Министерство образования и науки Российской Федерации НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ) Физический факультет Кафедра физики металлов (ФМ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК Руководитель ООП д-р физ.-мат. наук, доцент <u>Физичерии</u> О.Н. Чайковская » селоние 2018 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O

по основной образовательной программе подготовки магистров направление подготовки 03.04.02 – Физика

Никоненко Алиса Владимировна

Руководитель ВКР канд. физ.-мат. наук, доцент _______М.В. Федорищева подпись

«<u> 8 » инонее</u> 2018 г.

Автор работы студент группы № 521 _____А.В. Никоненко подпись

Томск – 2018

Министерство образования и науки Российской Федерации ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ Физический факультет Кафедра физики металлов

УТВЕРЖДАЮ Зав. кафедрой физики металлов И .А. Дитенберг » mettlues 2018 r.

ЗАДАНИЕ

по подготовке ВКР магистра студенту Никоненко Алисе Владимировне

группы № 0521

1. Тема ВКР: Структурно-фазовое состояние покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N в слое на основе Zr-Y-O.

2. Срок сдачи студентом выполненной ВКР:
а) на кафедре 20 мая 2018 г.
б) в ГАК 2 июня 2018 г.

3. Исходные данные к работе:

Цель: Данная работа посвящена исследованию изменения структурно - фазового состояния многослойных покрытий основе Si-Al-N / Zr-Y-O в слое ZrO₂ в процессе нагрева в режиме «in-situ» в колонне микроскопа при разных температурах и разных временах выдержки при температуре 900⁰C

Задачи: 1) Исследование параметров нанокристаллической структуры многослойных покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N в исходном состоянии; 2) Сопоставление результатов исследования параметров нанокристаллической структуры многослойных покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N в исходном состоянии и при температуре 900°C при разных временах выдержки (20-120минут) и при разных температурах отжига (400-900°C).

Объекты: Многослойные покрытия на основе Zr-Y-O с толщиной каждого слоя 1000нм.

Методы: Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, микрорентгеноспектральный анализ.

Методы достоверности результатов: обеспечиваются использованием современных методов исследования, согласием полученных результатов с данными других авторов и статистической обработкой результатов.

4. Краткое содержание работы: Структурно-фазовое состояние многослойных покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N. Параметры нанокристаллической структуры в слое на основе Zr-Y-O в многослойном покрытии Zr-Y-O/Si-Al-N при различных временах выдержки при температуре 900°С. Влияние температуры отжига в высокотемпературной камере (от 400 до 900°С) на параметры зеренной структуры, межзеренных и межфазных границ, внутренние упругие напряжения, микротвердость многослойных покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N.

5. Указать предприятие, организацию по заданию которого выполняется работа: ИФПМ СО РАН

6. Дата выдачи задания «15» февраля 2018 г.

Руководитель ВКР ИФПМ СО РАН, к. физ.-мат. наук, с.н.с.

Федорищева М. В.

Задание принял к исполнению

Никоненко А. В.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа «Особенности структурно-фазового состояния покрытий на основе Zr-Y-O» состоит из 50 страниц печатного текста, содержит 25 рисунков, 12 таблиц и 42 источника использованной литературы.

Ключевые слова: структурно-фазовое состояние, многослойные покрытия, рентгеноструктурны анализ, электронная микроскопия, мартенситные превращения. Объектом исследования являются многослойные покрытия на основе Zr-Y-O/Si-Al-N испытывающие мартенситные превращения (МП).

Цель данной работы – Изучение структурно-фазового состояния многослойных нанокомпозитных покрытий на основе чередующихся разнородных слоев Si-Al-N и Zr-Y-О методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также проследить процессы, происходящие в структуре покрытия при нагреве в колонне электронного микроскопа «in – situ» при высокой температуре (400 – 900) °C.

В процессе работы были использованы следующие методы: методы электронной и растровой микроскопии, метод рентгеноструктурного анализа, в том числе, методы высокотемпературной электронной микроскопии.

В результате исследования показано, что слои на основе Zr-Y-O имеют в своем составе фазы диоксида циркония (ZrO₂) в двух модификациях: моноклинной и тетрагональной, структура данных слоев на основе Si-Al-N является аморфной. Покрытия в слое на основе Zr-Y-O представляют собой нанозерна фазы ZrO₂ со средним поперечным размером до 30 нм, что близко размерам областей когерентного рассеяния, которые получали методом PCA.

При нагреве в колонне микроскопа образца в режиме «in-situ» происходит, во-первых, переориентация зерен основной фазы с изменением угла разориентировки зерен, вовторых фазовый мартенситный переход тетрагональной фазы в моноклинную, в третьих, межзеренные границы при этом видоизменяются, общая протяженность их увеличивается, форма зерен меняется, в исходных столбчатых зернах возникают поперечные границы, т.е. идет процесс фрагментации зерен.

Методом высокотемпературной рентгенографии установлено наличие обратимого мартенситного фазового перехода из тетрагональной фазы в моноклинную и обратно, что обеспечивает релаксацию напряжений и смыкание поверхностей трещин, в результате чего покрытие имеет высокую термоциклическую стойкость.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
1 Литературный обзор9
1.1 Диаграмма состояния системы Zr-O9
1.2 Покрытия11
1.3 Влияние легирования термобарьерных покрыйтий на
термоциклическую стойкость12
1.4 Влияние технологических параметров на размер зерна14
1.5 Фазовые переходы I и II рода16
1.6 Мартенситное превращение16
1.7 Термоупругие мартенситные превращения18
1.8 Вакуумные ионно-плазменные технологии25
1.9 Влияние легирующих примесей на фазообразование в системе Zr-O27
1.10 Остаточное напряжение
2 Материалы и методика эксперимента
2.1 Магнетронное осаждение покрытий31
2.2 Рентгенодифракционные методы исследования32
2.3 Метод качественного фазового анализа
2.4 Методика определения размера ОКР и микроискажения
2.5 Методика растровой электронной микроскопии35
2.6 Метод просвечивающей электронной микроскопии
2.7 Методика оценки среднего размера зерен материала покрытий по
параметрам микродифракционных картин41
2.8 Измерение среднего диаметра зерна методом подсчета пересечений границ зерен43
2.9 Избыточная плотность дислокаций, локальная картина полей напряжений
и кривизна-кручение кристаллической решетки вблизи различных особенностей
дефектной структуры материала43
3 Результаты и их обсуждение
3.1 Исследование многослойных покрытий Zr-Y-O/Si-Al-N методом
микрорентгеноспектрального анализа46
3.2 Исследование многослойных покрытий на основе и Zr-Y-O/Si-Al-N методом
рентгеноструктурного анализа (под нагрузкой в режиме «in-situ»)46

3.3 Исследование многослойных покрытий на основе Zr-Y-O и Zr-Y-O/Si-Al-N методом
просвечивающей электронной и высокотемпературной микроскопии в режиме
«in-situ»
3.3.1 Влияние температуры на структурно-фазовое состояние слоя Zr-Y-O в
многослойном покрытии на основе Zr-Y-O/Si-Al-N51
3.3.2 Зависимость размера зерна от температуры в слое покрытия на основе Zr-Y-O в
многослойном покрытии Zr-Y-O/Si-Al-N59
3.3.3 Зависимость размера зерна от времени выдержи при 900 °C в слое покрытия на
основе Zr-Y-O в многослойном покрытии Zr-Y-O/Si-Al-N
Выводы
Список литературы

Список сокращений и условных обозначений

- ТВД турбины высокого давления
- ГТД газотурбинные двигатели
- КТР коэффициент термического расширения
- ТВС термобарьерное покрытие
- TZP теплозащитное покрытие на основе циркония
- РСА рентгеноструктурный анализ
- ЭМ электронная микроскопия
- РЭМ растровая электронная микроскопия
- YSZ циркониевая керамика, стабилизированная иттрием
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия
- ВДС волнодисперсионная система
- ПЗС прибор с зарядовой связью
- ОНГ ось наклона гониометра
- ГЦК гранецентрированная кубическая решетка
- МРСА микрорентгеноспектральный анализ

введение

Актуальность работы. К началу 80-х годов прошлого века были созданы первые двигатели 4-го поколения РД – 33 и АЛ – 31 для самолетов МиГ – 29 и Су – 27. Испытания двигателей показали, что порошковое алитирование рабочих лопаток турбины высокого давления не обеспечивает их защиту, ресурс двигателей ограничивается 50 ч, что было связано с повышением на ~ 150 °C рабочей температуры газов в двигателях, а также возросшем уровнем тепловой напряженности лопаток ТВД. Возникла острая необходимость в разработке и создании принципиально новых покрытий, способных защитить рабочие лопатки турбин ГТД от высокотемпературной (1100 – 1150) °C газовой коррозии, обеспечить требуемый уровень сопротивления к образованию на поверхности лопаток трещин, термической усталости, также повысить их ресурс [1].

