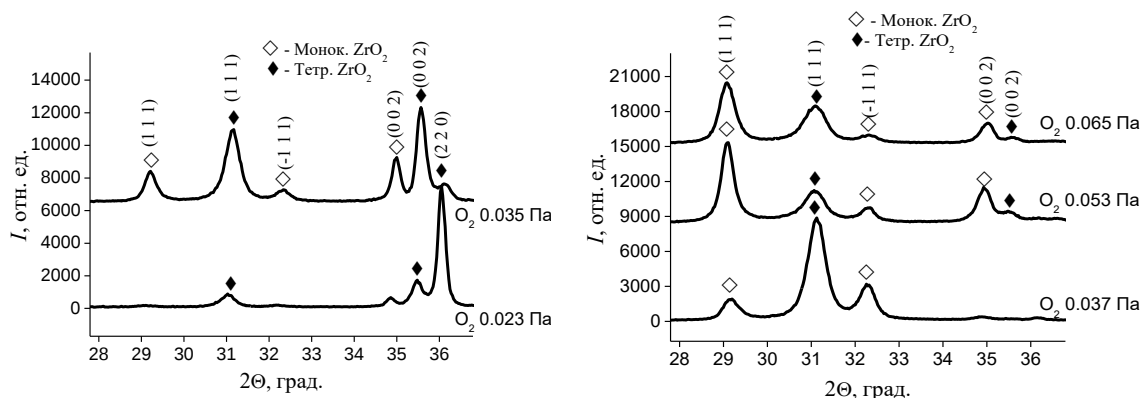


Рис. 3. Влияние давления реактивного газа (O_2) на структуру пленок ZrO_2 , полученных с помощью ВЧ-магнетронного распыления керамической мишени (ZrO_2 -7% Y_2O_3)

Изменение соотношения между *t*- и *m*- фазами в диоксиде циркония значительно влияет на микротвердость (H_k) покрытия (рис. 4). Механизм такого влияния связан, по всей видимости, с проявлением закона Холла-Петча. Увеличение объемной доли *m*-фазы сопровождается уменьшением размеров кристаллов, что и является причиной роста H_k (рис. 4, б).

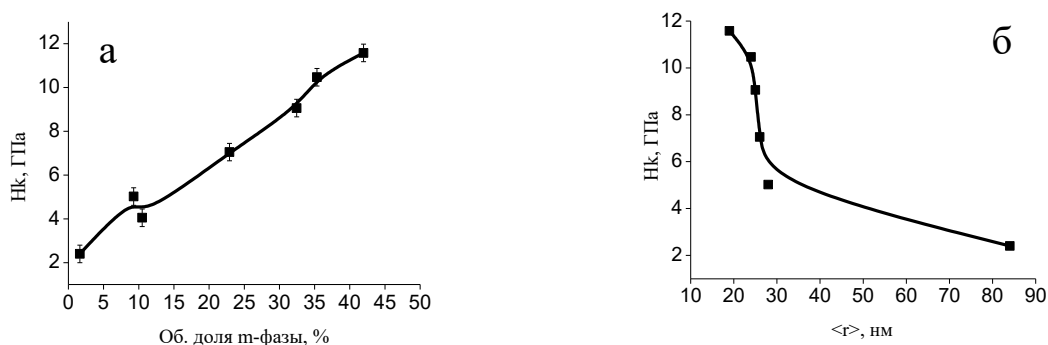


Рис. 4. Значения микротвердости (H_k) пленок ZrO_2 в зависимости от объемной доли моноклинной фазы (а) и среднего размера зерна (б)

В том случае, когда для формирования диоксидного покрытия использовалось реактивное распыление металлической мишени, закономерности влия-

ния парциального давления кислорода на свойства покрытий имеют иной характер. Установлено, что при распылении металлической мишени с высоким содержанием иттрия ($Zr_{83}Y_{16}$) в реактивном режиме (в среде $Ag + O_2$) влияние давления кислорода на структуру пленок отсутствует. Во всем (возможном для образования оксида) диапазоне давлений происходит формирование стабилизированного кубического ZrO_2 . Уменьшение количества стабилизирующей примеси иттрия до 7 ат. % приводит к образованию тетрагональной фазы ZrO_2 .

Таким образом, при относительно низкой концентрации иттрия в пленках (~ 7 ат. %) на фазообразование существенно влияют условия напыления (в частности, парциальное давление кислорода). При увеличении концентрации примеси иттрия до 12 – 16 ат. % изменение давления кислорода не приводит к изменениям структуры. Однако, несмотря на отсутствие влияния значений P_{O_2} на структуру диоксида циркония в случае высокой концентрации иттрия величина микротвердости покрытий, полученных в режиме реактивного распыления металлической мишени $Zr_{83}Y_{16}$, зависит от давления реактивного газа (рис. 5). Как и в предыдущем случае (рис. 4), главную роль в изменении значений H_k по всей видимости, играет размер кристаллитов (рис. 5 б). В данном случае при увеличении давления O_2 размеры кристаллитов увеличиваются из-за снижения плотности конденсирующегося атомного потока.