Известно, что в большинстве случаев теплозащитные покрытия состоят из двух слоев: внутренний представляет собой жаростойкий связующий металлический слой MCrAlY, где M – никель, кобальт, железо или их комплекс; а внешний слой – это керамический слой, чаще всего на основе системы ZrO₂–Y₂O₃.

Керамические материалы на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония, обладают уникальными физическими и механическими свойствами, имеют высокие прочностные показатели, трещиностойкость при сохранении устойчивости к коррозии и износу, ударная вязкость, также она имеет высокий коэффициент теплового расширения и низкую теплопроводность. Низкая теплопроводность ZrO_2 затрудняет теплоотвод при триботехнических применениях. Высокое значение коэффициента термического расширения благоприятствует сочленению деталей из диоксида циркония с металлическими и стальными деталями, имеющими близкие значения КТР. Помимо этого, такие материалы занимают лидирующую позицию среди огнеупорных конструкционных материалов, благодаря тому, что сохраняют высокие механические свойства до температур (0,8 – 0,9) T_{nn} , равной 3173 К. Поэтому покрытия на основе диоксида циркония используются как теплозащитные покрытия в горячих газовых секциях турбин.

Теплозащитные покрытия на основе $ZrO_2-Y_2O_3$ применяются в производстве газотурбинных двигателей (ГТД) для защиты от воздействия высокой температуры основных узлов: камер сгорания, сопловых и рабочих лопаток турбины и т.д. Такие покрытия так же эффективно защищают металлическую основу лопаток ГТД от высокотемпературных перегрузок, окисляющего, эрозионного и коррозионного воздействия агрессивной среды (газов), образующейся в процессе сгорания топлива, а так

же позволяют эффективно бороться с проблемами, определяющими надёжность, работоспособность и рабочий ресурс сооружений, оборудования и т.д.

В связи с тем, что циркониевая керамика сохраняет высокие механические свойства, то наблюдается потеря интереса к ее теплофизическим свойствам и, в первую очередь к термостойкости.

Диоксид циркония – тугоплавкое соединение с преимущественно ионной межатомной связью, существующее в трех кристаллических модификациях – кубической, тетрагональной и моноклинной. Высокие прочность и трещиностойкость диоксида циркония обусловлены трансформационным переходом (полиморфным превращением) метастабильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную.

Диоксид циркония имеет три устойчивых кристаллических структуры, зависящие от температуры: моноклинная (m) до температуры 1170 °C, тетрагональная (t) в интервале температур 1170 °C – 2370 °C и кубическая (c) от температуры 2370 °C [2 – 4].

Цель работы.

Изучение структурно-фазового состояния многослойных нанокомпозитных покрытий на основе чередующихся разнородных слоев Si-Al-N и Zr-Y-O.

Проследить процессы, происходящие в структуре покрытия при нагреве в колонне электронного микроскопа «in – situ» при высокой температуре.

Задачи.

Исследование образцов методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа;

Освоение метода качественного и количественного фазового состава методом просвечивающей электронной микроскопии и PCA;

Исследование параметров тонкой структуры многослойных покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N в исходном состоянии слое Zr-Y-O и при разных режимах обработки «in-situ» в колонне микроскопа;

Сопоставление результатов исследования параметров нанокристаллической структуры многослойных покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N в исходном состоянии и при температуре 900 °C при разных временах выдержки (20 – 120 минут) и при разных температурах отжига (400 – 900) °C.

Научная новизна. Впервые получено многослойное нанокристаллическое покрытие на основе Zr-Y-O/Si-Al-N. Подробно исследована тонкая структура при комнатной температуре, при температурах от 400 до 900 °C в режиме «in-situ», установлен мартенситный фазовый переход тетрагональной фазы в моноклинную при температуре около 500 °C.

Практическая значимость. Полученный комплекс экспериментальных данных, представленных в работе, позволяет использовать их при разработке и создании новых покрытий с заданными функциональными свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Методика получения многослойных нанокомпозитных покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N.

2. Экспериментальные результаты исследований морфологии, тонкой структуры, фазового состава многослойных покрытий.

3. Исследование структурно-фазового состояния слоя покрытия на основе Zr-Y-O в многослойном покрытии при различных температурах (400 – 900) °C и при различных временах отжига при температуре 900 °C (50 – 120 минут) в режиме «in-situ».

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях: XIV Международная конференция струдентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2017); XIV Международная конференция струдентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2017); XIV Международная конференция и разрушение материалов» (Томск, 2017); XV Международная конференция струдентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2017); XV Международная конференция струдентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2017); XV Международная конференция струдентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментов и молодых ученых «Перспективы развития в разрушение материалов» (Томск, 2017); XV Международная конференция струдентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»).

1 Литературный обзор

1.1 Диаграмма состояния системы Zr-O, фазы системы Zr-O

В системе Zr-O несколько стабильных соединений, такие как: стабильное моноклинное, метастабильное тетрагональное и нестабильное кубическое.

Диаграмма состояния системы - фазовая диаграмма, по координатным осям которой отложены два интенсивных параметра системы (температура и давление, или концентрации, или хим. потенциалы двух ее компонентов). Кривые на ней выражают тот или иной равновесный процесс или, что, то же самое, равновесные фазовые реакции, а точки на этих кривых, как и любые точки в пределах диаграммы, выражают отдельные состояния равновесия рассматриваемой системы.

Двуокись циркония является единственным устойчивым оксидом циркония. Он представляет собой вещество белого цвета, существующее в нескольких кристаллических модификациях: тетрагональной (t) и моноклинной (m) и образуется при прокаливании термически нестойких соединений циркония (гидроокиси, нитрата, оксалата и др.) выше 500 °C. Стабильная моноклинная модификация оксида циркония представлена в природе минералом бадделеитом. Параметры: a = 5,174 Å, b = 5,266 Å, c = 5,308 Å, плотность равна 5,68 г/см³. Установлено существование высокотемпературной тетрагональной формы (a = 5,07 A, c = 5,16 A) с плотностью 6,10 г/см³, имеющей обратимый переход в моноклинную форму ниже 1050 °C. Кубическая модификация (a = 5,06 Å) устойчива выше 1900 °C, она стабилизируется окислами различных металлов (Be, Mg, Ca, Al, La и др.) и получается при окислении металла на его поверхности в интервале (270 – 500) °C.

Кислород повышает температуру $\beta \leftrightarrow \alpha$ превращения Zr вплоть до температуры плавления. При содержании 25 % (ат.) кислорода твердый раствор (α -Zr) плавится конгруэнтно при 2130 °C. Максимальная растворимость кислорода в (α -Zr-моноклинная) составляет (35 ± 1) % (ат.) при 2065 °C. Максимальная растворимость кислорода в (β -Zr – тетрагональная) – 10,5 % (ат.) при (1970 ± 10) °C, температуре перитектической реакции: Ж + (α -Zr) \leftrightarrow (β -Zr).

При температурах ~ 970 °C происходит образование частично упорядоченных фаз (α 'Zr) или ZrO_y или полностью упорядоченных фаз (α ''Zr) или ZrO_x, ZrO_z и др. на основе (α -Zr).



Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния Zr-O.

Область гомогенности соединения ZrO₂ простирается в сторону уменьшения кислорода – ZrO_{2-x} (x \leq 0,44). При атмосферном давлении существуют три модификации ZrO_{2-x}: γ , β и α . Высокотемпературная модификация γ -ZrO_{2-x} плавится конгруэнтно при 2710 °C при стехиометрическом составе. Солидус γ -ZrO_{2-x}носит ретроградный характер. Область гомогенности имеет наибольшую протяженность при ~ 2300 °C (61 – 66,7 % (ат.)). При ~ 2377 °C и стехиометрическом составе происходит превращение γ -ZrO₂ $\leftrightarrow \beta$ -ZrO₂, температура которого понижается при отклонении от стехиометрии, и при ~ 1525 °C происходит эвтектоидный распад: γ -ZrO₂ $\leftrightarrow (\alpha$ -Zr) + β -ZrO₂. Эвтектоидная точка расположена при (63,6 ± 0,4) % (ат.). При ~ 1205 °C происходит превращение β -ZrO₂ $\leftrightarrow \alpha$ -ZrO₂, состав фаз α и β близок к стехиометрическому составу. Превращение имеет мартенситный характер.

Модификация, существующая при комнатной температуре, является прототипом моноклинной структуры C43 с параметрами $\mathbf{a} = 5,17$ Å, $\mathbf{b} = 5,26$ Å, $\mathbf{c} = 5,30$ Å, $\boldsymbol{\beta} = 80^{\circ}$ 10'. Выше ~ 1000 °C становится стабильной тетрагональная модификация с $\mathbf{a} = 5,08$ Å, $\mathbf{c} = 5,17$ Å, $\mathbf{c/a} = 1,01$. Превращение происходит в широком интервале температур. Сообщается о получении третьей (гексагональной) полиморфной модификации ZrO₂ путем продолжительного нагрева выше 1900 °C. Кубическая модификация ZrO₂, о которой часто сообщалось в ранней литературе, образуется только в присутствии некоторых посторонних окислов (таких как Y₂O₃) [5].

1.2 Покрытия

В настоящее время существует достаточно много видов и способов нанесения защитных покрытий. Выбор типа покрытия и способа его нанесения главным образом определяется техническими требованиями к свойствам покрытия, конфигурацией изделия, технологическими возможностями оборудования и экономической целесообразностью.

Покрытие – это слой одного материала или несколько слоев различных материалов, которые наносятся на поверхность детали для придания поверхностному слою свойств, отличных от свойств основного металла. К таким свойствам можно отнести коррозионную стойкость, износоустойчивость, термостойкость, придание декоративного вида, электроизоляционные свойства и многие другие. В качестве материала покрытия чаще всего применяют оксиды, металлы, соли металлов, пластмассы, краски, лаки. Покрытия наносятся на металлы, керамику, пластмассы, стекло от нескольких десятых долей микрометра до единиц миллиметров.

К покрытиям предъявляются следующие требования:

1. сплошность;

2. равномерность;

3. непроницаемость;

4. высокая сцепляемость с основным металлом;

5. твердость;

6. износостойкость;

7. коэффициент теплового расширения должен быть равен или близок коэффициенту теплового расширения основного металла.

В зависимости от требований к покрытию значение отдельных параметров может быть значительнее остальных.

К настоящему времени разработаны несколько типов покрытий на основе алюминия, меди, цинка, никеля и др.:

1. антикоррозионные покрытия;

2. покрытия с низкой газопроницаемостью (герметизирующие);

3. композитные покрытия из смеси металлов и керамики для восстановления

4. формы и размеров деталей;

5. термостойкие, теплозащитные;

6. электропроводящие покрытия;

7. покрытия со специальными свойствами.

Различают следующие свойства покрытия:

1. высокая адгезия;

2. однородность покрытий;

3. низкая пористость;

4. плотное соединение покрытия с защищаемой основой без зазоров и полостей;

5. шероховатость поверхности покрытий составляет и обеспечивает высокую прочность закрепления на них лакокрасочных материалов;

6. возможность варьирования толщины покрытия за счет различных технологических режимов нанесения;

7. покрытия могут обрабатываться всеми известными способами механической обработки;

8. при специальной термообработке некоторые покрытия могут приобретать дополнительные или новые свойства;

9. покрытия могут наноситься на поверхности изделий из любых металлов, а также керамики и стекла.

1.3 Влияние легирования термобарьерных покрыйтий на термоциклическую стойкость

В работах исследователей [6-8] было приведено, как влияют различные легирующие добавки на структуру и механические свойства термобарьерных покрытий. Например, в работе Petra A. [6] были представлены исследования изменений фазового состава, механических свойств и микроструктуры термобарьерных покрытий (TBCs) ZrO_2 с содержанием 8 % CeO₂, 19.5 % CeO₂ / 1.5 % Y₂O₃, 35 % CeO₂ и 4.5 % Y₂O₃ (моль %) после длительной термообработки (1000 – 1400) °C. ТВСs с содержанием CeO₂ около 8 (моль %) состоит главным образом из тетрагональной равновесной фазы и поэтому демонстрирует быстрое разрушение вследствие большого количества фазовых T -> М превращений, даже после относительно короткой термообработки (1250 °C, 1 ч). При рассмотрении другой системы, которая состоит, главным образом, из неравновесных тетрагональной или кубической фаз, TBCs с 19.5 % CeO₂ / 1.5 % Y₂O₃ или 35 (моль %) СеО₂, было выявлено меньшее количество моноклинной фазы после применения длительных термообработок (1250 °C, 1000 ч) по сравнению с TBC_S, в которых содержалось 4.5 (моль %) Y₂O₃. TBCs с содержанием 35 % CeO₂ показывает более высокую плотность спекания, чем TBCs с 19.5 % CeO₂ / 1.5 % Y₂O₃ моля, а также большее увеличение модуля упругости при этих же температурах. Среди исследуемых систем, TBCs с содержанием 4.5 моль % Y₂O₃ показали самое высокое сопротивление разрушению во время термических, циклически повторяющихся экспериментов.

Монолитные тетрагональные кристаллы керамики ZrO_2 , стабилизированные CeO₂ (Ce-TZP), могут достигать более высокой вязкости при разрушении, чем Y-TZP керамика. TBCs с содержанием CeO₂ больше, чем 10 моль %, демонстрирует более низкое тепловое расширение, чем широко применяемые TBCs с содержанием Y₂O₃. Кроме того, теплопроводность TBCs, стабилизированных CeO₂, при комнатной температуре, получается тоже более низкой. Все это демонстрирует, что TBCs, стабилизированные CeO₂, могут достигать большего срока службы во время длительного термического эксперимента [6].

В работе Kazuhiro Yasuda [7] рассматривалось влияние степени тетрагональности на фазовое превращение Т→М. В условиях гидротермического старения были исследованы покрытия на основе диоксида циркония, стабилизированные окисью иттрия. В керамике двуокиси циркония, также может происходить изменение механических свойств за счет фазового перехода тетрагональной фазы в моноклинную ($T \rightarrow M$). Это происходит при низких температурах старения. Содержание окиси иттрия было в диапазоне 4 - 8 масс %, и обозначалось как xYZ, где x = 4 - 8, а YZ – стабилизированная окисью иттрия двуокись циркония. Степень тетрагональности двуокиси циркония в нанесенных покрытиях, была меньше, чем в порошке. Для того, чтобы изменить степень тетрагональности покрытий для каждого процентного соотношения окиси иттрия, они были отожжены при температуре 1273 К до начала старения. Без применения отжига фазовое превращение не наблюдалось только в 8YZ. Когда был применен отжиг, наблюдалось увеличение степени тетрагональности (т.е. ее восстановление), а также наблюдалось фазовое превращение во время гидротермического старения, которого не было в 6YZ. Можно сделать заключение, что увеличение степени тетрагональности, произошедшее без изменения содержания окиси иттрия, предположительно было вызвано релаксацией решетки тетрагональной фазы, а эта релаксация, в свою очередь, вызвала критическое снижение концентрации окиси иттрия, что привело к предотвращению фазового превращения. [7]

В работе J. Allen Haynes и Edgar Voelkl [8] были получены циркониевые покрытия, стабилизированные окисью иттрия (YSZ).

Фазовое превращение, микроструктура и кристаллографическая ориентация в покрытиях YSZ сильно зависела от содержания Y₂O₃, напряжения смещения подложки и температуры отжига. Y₂O₃ стабилизирующий обе тетрагональную и кубическую, фазы, зависел от количества стабилизирующей фазы. Добавление напряжения смещения

подложки приводит к образованию кристаллографической текстуры, высокой плотности покрытия, малому размеру кластеров и аморфизации материала. Образование фаз и устойчивость 2 и 4,5 моль % покрытий двуокиси циркония, стабилизированных окисью иттрия, исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Данная работа продемонстрировала, что фазовое превращение и кристаллографическая текстура в напыленных покрытиях сильно зависела от напряжения смещения подложки, концентрации Y₂O₃ и температуры отжига. Были сделаны следующие заключения:

(1) концентрация Y_2O_3 в напыленных покрытиях в основном влияет на фазовое превращение и ее стабильность. Покрытия, с содержанием Y_2O_3 около 4,5 моль %, имели тетрагональную структуру, которая оставалось стабильной до 1200 °C. Покрытия с содержанием Y_2O_3 около 2 моль % состояли из тетрагональной фазы, преобразованной в моноклинную во время отжига, при температурах ниже 500 °C, причем соотношение фаз зависело от температуры отжига.

(2) Ионная бомбардировка с приложением отрицательного напряжения смещения во время реактивного распыления, в большой степени влияет на кристаллическую ориентацию циркониевой керамики стабилизированной иттрием (YSZ). Сильно (111) ориентированные тетрагональные и кубические структуры были сформированы в покрытиях с содержанием 2 и 4,5 моль %, соответственно, осажденных с применением смещения подложки равной 2400 В.