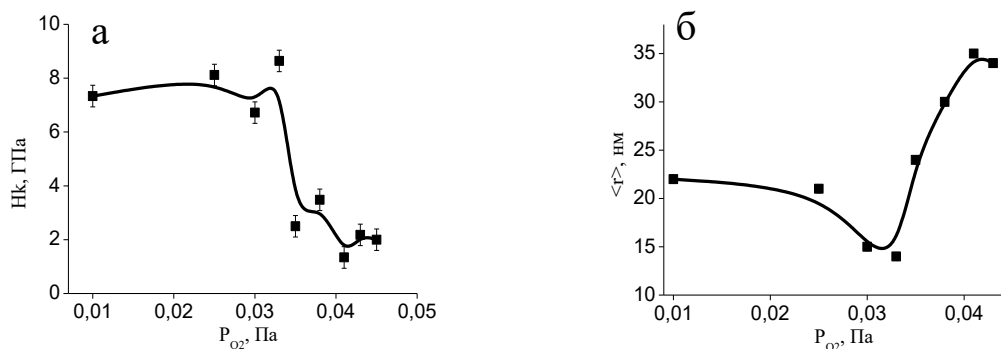


Рис. 5. Зависимость микротвердости H_k (а) и среднего размера кристаллитов (б) стабилизированных пленок ZrO_2 , полученных ВЧ-магнетронным распылением металлической мишени $Zr_{83}Y_{16}$

Изменение структуры диоксида циркония при отжигах в воздушной среде зависит от исходного фазового состояния. Покрытия ZrO_2 , полученные при распылении керамической мишени, содержали две фазы: низкотемпературную (m) и высокотемпературную (t). Последовательные отжижки данной пленки до температуры 1100 °С приводят к постепенному снижению объемной доли моноклинной фазы вплоть до полного ее исчезновения.

Вместе с этим, из-за увеличения размера кристаллических зерен, наблюдается постепенное снижение значений микротвердости (до ~ 4 ГПа после отжига при 900 °С). Полное замещение моноклинной фазы тетрагональной мо-

дификацией ZrO_2 при температурах выше $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к росту значений H_k .

В структуре пленки, полученной распылением металлической мишени $Zr_{84}Y_{16}$ (исходно имевшей кубическую модификацию диоксида), вплоть до температуры $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ не происходит никаких изменений. После отжига при температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит появление тетрагональной фазы ZrO_2 , что приводит к увеличению значений микротвердости.

В четвертой главе приведены результаты исследований структуры, механических свойств и термической стабильности композитов $Ni-ZrO_2$ и $(NiO)-(ZrO_2)$. Данные композиты были получены как с помощью ИЛ, так и посредством ВЧ напыления. Независимо от метода получения можно выделить общие закономерности фазообразования в этих системах. При низкой концентрации Ni ($10 - 15\text{ ат. \%}$) в покрытиях, имеющих столбчатую морфологию, содержится только высокотемпературная кубическая фаза ZrO_2 (рис. 6). При увеличении содержания никелевой фазы существует концентрационная область $\sim 20 - 30\text{ ат. \% Ni}$, в которой формируется покрытие с рентгеноаморфной структурой (при этом столбчатая морфология не наблюдается). При дальнейшем увеличении концентрации никеля в покрытиях, в зависимости от парциального давления кислорода, появляется кубическая фаза Ni (рис. 6 а) или кубическая фаза NiO (рис. 6 б). С помощью высокоразрешающей ПЭМ было установлено, что рентгеноаморфные покрытия, состав которых находится в диапазоне $\sim 20 - 30\text{ ат. \% Ni}$, обладают нанокompозитной двухфазной структурой (рис. 7). Предположительно, в этой области реализуется взаимно ограничивающий механизм роста двух фаз, в результате чего рост пленок в соответствии с моделью структурных зон (как в случае получения чистых керамических покрытий ZrO_2 со столбчатой морфологией) невозможен.

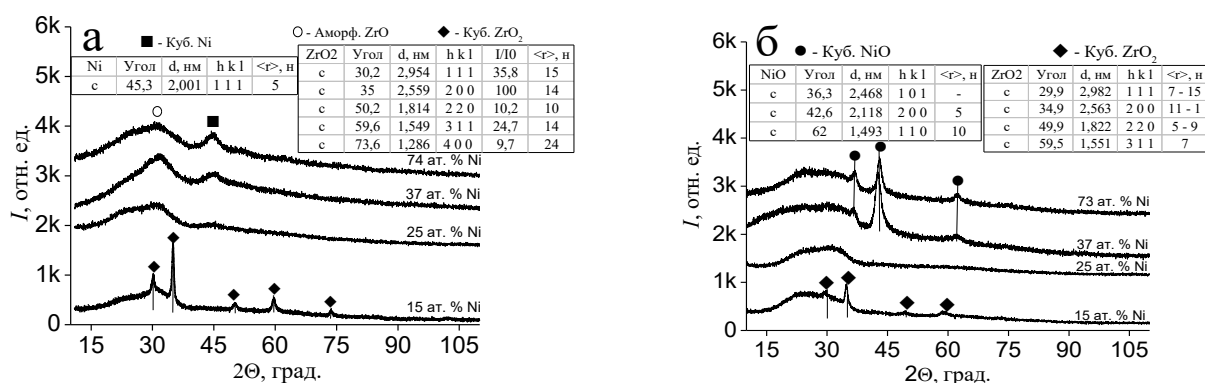


Рис. 6. Рентгенограммы, полученные от пленок $Ni-ZrO_2$, напыленных с помощью магнетронного ВЧ реактивного распыления металлических мишеней Ni и $Zr_{83}Y_{16}$ в условиях с пониженным давлением кислорода ($0,01\text{ Па}$) (а) и в условиях с повышенным давлением кислорода ($0,04\text{ Па}$) (б)