(3) Отжиг не изменял YSZ кристаллографическую текстуру. (111) – ориентированные тетрагональные и кубические структуры с содержанием Y_2O_3 2 и 4,5 моль % смещенных покрытиях оставались текстурированными после отжига при 900 °C и 1200 °C, соответственно.

1.4 Влияние технологических параметров на размер зерна

В работе Zhiqiang Ji и J.M.Rigsbee [9] рассматриваются циркониевые покрытия, полученные методом магнетронного реактивного распыления, с использованием системы с источником многократного распыления и напряжением смещения. Тетрагональный диоксид циркония с разупорядоченной ориентацией или с преимущественной ориентацией (111) был сформирован при помощи напряжения смещения. Покрытие, сформированное без напряжения смещения, имело равновесную моноклинную структуру. Дифракция рентгеновских лучей и электронный микроскопический анализ показали, что распыление под углом могло эффективно уменьшить размер зерна покрытия, который

влиял на стабилизацию тетрагональной фазы при комнатной температуре. Доля тетрагональной фазы, необходимой для устойчивости к превращению, зависела от напряжения смещения и температуры отжига после распыления. Ряд методов был использован для распыления, включая плазменное напыление, электронно-лучевое осаждение, реактивное распыление (радиационная частота (rf) и напряжение смещения (dc)), ионно-пучковое напыление. Несколько работ показали, что доля тетрагональной фазы и стабильность покрытий значительно зависят от способов обработки и их параметров. Jung и Westphal [10] исследовали влияние низкоэнергетической ионной бомбардировки в диапазоне 0 - 30 эВ на формирование структуры и свойств пленок ZrO₂, полученных реактивным распылением. Они показали, что формируется только тетрагональная фаза при 30 эВ, а моноклинная фаза – уже при 10 эВ, хотя пленки без применения ионной бомбардировки были аморфными. Aita [11] и коллеги сообщали, что тетрагональный диоксид циркония может быть сформирован в поликристаллическом ZrO_2 -Al2O₃ наноламинированном покрытии, нанесенным методом реактивного распыления. Объемная доля тетрагонального диоксида циркония растет с увеличением толщины циркониевого слоя, несмотря на размерный стабилизирующий эффект. Ji [9] исследовал долю тетрагональной фазы и ее стабильность при реактивном распылении покрытий ZrO₂ – 2 моль % Y₂O₃ и нашел, что стабильность тетрагонального диоксида циркония значительно зависит от размера зерен тетрагональной фазы, которая является функцией напряжения смещения и последующей обработки отжигом. Их исследования также показали, что высоко текстурированная тетрагональная структура может быть сформирована в покрытии с использованием низкоэнергетической ионной бомбардировки аргоном Ar, иметь хорошую термическую стабильность против Т-М фазового превращения. Было получено, что метастабильные тетрагональные кристаллы могут формироваться в ZrO₂ покрытиях без добавления стабилизирующих примесей, а доля тетрагональной фазы в покрытиях может быть проконтролирована за счет комбинации технологических изменений, таких как напряжение смещения и температура отжига.

Тетрагональная фаза ZrO₂ покрытий с разориентированной или преобладающей ориентацией (111) может быть сформирована с использованием переменного распыления. Нанесение покрытий без смещения приводит к формированию равновесной моноклинной структуры. Применение смещения может значительно уменьшить размер зерна напыленных покрытий, который влияет на стабильность при комнатной температуре метастабильной тетрагональной фазы. Было отмечено, что фазовое Т→М превращение зависит от смещения и температуры отжига. Доля тетрагональной фазы может быть

проконтролирована за счет комбинации этого смещения и применяемой после распыления температуры отжига [9].

1.5 Фазовые переходы І и ІІ рода

Существуют фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовый переход I рода.

Фазовым переходом первого рода называют процесс, при котором скачком изменяются внутренняя энергия, плотность, энтропия и др. свойства физической системы.

Процесс перехода I рода сопровождается поглощением или выделением тепла (теплота фазового перехода).

Примером фазового превращения I рода являются изменения агрегатного состояния вещества: превращение жидкости в газ (испарение) и обратный процесс превращение газа в жидкость (конденсация); переход вещества из твердого состояния в жидкое (плавление) и обратный переход из жидкого в твердое состояние (кристаллизация); превращение твердого тела непосредственно в газ (сублимация или возгонка).

Фазовый переход II рода.

Фазовым переходом второго рода называют процесс, при котором скачком изменяется зависимость свойств вещества от температуры и давления.

При фазовых переходах второго рода энтропия, плотность, внутренняя энергия скачка не испытывают. Поэтому фазовые превращения II рода не сопровождаются поглощением или выделением тепла.

К фазовым переходам II рода относятся, например, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние; переход некоторых металлов и сплавов из нормального состояния в сверхпроводящее; переход магнитного вещества из ферромагнитного в парамагнитное состояние при нагревании магнетика до определенной температуры, называемой точкой Кюри.

1.6 Мартенситное превращение

Мартенсит – это специфическая структура сплавов, названная в честь немецкого исследователя Мартенса, впервые наблюдавшего её. Эту структуру, состоящую из линзообразных (или пластинчатых) областей, в которых произошла перестройка атомов в кристаллических зёрнах аустенита из г.ц.к. решётки в о.ц.к. решётку, можно увидеть под

микроскопом после полировки и травления стали, закалённую от высокой температуры (из аустенитной области), где происходит повышение её твердости. А такое бездиффузионное превращение является мартенситным превращением (Рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Схематическое представление образования мартенситных пластин в исходной (аустенитной) фазе: А – исходная фаза; М – мартенсит

Этот термин раньше использовался для характеристики процесса твердения при закалке сталей. В настоящее время, к мартенситным переходам (мартенситным превращениям) относят все бездиффузионные фазовые переходы в твёрдом теле. Наиболее точно и просто мартенситное превращение можно, по-видимому, определить, как превращение решётки посредством деформации сдвига на основе кооперативного движения атомов. При образовании линзообразных и пластинчатых областей в исходной фазе атомы движутся не по отдельности, а как единый комплекс, деформация сдвига осуществляется как бы «ряд за рядом», в результате чего происходит перестройка решётки исходной фазы в решётку мартенсита. При охлаждении межфазная граница движется в одном направление (прямое превращение), а при нагреве она смещается в противоположном направление (обратное превращение), приводя к восстановлению формы превращённого объёма и к исчезновению поверхностного рельефа.

Для мартенситного превращения характерны следующие особенности:

1. Мартенситная фаза является однородным твердым раствором замещения или внедрения;

2. Превращение является бездиффузионным;

3. Превращение характеризуется деформацией формы (или поверхностным рельефом) постоянной величины [12].

1.7 Термоупругие мартенситные превращения

Термоупругие мартенситные превращения отличаются от нетермоупругих прежде всего особенностями механизма обратного превращения. При термоупругих мартенситных превращениях обратное превращение осуществляется посредством сокращения и коллапса мартенситных кристаллов, зародившихся и выросших при прямом. Если прямое мартенситное превращение не завершено, т.е. в материале сохраняется остаточная высокотемпературная фаза между кристаллами мартенсита, то обратное превращение происходит без зарождения той фазы.

Таким образом, при термоупругих мартенситных превращениях мартенсита граница способна к возвратному движению, что свидетельствует о сохранении ею когерентности по прекращении прямого мартенситного превращения. Подвижность мартенситных границ, в частности ее способность к возвратному движению, сохраняется при многократных температурных циклах.

Основные особенности термоупругих превращений можно представить через уравнение свободной энергии мартенситной (М) и исходной (А) фаз.

$$G^{A \to M} = -\Delta G^{A \to M}_{XUM} + \Delta G^{A \to M}_{y\Pi p} + \Delta G^{A \to M}_{\Pi OB} = 0$$
(1)

Где $\Delta G^{A \to M}_{XHM}$ – химическая составляющая изменения свободной энергии; $\Delta G^{A \to M}_{yhp}$ – упругий вклад в изменение нехимической составляющей свободной энергии; $\Delta G^{A \to M}_{nob}$ – поверхностных вклад в изменение нехимической составляющей свободной энергии; $\Delta G^{A \to M}_{nob}$ = $F^{A}F^{M}$ – разность свободных энергий исходной и мартенситной фаз, соответствующая термодинамическому стимулу превращения.

На рисунке 1.3 представлен наглядно термодинамический стимул в зависимости от температуры (M_s – температура начала перехода при охлаждении; A_s – температура начала перехода при нагреве).