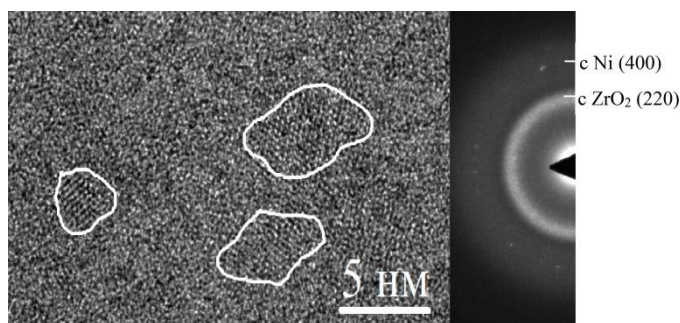


Рис. 7. ВПЭМ изображение и электронная дифракция поперечного среза композита $\text{Ni}_{25}(\text{ZrO}_2)_{75}$

металл-керамика Ni-ZrO_2 практически не зависит от концентрации никеля и находится в интервале значений 9 ГПа - 12 ГПа. Такой результат наблюдается для всех композитов металл-керамика независимо от метода получения. В случае композитов оксид-оксид $(\text{NiO})-(\text{ZrO}_2)$ ситуация принципиально иная – наблюдается резкий рост микротвердости при увеличении концентрации оксида никеля (рис. 8), причем значения H_k возрастают более чем в два раза относительно неокисленных композитов (H_k изменяется от 10 ГПа до 20 ГПа).

В отличие от «чистого» ZrO_2 , отжиг композитных покрытий Ni-ZrO_2 в воздушной среде приводит к существенным изменениям в их структуре. В процессе отжига при 700 °C происходит окисление металлической фазы, а в композитах, содержащих от 25 ат. % до 37 ат. % Ni, наблюдается появление моноклинной фазы диоксида циркония, сопровождающееся выделением в отдельную фазу стабилизирующей примеси оксида иттрия. Однако, несмотря на значительные структурные изменения, разрушения наноструктурного состояния не происходит, средний размер кристаллитов в композитах даже после термического воздействия находится в диапазоне от 7 нм до 30 нм.

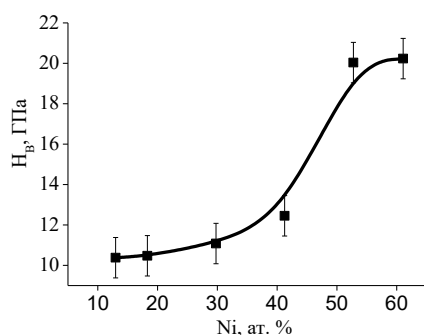


Рис. 8. Концентрационная зависимость микротвердости композитных пленок $(\text{NiO})-(\text{ZrO}_2)$

практически во всем концентрационном диапазоне. Отжиги при более высоких температурах (1200 °C), также как и в случае «чистого» ZrO_2 , приводят к появлению тетрагональной фазы и увеличению H_k .

Во всем остальном диапазоне концентраций ~ 30 – 75 ат. % наблюдается появление текстуры, связанной со столбчатым ростом пленок. Следует отметить, что размер кристаллитов, определяемый по методу Дебая – Шеррера, в композитах (5 – 16 нм) вдвое меньше по сравнению с чистой керамической пленкой (15 - 30 нм).

Микротвердость композитов ме-

Нанокompозиты $(\text{NiO})-(\text{ZrO}_2)_{100-x}$ напротив, обладают высокой структурной стабильностью. После отжигов при температуре 700 °C изменений фазового состава не наблюдается во всем концентрационном интервале. Нагрев до более высокой температуры (>900 °C) приводит лишь к некоторому росту размера кристаллических зерен. Рост кристаллитов после отжига при температуре 900 °C сопровождается снижением микротвердости практи-

В пятой главе приведены результаты исследований структуры, механических свойств и термической стабильности покрытий с градиентным переходным слоем Ni-Zr-O. В случае покрытия с тонким градиентным слоем (< 0.5 мкм) и относительно толстым слоем стабилизированного ZrO_2 (~ 3 мкм), структура и морфология поверхности совпадают со структурой «чистой» керамической пленки ZrO_2 с характерной для нее текстурой (рис. 9). Предположительно, градиентный слой имеет нанокристаллическую структуру, аналогичную структуре композитов, в то время как слой ZrO_2 представляет собой совокупность столбчатых кристаллитов, как и в случае чистой керамической пленки. Очевидно, что тонкий нанокомпозитный градиентный слой (< 0.5 мкм) не оказывает влияния на структуру и механизм роста стабилизированного ZrO_2 .

В случае, когда всё покрытие представляет собой композитно-градиентную среду, наблюдается ярко выраженная текстура фазы оксида никеля (рис. 10). Предположительно, образование текстуры в концентрационно-градиентной пленке Ni-Zr-O связано с тем, что при постоянном изменении состава атомного потока (происходящего в процессе конденсации) атомы вещества, концентрация которого непрерывно уменьшается (в данном случае это Ni), будут образовывать зерна только с ограниченными ориентационными вариантами (по принципу энергетического минимума). Текстурированность фазы оксида никеля сохраняется и в том случае, когда толстая градиентно-композитная прослойка (~ 3 мкм) находится между подложкой и слоем стабилизированного ZrO_2 (~ 5 мкм).