Рисунок 1.3 – Схематическое представление температурной зависимости свободной энергии высокотемпературной (А) и низкотемпературной (М) фаз.

Упругая составляющая энергия в правой части уровня вносит основной вклад. Поэтому уравнение термоупругого равновесия выполняется в том случае, когда изменение химической свободной энергии происходит в соответствии с приростом химической составляющей свободной энергии. Если при малых изменениях температуры вклад $\Delta G^{A \to M}_{xnm}$ значительно изменяется по величине, намного превысив вклад $\Delta G^{A \to M}_{ynp}$, то уравнение равновесия будет выполняться только на начальной стадии формирования новой фазы, в целом же превращение произойдет в узком температурном интервале с взрывным характером процесса перехода. Чем меньше $\Delta G^{A \to M}_{xnm}$ по сравнению с изменением упругой составляющей свободной энергии, тем в более широком интервале температур выполняется условие температурного равновесия. При этом если температура будет фиксироваться, например, охлаждение будет остановлено, движение межфазных границ в объеме материала прекратиться; при дальнейшем охлаждении движение частиц возобновится. При нагреве наблюдается обратный процесс: межфазные границы движутся в обратном направлении и низкотемпературная фаза (мартенситная) переходит в высокотемпературное состояние (исходную фазу).

Направленно меняя вклады химической и нехимической составляющих в изменении свободной энергии, можно направленно управлять движением межфазных

границ раздела (увеличить протяженность границ за счет создания наноструктурного состояния, изменять упругие свойства исходной фазы за счет изменения состава сплава, оказать внешнее воздействие за счет внешнего напряжения или деформации и т.д.)

В строгом смысле термоупругое равновесие реализуется, так как движение мартенситной границы «вперед» и «назад» сопровождается рассеиванием энергии. Об этом свидетельствует температурный гистерезис (не всегда выявляемый экспериментально при наблюдении за поведением единичного мартенситного кристалла): в ходе возвратного движения граница проходит те же положения при температуре, более высокой, чем в ходе прямого мартенситного превращения.

На многих образцах экспериментально установлено, что при обратном мартенситном превращении фигуры поверхностного рельефа (выходы мартенситных кристаллов на полированную поверхность образца), по крайней мере, наиболее грубые, сокращаются и исчезают в последовательности, обратной той, в которой они появляются и растут при прямом.

Зачастую оказывается, что $A_s < M_s$ (термоупругие мартенситные превращения по Тонгу и Вайману), в других случаях A_s несколько выше M_s. Очевидно, что при превращениях 2-го типа стимулом обратного мартенситного превращения является, по крайней мере частично «нехимическая» или упругая энергия, накопленная при прямом. Поскольку в прочих существенных чертах процесс протекает одинаково при мартенситных превращениях обоих типов, вывод 0 роли упругой энергии, стимулирующей обратное превращение, может быть распространен на мартенситные превращения 1-го типа. Упругая энергия обуславливает возвращающую упругую энергию, движущую обратное превращение не только в локальном (возвратное движение отдельной мартенситной границы), но и в глобальном (уменьшение доли мартенситной фазы) смысле. При этом происходит частичное рассеяние энергии, о чем свидетельствует петля гистерезиса на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4 — Зависимость фазового состава сплава от температуры: слева – широкий гистерезис; справа – узкий гистерезис.

Термоупругие мартенситные превращения могут быть способом реализации как дисторсионных, так и реконструктивных переходов типа смещения, но во всех бесспорных случаях – переходов с понижением симметрии. И наоборот, все известные переходы типа смещения с понижением симметрии могут осуществляться как термоупругие мартенситные превращения.

Известно, что в некоторых материалах прямое превращение сопровождается заметным фазовым наклепом, т.е. механическим упрочнением. Механизм фазового наклепа состоит В формировании дислокационной структуры, наблюдаемой непосредственно методами просвечивающей электронной микроскопии. Внешними проявлениями его являются уширение рентгеновских линий, изменение механических характеристик материала, смещение мартенситных точек, акустическая эмиссия в процессе формирования фазового наклепа и отжига фазонаклепанного материала. Помехой для термоупругого характера мартенситных превращений фазовый наклеп не является. По-видимому, фазовый наклеп происходит всегда, во всяком случае, при конструктивных мартенситных превращениях. Но степень его проявления может быть очень разной. В одних случаях накопление необратимых (в температурном интервале мартенситных превращений) изменений прекращается лишь после многократных циклов превращения, в других – уже после первого цикла.

В некоторых материалах наблюдали так называемую микроструктурную память: в ходе термическогоциклирования при повторном охлаждении те же мартенситные кристаллы образуются в тех же местах, что и при предыдущем охлаждении. В материалах, где фазовый наклеп выражен слабо, и накопление необратимых изменений прекращается после первого цикла, микроструктурная память проявляется уже во втором

(и в последующих) полуциклах охлаждения. В материалах же, подверженных сильному фазовому наклепу с постепенным насыщением необратимых изменений в ходе циклирования, форма и расположение мартенситных кристаллов воспроизводятся лишь после предварительной нацикловки.

Очевидно, хранителями микроструктурной памяти являются дислокации, генерируемые при прямом превращении, а затем наследуемые при обратном превращении высокотемпературной фазой и сохраняющиеся в ней. Для закрепления микроструктурной памяти необходимо, по-видимому, незначительное количество таких дислокаций, поскольку обсуждаемый эффект наблюдается и в материалах со слабо выраженными внешними явлениями фазового наклепа.

Если после обратного превращения материал нагрет до температур, достаточно высоких, чтобы происходили процессы возврата и (или) рекристаллизации, то фазовый наклеп снимается, остаточная дислокационная структура разрушается и при последующем прямом превращении форма и расположение мартенситных кристаллов не воспроизводятся.

Термоупругими могут быть мартенситные превращения как с кинетикой медленного роста – сокращения мартенситных пластин, так и с кинетикой микровзрывного зарождения – коллапса кристаллов мартенсита, даже превращения с макровзрывом. Есть экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что чем ближе кинетика превращения к взрывной (чем больше наклон мартенситной кривой), тем меньше накапливаемая при прямом мартенситном превращении упругая энергия. К такому выводу приводят и соображения, основанные на квазиравновесном описании мартенситных превращений.

При микровзрывной кинетике микроструктурная память выражена слабее, чем при кинетике медленного роста – сокращения, или же отсутствует. Возможно, это связано с тем, что в этом случае мартенситное превращение осуществляется в узком температурном интервале и становится трудно воспроизвести в точности условия эксперимента (температурное поле внутри образца) при повторных охлаждениях. Однако, в случае микровзрывной кинетики сохраняется закономерность, согласно которой при обратном превращении кристаллы мартенсита исчезают в последовательности, противоположной той, в которой они возникают при прямом превращении.

Явление микроструктурной памяти убедительно доказывает гетерогенное зарождение мартенситных кристаллов, свойственное, по-видимому, всем мартенситным превращениям, по крайней мере, реконструктивным. Местами облегченного зарождения являются дислокации и дислокационные скопления. Известно непосредственное

экспериментальное доказательство (методом просвечивающей электронной микроскопии) тому, что дислокационные сгустки, сохраняющиеся в высокотемпературной фазе после термического цикла, служат местом образования мартенситных кристаллов при последующем прямом превращении. Поскольку при циклировании ширина петли существенно не меняется, можно заключить, что зарождение мартенсита и в первом цикле превращения является гетерогенным.

Для данного изложения особенно важно то, что термоупругое мартенситное превращение способно обеспечить практически полное восстановление формы. Действительно, во всех изученных материалах эффекты памяти формы обусловлены протеканием термоупругих мартенситных превращений. Итак, факторами, определяющими термоупругий характер мартенситных превращений, являются: 1) сохранение когерентности и подвижности мартенситных границ, их способность к возвратному движению; 2) стимулирование обратного превращения возвращающей термоупругой силой; 3) снижение симметрии при прямом, повышение при обратном превращении; 4) вторичная деформация посредством двойникования или разбиения мартенситного кристалла на домены различных ориентационных вариантов.

Можно определяющие принять за первые два фактора, органически взаимосвязанные. Дислокационное скольжение как способ вторичной деформации исключает ее полную обратимость и тем самым способность границы мартенситного кристалла с дислокационной внутренней структурой к возвратному движению при обратном мартенситном превращении. Напротив, вторичная деформация посредством двойникования или образования различных ориентационных доменов может быть полностью обратимой при подвижных междоменных границах. Такой способ вторичной деформации является необходимым, но недостаточным условием возвратного движения мартенситной границы.

Очевидно, что релаксация упругих напряжений превращения, которая существенно снижает возвращающую термоупругую силу, может одновременно приводить к утрате границей когерентности. Поскольку мартенситное превращение остается термоупругим при наличии фазового наклепа, можно заключить, что ненакопление полных дислокаций, обусловленное локальными пластическими сдвигами, вызывает утрату когерентности.

Утрата границей когерентности, по-видимому, может быть следствием лишь релаксации напряжений превращения посредством кристаллографически обусловленного накопления дислокаций несоответствия. При этом возвращающая термоупругая сила не обязательно снижается до нуля, даже при ее сохранении граница вместе с когерентностью теряет способность к возвратному движению. Таким образом, сохранение возвращающей

термоупругой силы также выступает как необходимое, но недостаточное условие способности границы к возвратному движению.

Кристаллографическая обусловленность сохранения мартенситной границей когерентности состоит в следующем: чем меньше деформация формы, тем при прочих равных условиях совершеннее когерентность. Деформация формы тем больше, чем больше деформация решетки и чем меньше вторичный сдвиг. Поэтому естественно ожидать лучшего сохранения когерентности мартенситной границей при переходах с меньшей деформацией решетки.

При термоупругих мартенситных превращениях, наряду с химическим составом и упорядоченностью структуры, могут наследоваться кристаллографические несовершенства, в частности дислокации при соответствующем геометрическом их преобразовании. Закономерности такого наследования проанализированы в работах. Унаследованные мартенситной фазой дислокации могут оказываться энергетически невыгодными и стимулировать обратное превращение. Этому явлению придают решающее значение. В частности, роль симметрийного фактора они трактуют в терминах многовариантности преобразования дислокаций при прямом и одновариантности при обратном превращениях. Однако в свете всего сказанного выше роль наследования дислокаций представляется дополнительной, хотя, возможно, и весьма важной для конкретных ситуаций восстановления формы. Избыточная упругая энергия унаследованных дислокаций может обусловить лишь некоторый дополнительный вклад в возвращающую термоупругую силу наряду с основным вкладом энергии когерентных напряжений и упругих полей дислокаций несоответствия.

Нетермоупругое обратное мартенситное превращение протекает при полностью заторможенных, утративших когерентность мартенситных границах и требует зарождения высокотемпературной фазы внутри мартенситных кристаллов. Зарождение высокотемпературной фазы при обратном превращении необходимо и в случае переходов с понижением – повышением симметрии, если после прямого превращения в материале отсутствуют остатки высокотемпературной фазы. Здесь существует единственный кристаллографический путь обратного превращения: в мартенситном домене любой ориентации высокотемпературная фаза образуется в единственном кристаллографическом варианте, именно в том, из которого все домены были образованы при прямом превращении. Благодаря этому зарождение высокотемпературной фазы в мартенсите не является помехой для полного восстановления формы.

Хотя во многих материалах с термоупругими мартенситными превращениями экспериментально не были обнаружены остатки высокотемпературной фазы ниже *M_f*,

непосредственные экспериментальные свидетельства ее зарождения при обратном превращении также неизвестны. Если прямое превращение не доведено до конца (до $\gamma = 1$) и охлаждение сменяется нагревом, то для начала обратного превращения требуется существенно меньшее повышение температуры ΔT , чем в случае, если нагрев производится после достижения $\gamma = 1$. Напротив, если обратное превращение не доведено до конца (до $\gamma = 0$) и нагрев сменяется охлаждением, то для начала прямого превращения требуется существенно меньшее понижение температуры, чем в случае, если охлаждение производится после достижения $\gamma = 0$.

Величина ΔT оказывается малой в условиях, когда в момент смены направления изменения температуры в материале присутствуют обе фазы и зарождения не требуется. Она заметно выше, когда материалы являются однофазными. При прямом превращении в этом случае несомненна необходимость зарождения, величина же ΔT примерно одинакова в начале прямого и в начале обратного превращения. Отсюда можно прийти к выводу о том, что в начале обратного превращения из чисто мартенситного состояния также необходимо зарождение новой фазы. Вероятней всего, оно происходит в местах соприкосновения различных мартенситных кристаллов.

Причисление к термоупругим мартенситных превращений с микровзрывной кинетикой и дисторсионных переходов, близких к переходу 2-го рода, не является общепринятым. Первоначально термоупругими были названы превращения с кинетикой медленного роста сокращения, при которых можно экспериментально проследить за перемещением мартенситной границы. Впоследствии многие авторы трактовали этот термин более широко. Постепенное перемещение мартенситной границы не имеет места в случае микровзрывной кинетики. При переходах, близких ко второму роду, мартенситные границы могут быть сильно размытыми, а температурный интервал двухфазности крайне узким и даже экспериментально неразрешимым. Однако все эти превращения могут быть причислены к термоупругим, если за определяющий признак принять стимулирование обратного превращения возвращающей термоупругой силой (что заключено в самой этимологии термина «термоупругое мартенситное превращение») [13].

1.8 Вакуумные ионно-плазменные технологии

Ионное легирование, или имплантация

Основано на том явлении, что при очень больших энергиях ионы проникают в кристаллическую решетку на сравнительно большую глубину, легируя, таким образом, поверхностный слой детали. Механические свойства и износостойкость

модифицированных таким методом поверхностных слоев повышается также и в результате искажений кристаллической решетки, при "вбивании" и нее ионов легирующего компонента. Общая толщина упрочненного слоя во много раз больше глубины проникновения имплантируемых ионов. При бомбардировке поверхности, на которую предварительно нанесено какое либо тонкое покрытие, происходит "ионное перемешивание". Этот процесс позволяет осуществлять легирование поверхностного слоя практически любым элементом при сохранении преимуществ собственно процесса имплантации.

Метод магнетронного нанесения покрытий

Общая характеристика

Магнетронное распыление. Является разновидностью метода нанесения тонких пленок на основе тлеющего разряда. Магнетронные системы ионного распыления относятся к системам распыления диодного типа, в которых атомы распыляемого материала удаляются с поверхности мишени при ее бомбардировке ионами рабочего газа (обычно Ar), образующимися в плазме аномального тлеющего разряда.

В магнетронной распылительной системе катод (мишень) помещается в скрещенное электрическое (между катодом и анодом) и магнитное поле, создаваемое магнитной системой. Магнитное поле позволяет локализовать плазму аномального тлеющего разряда непосредственно у мишени.

Преимущества метода:

высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях (600 – 800 В) и при небольших давлениях рабочего газа (5 − 10) · 10⁻¹ Па;

• отсутствие перегрева подложки;

• малая степень загрязнения пленок;

• возможность получения равномерных по толщине пленок на большей площади подложек.

Магнетронная распылительная система (MPC) является одной из разновидностей схем диодного распыления. К основным рабочим характеристикам MPC относятся напряжение и сила тока разряда, удельная мощность на катоде, давление рабочего газа и магнитная индукция. В качестве рабочего газа в MPC обычно используют аргон. Давление рабочего газа поддерживается в диапазоне $(10^{-2} - 1,0)$ Па, напряжение разряда – (300 - 800) В. Магнитная индукция вблизи поверхности катода имеет значения (0,03 - 0,1) Тл. При таких условиях плотность тока на мишень находится на уровне нескольких тысяч ампер на метр квадратный, а поверхностная плотность энергии 10^6 Вт/м².

Магнетронные распылительные системы на постоянном токе могут работать только с мишенями из проводящих материалов. Если используются высокочастотные

источники питания, то возможно распыление также и мишеней из непроводящих материалов (ВЧ-магнетроны).

Магнетронный метод позволяет:

1. Получать покрытия практически из любых металлов, сплавов, полупроводников и диэлектриков без нарушения стехиометрии или исходного соотношения компонентов распыляемой мишени;

2. Используя смеси рабочего и реакционных газов (N₂, O₂, CH₄, CO, SO₂ и др.) и распыляемые мишени из металлов или сплавов, получать покрытия из окислов, нитридов, карбидов, сульфидов металлов и др. соединений, в т. ч. и тех, которые невозможно получить методами обычного термического испарения;

3. Производить обработку покрываемых поверхностей в плазме тлеющего разряда с целью их ионной очистки и активации перед нанесением покрытий;

4. Нанесение просветляющих, отражающих, защитных и др. покрытий на детали оптических систем и приборов;

5. Нанесение упрочняющих, защитных и защитно-декоративных покрытий на металлы, диэлектрические материалы, стекло, пластмассы в производстве изделий различного назначения, включая товары народного потребления.