С помощью системы наноиндентирования были проведены измерения механических параметров градиентных покрытий в зависимости от глубины проникновения индентора. В большинстве полученных результатов наблюдается выполнение правила аддитивности, когда значение совокупного параметра определяется соотношением фаз. В случае покрытий с градиентными слоями толщиной < 0.5 мкм, $\sim 2-3$ мкм и относительно толстым слоем стабилизированного ZrO_2 ($\sim 3 - 5$ мкм), микротвердость (H_b) вплоть до глубины 2000 нм имеет значения близкие к значениям H_b чистого кубического ZrO_2 (2.6 -2.8 ГПа). С увеличением глубины проникновения индентора, начиная с 2000 нм, значения H_b возрастают до 3 ГПа, вследствие более высокой твердости композитного градиентного слоя.

Для полностью градиентного покрытия Ni-Zr-O зависимость имеет нелинейный характер. Вблизи поверхности (глубина проникновения индентора ~ 100 нм) микротвердость $H_b = 5.8$ ГПа. Это значение представляет собой усреднённую величину между H_b для чистого ZrO_2 (2.5 ГПа) и H_b для композитов с концентрацией Ni ~ 10 ат. % (10 ГПа).

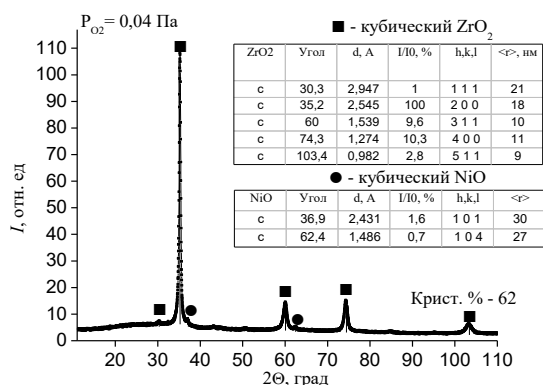


Рис. 9. Рентгенограмма пленки ZrO_2 (3 мкм) с тонким градиентным слоем (0,5 мкм)

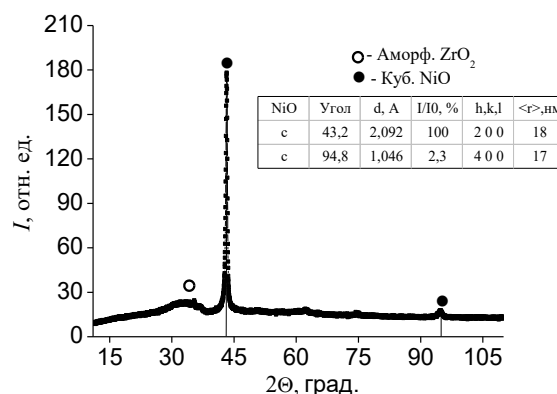


Рис. 10. Рентгенограмма пленки Ni-Zr-O, в которой градиент концентрации распределён по всей толщине (2,6 мкм)

Уменьшение значений H_b относительно композитных покрытий связывается с изменением деформационных механизмов в градиентных слоях. Значения механических параметров H/E и H^3/E^2 , характеризующих упругую деформацию разрушения, и сопротивление пластической деформации с увеличением глубины проникновения индентора плавно увеличиваются. Монотонность изменения H/E и H^3/E^2 говорит о равномерном распределении внутренних напряжений по толщине покрытия.

Отжиги градиентных покрытий при температуре 1200 °C во всех случаях приводят к появлению тетрагональной модификации ZrO_2 , что способствует увеличению значений микротвердости (рис. 11, б). Кроме этого, для всех вариантов градиентных покрытий происходит окисление никелевых подложек, что говорит о том, что независимо от толщины переходного слоя, при высоких температурах (~1200 °C) происходит кислородная диффузия вплоть до подложек.

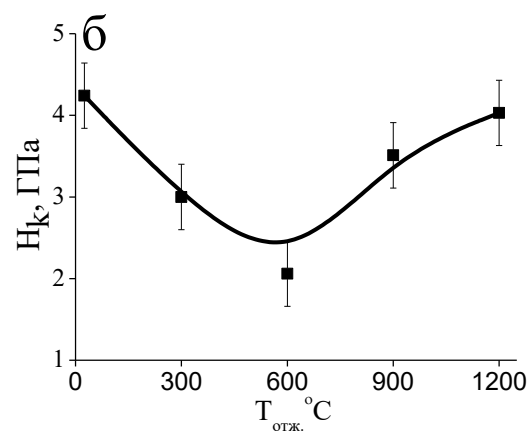
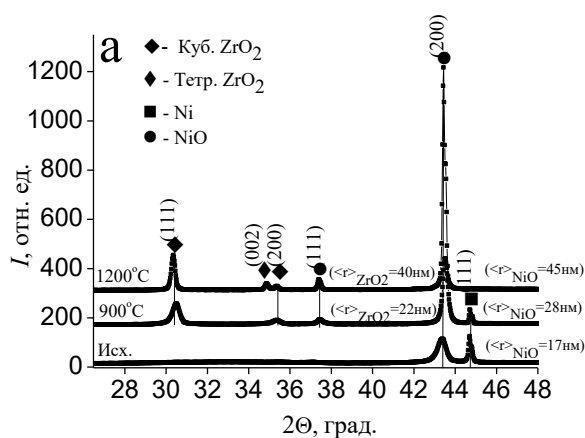


Рис. 11. Рентгенограммы и микротвердость H_k градиентного покрытия Ni-Zr-O в зависимости от температуры отжига

Также следует отметить, что наряду с текстурой оксида никеля в гради-

ентном покрытии (рис. 11 а) после отжигов наблюдается появление нетекстурированных высокотемпературных фаз диоксида циркония.