1.9 Влияние легирующих примесей на фазообразование в системе Zr-O

Циркониевая керамика имеет превосходные механические свойства, такие как высокий предел прочности и высокое сопротивление развитию трещин. Также она имеет высокий коэффициент теплового расширения и низкую теплопроводность. Поэтому, полученный плазменным методом напыления стабилизированный диоксид циркония был разработан для использования в качестве термостойкого покрытия (TBCs) для газовой турбины и других машинных компонентов

Термостойкие покрытия (TBCs) играют важную роль в защите жаропрочных компонентов подложки в газовой турбине двигателя при достижении слишком высоких температур. Как правило, температура поверхности металла может быть уменьшена до целых 150 °C с применением TBCs на основе диоксида циркония. Фактическое снижение температуры также зависит от толщины покрытия и схемы охлаждения. Непрерывная разработка новых TBC материалов и структур обусловлена спросом на более высокую входную температуру турбины, а так же на использование как эффективного средства, позволяющего более высокую газовую эффективность турбины и сокращение выбросов парниковых газов. Основными требованиями для покрытий новых материалов являются

низкая термическая проводимость, увеличение срока службы для работы при более высоких температурах, а также совместимость с покрытием и подложкой жаропрочных сплавов. От чистого циркония опытом фазового превращения из тетрагональной (Т) фазы в моноклинную (М) фазу в ходе охлаждения, термические напряжения и последующее образование трещин могут быть возбуждены объемными изменениями, связанными с фазовыми преобразованиями. По этой причине, различные оксиды металлов (или примеси), например, CaO, MgO, CeO₂, Sc₂O₃, и Y2O₃, были добавлены в ZrO₂ с целью стабилизации или частичной стабилизации кубический (С) или тетрагональной (Т) фазы при комнатной температуре. Среди этих оксидов металлов Y₂O₃ считается наиболее подходящей примесью для стабилизации ZrO₂ в применении для TBC, так как YSZ обладают сравнительно низкой теплопроводностью, отличаются высокими механическими свойствами и совместимостью с MCrAlY, по сравнению с ZrO₂, стабилизированного другими примесями. Оптимальное количество иттрия, добавленного в цирконий, должно быть, как было установлено, около 7 – 8 мас. % (4 – 4,5 моль %), причем это соотношение предполагает высокую степень сопротивления растрескивания покрытия и повышенную термическую стабильность. В дополнение к эффекту стабилизации фазы, включение легирующих примесей может создать больше центров рассеивания фононов и уменьшить теплопроводность покрытий TBCs на основе диоксида циркония. Было отмечено, что коэффициент теплопроводности для тройных систем, основанных на 4 моль % Y₂O₃ – 4 моль % Yb₂O₃, Er2O₃, Gd₂O₃ или Nd₂O₃-ZrO₂, был значительно ниже, чем теплопроводность, измеренная для двойных YSZ. Несколько компонентов оксидных систем, Nd_2O_3 (Gd_2O_3 , Sm_2O_3) – Yb_2O_3 (Sc_2O_3), совместно легированных оксидом циркония-иттрия либо гафния-иттрия, показали свою высокую эффективность в снижении теплопроводности и повышении высокотемпературной фазовой стабильности. Высоко дефектные структуры решетки с наноразмерными дефектными кластерами были замечены в многокомпонентной оксидной системе. Хотя улучшение производительности, которое может быть соотнесено с количеством примесей и их типом, микроструктурой, в том числе фазовым составом и химией на каждом этапе, определяет свойства материалов ТВС. Не смотря на то, что двойные ZrO₂-Y₂O₃ системы были широко изучены, микроструктуры и фазовые превращения тройных и высших порядков систем на основе диоксида циркония не достаточно понятны. В зависимости от типа и процента легирующих примесей (S) и истории термообработки, материалы на основе ZrO₂ могут быть моноклинными (М), тетрагональными (Т), и/или кубическими (С) кристаллическими структурами при определенных температурах [15].

1.10 Остаточное напряжение

Под макронапряжениями (зональные напряжения I рода) понимают напряжения, подчиняющиеся закону Гука и уравновешенные в объеме всего изделия или большей его части (вообще в объеме замкнутой системы) [15].

Металлам и сплавам необходимая форма придается с помощью литья, прокатки, прессования, электроосаждения и т.д. Все эти процессы приводят к возникновению в заготовке остаточных или внутренних напряжений. Размеры элементарной ячейки кристаллической решетки изменяются в заготовке от точки к точке, так что некоторые ее участки сжаты, а другие растянуты. Сжимающие и растягивающие напряжения должны быть повсюду уравновешены, так как по окончании процесса изготовления изделия к нему не приложено никаких внешних напряжений.

Орован разделил остаточные напряжения на напряжения «объемные», уравновешенные в объеме тела, и «ориентированные».

Напряжения I рода («объемные») возникают, когда внешние факторы (механические, термические или химические) по-разному воздействуют на отдельные части тела. Так, в равномерно охлажденной отливке, где внутренняя часть еще нагрета и пластична, а наружная корка стала холодной и имеет повешенное сопротивление пластической деформации, возникнут растягивающие напряжения внутри и снимающие напряжения в поверхностной зоне. Аналогично при прессовании металлической заготовки напряжения, действующие на заготовку, изменяются по ее сечению, и в полученном стержне сохраняется соответствующее распределение внутренних напряжений I рода. Такие напряжения почти однородны в областях, размеры которых велики по сравнению с размером одного кристалла, хотя по образцу в целом напряжения меняют величину и знак.

Напряжения II рода («ориентированные») возникают вследствие локальных неоднородностей деформации или фазового превращения в металле или сплаве. Так, при простом растяжении некоторые зерна оказываются растянутыми, а другие – сжатыми, что приводит в результате к образованию системы уравновешенных микронапряжений. Кроме того, распределения дислокаций, вызывающих упрочнение при деформации, создают близкодействующие напряжения в пределах зерен. Упрочнение при дисперсионном твердении обусловлено в большей мере напряжениями III рода, возникающими в матрице в связи с некоторыми несовпадением сопряженных решеток выделений и матрицы, тогда как высокая прочность мартенсита в стали по крайней мере частично объясняется большими напряжениями III рода, возникающими вследствие неоднородных измерений в

расстояниях между атомами. Во всех приведенных примерах величина и знак напряжения изменяются от места к месту внутри одного знака.

Остаточные напряжения I и II рода наиболее часто определяют, измеряя положение и ширину дифракционных линий на рентгенограммах.

Напряжения I рода, вызванные неоднородной деформацией, можно также уменьшить, хотя и не до нулевого значения, без термической обработки путем наложения последующей деформации, которая должна быть однородной, например слабого растяжения. Физическая природа этого процесса не изучена, однако предполагают, что однородная деформация приводит к небольшим локальным возмущениям в поле напряжений I рода, возникших при деформации в ходе изготовления детали; эти локальные возмущения вызывают местные деформации, соответствующие напряжения I рода.

Независимо от метода определения напряжений (рентгеновский или механический) экспериментально измеряют величину упругой деформации, соответствующую уровню напряжений [15].

2 Материалы и методика эксперимента

2.1 Магнетронное осаждение покрытий

Перед нанесением покрытия проводили ионную обработку поверхности подложки ионами титана, после чего в камере создавали вакуум. При нанесении слоёв в камеру закачивали газ: при слое Zr-Y-O кислород, а при слое Si-Al-N азот. Осаждение покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N проводили на вакуумной установке типа «КВАНТ», которая оснащена двумя магнетронами с кремний-алюминиевой и цирконий-иттриевой мишенями и вакуумно-дуговым ионным источником с титановым катодом. Питание магнетронов осуществляется с мишенью из Zr-Y и Si-Al от импульсных источников, работающих в режиме стабилизации величины тока, с частотой повторения импульсов тока до 50 кГц. Образец помещается в камеру на вращающийся стол, с помощью такого столика можно переводить образец без развакуумирования в положение напротив любого из этих двух магнетронов и напротив ионного источника с мишенью из Ті от источника постоянного тока. Образцы грели до температуры 350 °C в вакуумной камере перед напылением с помощью молибденового нагревателя. Температуру измеряли с помощью хромель – алюмелевой термопары. Покрытия наносили на подложки из стали ШХ15 для рентгеновских исследований и на подложки из титана для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Схема нанесения покрытий представлена на рисунке 2.1.



магнетрон

Рисунок 2.1 – Схема нанесения и исследования многослойных покрытий.

Вторую серию экспериментов проводили при тех же самых технических условиях с использованием магнетрона с цирконий-иттриевой мозаичной мишенью. Измерение температуры выполнялось с помощью хромель – алюмелевой термопары.

Фольги для метода электронной микроскопии (ЭМ) готовили методом «cross-section», на установке ION SLICER EM-09100IS (Jeol, Япония).