В шестой главе представлены исследования тепловых и адгезионных свойств «чистых» стабилизированных покрытий ZrO_2 , нанокомпозитов $(NiO)-(ZrO_2)$ и градиентных покрытий $Ni-Zr-O$. Сопоставление теплопроводности (λ) стабилизированного диоксида циркония ZrO_2 и композитов $(NiO)-(ZrO_2)$ показывает, что при небольшой концентрации оксида никеля (~ 5 ат. %) значение λ в композите (рис. 12 а) на порядок ниже ($0,009$ Вт/м·К), чем у «чистого» покрытия ZrO_2 ($0.068 - 0.065$ Вт/м·К) со столбчатой морфологией (рис. 12).

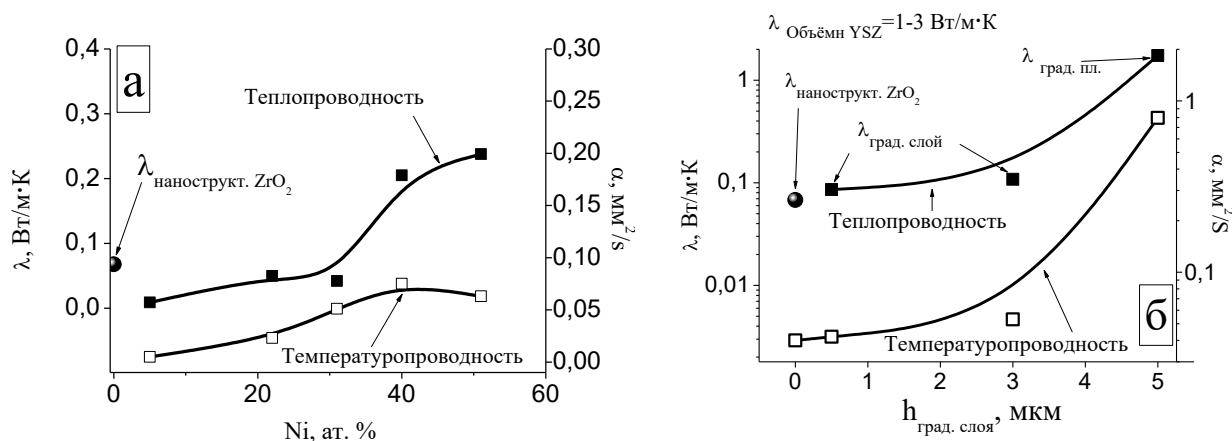


Рис. 12. Концентрационная зависимость теплопроводности и температуропроводности нанокомпозитов $(NiO)-(ZrO_2)$ (а) и градиентных пленок $Ni-Zr-O$ (б)

По всей видимости, это связано с уменьшением размеров столбчатых кристаллитов в композитах с малым содержанием никелевой фазы относительно гомогенных диоксидных покрытий. Следует отметить, что значения теплопроводности λ нанокомпозитов $(NiO)-(ZrO_2)$ ниже значений λ пленок ZrO_2 в широком концентрационном интервале (от 5 ат. % до 30 ат. % Ni теплопроводность меняется от 0.009 до 0.049 Вт/м·К). Кроме этого теплопроводность композитов более чем на два порядка меньше, чем у блочной циркониевой керамики ($1-3$ Вт/м·К). Очевидно, что рассеяние фононов на плотной сетке межфазных границ более эффективно, чем рассеяние на межзёренных границах в нанокристаллических столбчатых покрытиях ZrO_2 .

Полностью градиентное покрытие $Ni-Zr-O$ обладает относительно высокими значениями теплопроводности (~ 1 Вт/м·К) (рис. 12 б), сравнимыми со значениями λ для блочной керамики YSZ. В данном случае на тепловые характеристики покрытия большое влияние оказывает объемная доля фазы оксида никеля с высокой удельной теплопроводностью ($\lambda_{\text{об. NiO}} = 3-9$ Вт/м·К).

Теплопроводность градиентных покрытий с верхним керамическим слоем из диоксида циркония имеет более высокие значения относительно столбчатых

керамических покрытий ZrO_2 (0,085 Вт/м·К для покрытия с тонким градиентным слоем и 0,107 Вт/м·К для покрытия с толстым градиентным слоем). Однако, поскольку основной вклад в теплопроводность покрытия, состоящего из градиентного и керамического слоев, вносит стабилизированный ZrO_2 , суммарные значения теплопроводности оказываются ниже, чем для полностью градиентного покрытия (рис. 12 б).

Особый интерес представляют исследования адгезионных свойств градиентных покрытий. На рис. 13 представлены результаты исследования адгезии чистого керамического покрытия ZrO_2 , нанокompозитов $(NiO)_x(ZrO_2)_{100-x}$ и градиентных покрытий Ni-Zr-O. Установлено, что значения напряжений σ , при которых происходило отслаивание градиентных покрытий, выше значений σ чистого керамического покрытия ZrO_2 практически в два раза и превышают величину σ для композитов (рис. 13). Предполагается, что наличие композитной структуры, представляющей смесь наноразмерных фазовых включений оксида циркония и оксида никеля, приводит к значительному возрастанию вклада механической адгезии в области границы никелевая подложка - диоксидное покрытие. Помимо этого, присутствие фазовых включений оксида никеля на интерфейсе подложка-покрытие увеличивают химическую адгезию композитного покрытия к никелевой поверхности.

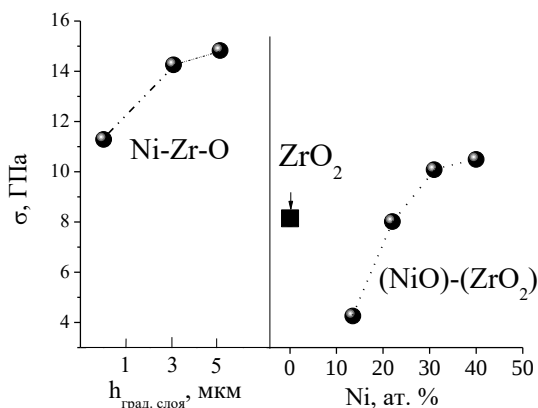


Рис. 13. Значения напряжений, при которых происходило отслаивание градиентных покрытий Ni-Zr-O от никелевой подложки в зависимости от толщины градиентного слоя h , в сравнении с σ чистого керамического покрытия ZrO_2 (■) и σ нанокompозитов $(NiO)-(ZrO_2)$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что при формировании нанокристаллического стабилизированного диоксида циркония с помощью реактивного ВЧ-магнетронного распыления металлической сплавной мишени (Zr-Y) и керамической мишени (ZrYO) выполняется ряд общих закономерностей. Во-первых, получаемые покрытия имеют столбчатую структуру, обусловленную ростом кристаллитов в соответствии с моделью структурных зон. Во-вторых, при концентрации стабилизирующей примеси 7-8 ат. % Y происходит стабилизация тетрагональной модификации ZrO_2 . В-третьих, при увеличении концентрации иттрия до 12-16 ат. % происходит стабилизация кубической высокотемпературной модификации диоксида циркония.

2. Установлено, что средний размер кристаллитов диоксида циркония, получаемого реактивным ВЧ-магнетронным распылением мишеней, определяется парциальным давлением кислорода, причем характер зависимости связан с типом распыляемой мишени. При распылении керамической мишени ($\text{ZrO}_2\text{--}7\% \text{Y}_2\text{O}_5$) увеличение давления кислорода приводит к уменьшению размеров кристаллических зерен (от 100 до 15 нм). В случае распыления металлической мишени (Zr--Y) увеличение давления кислорода, наоборот, приводит к увеличению размеров кристаллитов (от 15 до 35 нм). В первом случае происходит уменьшение температуры подложки, во втором случае - критическое снижение плотности конденсирующегося атомного потока. Также установлено, что во всех случаях изменение микротвердости стабилизированных пленок ZrO_2 определяется изменением размера зерна и следует закону Холла-Петча.

3. Установлено, что отжиг стабилизированного ZrO_2 с кубической структурой при температуре 1200 °С в воздушной среде приводит к частичной трансформации кубической модификации в тетрагональную. Структурный переход обусловлен заполнением кислородных вакансий атомами кислорода из окружающей среды и разрушением стабилизирующей пары вакансия-примесный атом. Такой переход сопровождается увеличением значений микротвердости покрытия независимо от исходного размера кристаллитов.

4. Разработана методика получения наногранулированных композитных покрытий Ni--ZrO_2 и NiO--ZrO_2 с помощью совместного реактивного ВЧ-магнетронного распыления двух металлических мишеней. Установлено, что в концентрационном диапазоне от 20 ат. % до 30 ат. % Ni при напылении композитного покрытия реализуется механизм взаимоограничивающего роста двух фаз, что предотвращает формирование текстуры, характерной для чистого диоксидного покрытия.

5. Установлено, что композиты NiO--ZrO_2 сохраняют неизменным фазовый состав после отжигов при 1200 °С в воздушной среде с сохранением наноструктурированности (средний размер зерна не превышает 40 нм). При этом, значения микротвердости оксидных композитов NiO--ZrO_2 увеличиваются с ростом концентрации никелевой фазы, достигая 20 ГПа (65 ат. % Ni), что значительно превышает значения, характерные для композитов металл - оксид Ni--ZrO_2 (8 - 10 ГПа).

6. Установлено, что теплопроводность напыленных нанокристаллических покрытий из стабилизированного ZrO_2 со столбчатой структурой на два порядка ниже значений теплопроводности объемной керамики из диоксида циркония (0,068 Вт/м·К и 1-3 Вт/м·К, соответственно). Формирование наногранулированной композитной структуры NiO--ZrO_2 приводит к дополнительному уменьшению теплопроводности покрытия (0,009 – 0,05 Вт/м·К) в интервале составов 20-30 ат. % Ni. Основной причиной этого является более эффективное

рассеяние фононов на межфазных границах по сравнению с рассеянием на межзеренных границах.

7. Показано, что программируемое изменение мощности ВЧ-магнетронов, одновременно распыляющих металлические мишени из Ni и $Zr_{83}Y_{16}$, позволяет получать концентрационно-градиентные композитные покрытия Ni-Zr-O с заданным концентрационным профилем в направлении нормали к поверхности.

8. Установлено, что формирование концентрационно-градиентного переходного слоя значительно улучшает адгезионную прочность керамических покрытий к металлической поверхности. Значение напряжения отрыва σ градиентного покрытия Ni-Zr-O от металлической никелевой подложки составило 14 - 15 ГПа, что практически в два раза превышает значение σ для стабилизированного ZrO_2 (~ 8 ГПа). В нанокompозитах NiO- ZrO_2 с высоким содержанием оксида никеля значения напряжения отрыва σ также превышают σ для ZrO_2 и составляют ~ 11 ГПа. Предполагается, что это связано с возрастанием вклада химической и механической адгезии переходного слоя.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Филатов М. С. Влияние условий магнетронного напыления на структуру жаростойких наноструктурированных покрытий из диоксида циркония ZrO_2 / М. С. Филатов, С. Г. Валюхов, О. В. Стогней // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. - 2015. - № 11. - С. 97-105.

2. Filatov M. S. Structure, Thermal Stability, and Microhardness of ZrO_2 Coatings Produced by Different Techniques / M. S. Filatov, S. G. Valyukhov, O. V. Stognei, M. A. Kashirin // Inorganic Materials. - 2016. - №. 4. - Vol. 52. -P. 412–418.

3. Filatov M. S. Structure and mechanical properties of nanocomposite Ni- ZrO_2 films / M. S. Filatov, O. V. Stognei, M. S. Antonova // Journal of Physics: Conf. Series. - 2017. - № 872. - P. 1-4.

4. Филатов М. С. Влияние отжига на структуру нанокompозитов Ni-Zr(Y) O_2 полученных методом реактивного ВЧ-магнетронного напыления / М. С. Филатов, О. В. Стогней // Вестник Воронежского государственного технического университета. - 2018. - № 2. -Т. 14. -С. 147 – 153.

5. Филатов М. С. Получение стабилизированного диоксида циркония методом высокочастотного магнетронного распыления металлической мишени / М. С. Филатов, С. Г. Валюхов, О. В. Стогней // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2018. - №12. -С. 22-28.

1. М. С. Филатов Исследование адгезии нанокompозитного покрытия NiO-ZrO_2 к никелевой поверхности / Филатов М. С., Стогней О. В., Копытин М. Н. // Химия, физика и механика материалов, ВГТУ. – 2019. – Т 2. – № 21. – с. 75 – 84.

2. Филатов М. С. Зависимость микротвердости тонких пленок Ni-ZrO_2 , от режимов ионно-лучевого напыления / М. С. Филатов, М. А. Каширин, О. В. Стогней // 54-я отчетная научно-техническая конференция профессорско преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов: тез. докл. - Воронеж, 2014. - С. 19.

3. Филатов М. С. Структура и термомеханические свойства тонких пленок ZrO_2 , полученных ионно-лучевым и ВЧ-магнетронным напылением / М. С. Филатов, М. А. Каширин, О. В. Стогней // 5-я международная конференция по наноматериалам «НАНО-2014»: тез. докл. - Суздаль, 2014. - С. 357 – 358.

4. Филатов М. С. Влияние условий напыления на микротвердость жаростойких нанокompозитных покрытий Ni-ZrO_2 / М. С. Филатов, М. А. Каширин, О. В. Стогней // 22-е Всероссийское совещание по неорганическим и органическим покрытиям: тез. докл. - СПб, 2014. - С. 136-137.

5. Филатов М. С. Влияние размерного эффекта и содержания моноклинной фазы на микротвердость пленок ZrO_2 / М. С. Филатов, О. В. Стогней // 55-я отчетная научно-техническая конференция профессорско преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов: тез. докл. - Воронеж, 2015. - С. 17.

6. Филатов М. С. Влияние материала подложки на структуру и морфологию покрытий из стабилизированного диоксида циркония / М. С. Филатов, С. Г. Валюхов, О. В. Стогней // 6-я международная конференция по наноматериалам «НАНО-2016»: тез. докл. – М., 2016. - С. 258-260.

7. Филатов М. С. Влияние высокотемпературных отжигов на структуру и микротвердость стабилизированных пленок ZrO_2 / М. С. Филатов, О. В. Стогней // Актуальные проблемы физики твердого тела: тез. докл. Междунар. науч. конф. - Минск, 2016. - С. 238-240.

8. Филатов М. С. Механические свойства и термическая стабильность наноструктурированных покрытий Zr(Y)O_2 , полученных с помощью реактивного ВЧ-магнетронного напыления / М. С. Филатов, С. А. Победа, О. В. Стогней // Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния: тез. докл. - Санкт-Петербург, 2016. - С. 146.

9. Филатов М. С. Получение наноструктурированных композитов Ni-ZrO_2 методом ионно-лучевого распыления составной мишени / М. С. Филатов, О. В. Стогней // 56-я отчетная научно-техническая конференция профессорско

преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов: тез. докл. - Воронеж, 2016. - С. 10.

10. Филатов М. С. Влияние давления Ag на фазовый состав стабилизированных покрытий ZrO_2 , полученных магнетронным ВЧ распылением керамической мишени / М. С. Филатов, О. В. Стогней // 56-я отчетная научно-техническая конференция профессорско преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов: тез. докл. - Воронеж, 2016. - С. 11.

11. Филатов М. С. Термомеханические свойства наноструктурированных композитов $Ni_x(ZrO_2)_{100-x}$ полученных с помощью магнетронного ВЧ реактивного напыления / М. С. Филатов, К. С. Яковлева, О. В. Стогней // Вакуумная техника и технологии: тез. докл. Всерос. конф. с междунар. участием. - СПб, 2017.

12. Филатов М. С. Рентгеноструктурный анализ градиентных пленок $Ni-ZrO_2$ полученных с помощью магнетронного ВЧ напыления в реактивной среде ($Ag+O_2$) / М. С. Филатов, О. В. Стогней // Перспективные методы создания новых функциональных материалов: тез. докл. открытый регион. Семинар. – Воронеж, 2017. - С. 19.

13. Филатов М. С. Определение элементного состава градиентных покрытий $Ni-ZrO_2$, методом обратного резерфордского рассеивания (RBS) / М. С. Филатов, О. В. Стогней // 57-я отчетная научно-техническая конференция профессорско преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов: тез. докл. - Воронеж, 2017. - С. 34.

14. Филатов М. С. Морфология и механические свойства градиентных пленок $Ni-ZrO_2$, полученных с помощью различных режимов реактивного магнетронного ВЧ напыления / М. С. Филатов, К. С. Яковлева, О. В. Стогней // Открытый региональный семинар «Перспективные методы создания новых функциональных материалов»: тез. докл. – Воронеж, 2017. - С. 21.

15. Филатов М. С. Структура композитов $Ni-ZrO_2$, полученных с помощью ионно-лучевого напыления / М. С. Филатов, О. В. Стогней // «Физика, Техника, Инновации»: тез. докл. 4-я междунар. молодежная науч. конф. - Екатеринбург, 2017, С. 169.

16. Филатов М. С. Структура, морфология и элементный анализ концентрационного профиля градиентных покрытий $Ni-ZrO_2$ полученных с помощью магнетронного ВЧ напыления / М. С. Филатов, К. С. Яковлева, О. В. Стогней // 58-я отчетная научно-техническая конференция профессорско преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов: тез. докл. - Воронеж, 2018. - С. 14.

17. Филатов М. С. Структура градиентных пленок $Ni-ZrO_2$ полученных с помощью магнетронного ВЧ напыления в реактивной среде ($Ag+O_2$) / М. С. Филатов, О. В. Стогней // «Физика, Техника, Инновации»: тез. докл. 5-я междунар. молодежная науч. конф. - Екатеринбург, 2018. С. 199.

18. Филатов М. С. Структура и морфология градиентных покрытий на основе Ni и стабилизированного ZrO₂ / М. С. Филатов, О. В. Стогней, С. В. Родивилов // Актуальные проблемы физики твердого тела: тез. докл. Междунар. науч. конф. - Минск, 2018. - С. 105-107.

19. М. С. Филатов Теплопроводность наногранулированных композитов NiO-ZrO₂ / М.С. Филатов, Х. Адили, О.В. Стогней // 59-я Отчетная научно-техническая конференция: Секции «Физика твердого тела», «Физика и техника низких температур»: тез. докл. – Воронеж. - 2019. - С.37.

20. М. С. Филатов Влияние нанокompозитной структуры на адгезионную прочность покрытий на основе диоксида циркония / М.С. Филатов, К.С. Яковлева, О.В. Стогней // 59-я Отчетная научно-техническая конференция: Секции «Физика твердого тела», «Физика и техника низких температур»: тез. докл. – Воронеж. - 2019. - С.21.

Патенты РФ

1. Пат. 22581546 Российская Федерация, МПК С23С 14/35. Способ нанесения покрытия из оксида циркония на поверхность изделия из никелевого сплава / Стогней О. В., Бурыкин В. Е., Филатов М. С., Валюхов С. Г.; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. - № 2014108803/2 ; заявл. 2014.03.06 ; опубл. 2016.04.20, Бюл. № 11. – 6 с.

2. Пат. 2588619 Российская Федерация, МПК С23С 4/10. Наноструктурное композитное покрытие из оксида циркония / Стогней О. В., Бурыкин В. Е., Филатов М. С., Валюхов С. Г.; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. - № 2014108805/05; заявл. 2014.03.06 ; опубл. 2016.07.10, Бюл. № 26. – 4 с.

3. Пат. 2591098 Российская Федерация, МПК С23С 14/16. Способ нанесения композитного оксидного покрытия на металлическую поверхность / Стогней О. В., Бурыкин В. Е., Филатов М. С., Валюхов С. Г.; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. - № 2014118041/02 ; заявл. 2014.05.05 ; опубл. 2016.07.10, Бюл. № 19. – 6 с.

Подписано в печать 18.06.2019

Формат 60x80/16. Бумага для множительных аппаратов.

Усл. Печ. л. 1,21. Тираж 80 экз. Заказ № 76

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет»
394026 Воронеж, Московский просп., 14