Получение фольг: алмазным ножом вырезалась тонкая пластина 300 мкм, затем механически утонялась до 100 мкм. Далее закреплялась в держатель и утонялась ионным пучком, до образования отверстия, вокруг которого получалась тонкая структура. Далее образцы исследовали различными структурными методами, такими как рентгеноструктурный анализ, просвечивающая и растровая электронная микроскопия.

2.2 Рентгенодифракционные методы исследования

Исследования образцов проводили методом рентгенофазового анализа.

Рентгеноструктурный анализ – один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе такого метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решётке.

Явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах открыл Лауэ, теоретическое обоснование явлению дали Вульф и Брэгг (условие Вульфа-Брэгга). Как метод, рентгеноструктурный анализ разработан Дебаем и Шеррером.

Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, её форму, размеры и определить группу симметрии кристалла [16].

Рентгеноструктурный анализ

Рентгенографическое определение параметра кристаллической решетки: параметр кристаллической решетки является значимой характеристикой кристалла. Он зависит от дефектности кристаллической решетки, химического состава, напряжений (которые могут возникнуть при деформации кристалла) и т.д. Одним из главных условий нахождения параметров кристаллической решетки является максимально точное определение углового положения рефлекса (θ_{hkl}). Существуют современные программы обработки данных, которые позволяют с высокой точностью определять угловые интервалы пиков, определять положения максимума линии и рассчитывать межплоскостные расстояния. Если определить межплоскостные расстояния, то можно свободно найти параметр элементарной ячейки, пользуясь квадратичными формами.

Квадратичная форма для тетрагональной сингонии:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left(H^2 + K^2 + L^2 \frac{a^2}{c^2} \right)$$
(2)

где θ - угол отражения, λ - длина волны излучения, а - параметр решетки, с - параметр решетки, *h* ,*k*, *l* - индексы отражения.

Рабочая формула:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}$$
(3)

Определение размеров областей когерентного рассеяния и напряжения 2-ого рода (по размытию рентгеновских линий)

Известно, что в деформированных поликристаллах возникают внутренние поля напряжений. Эти поля, распространяясь от источников, способны охватить большую часть зерна или зерно целиком. Источниками могут быть уступы на межзеренных границах, границы и стыки зерен, деформационные микродвойники и др. Внутри зёрен поликристалла могут наблюдаться дислокации, образующие определенную субструктуру сетчатую, хаотическую, ячеистую, и т.д.

Разделение вкладов в физическое уширение рентгеновских рефлексов от малости областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформаций (ε) проводили с использованием метода аппроксимаций, который заключается в аналитическом или графическом подборе функций, аппроксимирующих профиль рентгеновской дифракции линий [17,18]. Физическое уширение дифракционной линии β(2θ), вызванное наличием как напряжений 2-ого рода (напряжения, уравновешивающиеся в пределах отдельных кристаллитов), так и измельчением кристаллитов, описывается формулой:

$$\frac{\beta(2\theta)\cos\theta_0}{\lambda} = \frac{1}{D_{hkl}} + 4\varepsilon \frac{\sin\theta_0}{\lambda}.$$
(4)

2.3 Метод качественного фазового анализа

Метод расчета дифракционной картины, основанный на том, что дифракционных отражения лучей является результатом ИХ от системы параллельных кристаллографических плоскостей, впервые был предложен Вульфом и Брэггами. Пусть пучок параллельных монохромотических рентгеновских лучей 1 и 2 падает под углом Θ кристаллическое вещество (рисунок 2.2). Горизонтальные скольжения на кристаллографические плоскости дают отраженные лучи 1' и 2' под таким же углом Θ . Из рисунка видно, что разность хода лучей 1 и 2, равно, как 1' и 2', соответствует $2d\sin\Theta$. Если эта величина окажется равной целому числу длин волн, то при сложении интенсивностей лучей 1' и 2' будут наблюдаться дифракционные максимумы (лучи будут

находиться в одинаковой фазе). То есть условие максимума определяется уравнением Вульфа-Брэггов:

$$2d_{hkl}\sin\Theta_{hkl} = n\lambda, \tag{5}$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние; Θ_{hkl} – угол отражения (дифракции), равный половине угла; между падающим и дифрагированным пучками; λ – длина волны падающего изучения; n – целое число, порядок отражения.



Рисунок 2.2 - Схема отражения лучей от кристалла [17].

Формула Вульфа-Брэггов справедлива не только при дифракции рентгеновских лучей, но и при дифракции электронов и нейтронов.

Таким образом, каждое семейство плоскостей с индексами *hkl* и межплоскостным расстоянием $d_{hkl} > \lambda/2$ может дать один или реже два и более дифракционных максимумов, угловые положения которых (Θ_{hkl}) определяются уравнением Вульфа-Брэггов. Следовательно, картина отражения от неподвижного монокристалла какого-либо вещества может состоять из одного-двух максимумов и зависит от того, какое семейство плоскостей способно дать отражение. В поликристаллических или порошковых веществах элементарные кристаллики настолько малы, что в зоне взаимодействия лучей с веществом имеются кристаллики всевозможных ориентировок. Следовательно, при рассеянии рентгеновских лучей определенной длины волны λ на поликристаллическом веществе с данной кристаллической решеткой возникает полная дифракционная картина, вид которой зависит от типа кристаллической решетки. Количество и угловые положения

дифракционных максимумов однозначно определяется уравнением Вульфа-Брэггов, т.е. набором *d*_{hkl} решетки данного вещества [19].

Качественный фазовый анализ означает разделение на рентгенограмме линий, принадлежащих разным фазам, и установление вещества по имеющимся наборам межплоскостных расстояний.

Для проведения фазового анализа используются порошковые или поликристаллические образцы, так как только в этом случае можно получить достаточно большой набор межплоскостных расстояний. Для увеличения числа линий на рентгенограмме можно взять трубку, дающую излучение с более малой длиной волны.

Полученный экспериментально ряд межплоскостных расстояний сравнивается с табличными значениями. Сравнение с табличными данными начинают с наиболее интенсивных линий. Иногда бывает достаточно 3 ÷ 4 сильные линии.

Межплоскостные расстояния для различных фаз имеются в ряде справочников [20 – 22]. Наиболее полный определитель фаз – это картотека Американского общества испытаний материалов.

2.4 Методика определения размера ОКР и микроискажения

Размер ОКР и микроискажения определялись по уширению основных линий для всех НКL. Для этого строили зависимости $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \left(\frac{4 \sin \theta}{\lambda}\right)$ основных и сверхструктурных линий. Эти зависимости должны быть линейные. Величины, обратные длине отрезков, отсекаемых на оси ординат построенными прямыми, равны средним размерам ОКР. По угловому коэффициенту прямой, построенной для основных линий определяли $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle$.

Микронапряжения II рода определяли по формуле:

$$\mathbf{G} = \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \mathbf{E} \tag{6}$$

где Е – модуль Юнга.

2.5 Методика растровой электронной микроскопии

Растровый электронный микроскоп (рисунок 2.3) – прибор класса электронный микроскоп, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким
(до 0,4 нм) пространственным разрешением, также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв. Основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом [21].



Рисунок 2.3 – Растровый электронный микроскоп.

Метод энергодисперсионного анализа (микрорентгеноспектральный анализ)

Волнодисперсионный метод определяет элементный состав испускаемого рентгеновского спектра по длине волны.

Энергодисперсионный метод определяет элементный состав испускаемого рентгеновского спектра по энергии.

INCA WAVE 500 или Wave 700 – это волнодисперсионные (ВДС) системы анализа рентгеновского излучения. Они используют волновые свойства рентгеновских лучей. В этой главе обсуждаются различные типы сигналов, генерируемых при взаимодействии электронного зонда с образцом.

Микроанализ, как следует из названия, это анализ на микроскопическом уровне, позволяющий получить информацию о структуре, фазовом и химическом составе образца.

Существует большое количество аналитических методов, позволяющих использовать многочисленные типы сигналов генерируемых В образце при взаимодействии с электронным зондом. Рентгеновский микроанализ позволяет получать информацию об элементном составе образца – в смысле, как концентрации элементов, так и их распределения.

Типы сигналов

Пучок электронов (электронный зонд), как показано на рисунке 2.4 взаимодействует с приповерхностным участком образца глубиной приблизительно несколько микрон. Глубина взаимодействия зависит как от ускоряющего напряжения, так и от плотности материала. В результате взаимодействия появляются многочисленные сигналы, которые можно обнаружить с помощью разнообразных детекторов для получения информации об образце. К числу этих сигналов относится эмиссия вторичные электронов низкой энергии, генерация Оже-электронов, эмиссия характеристического и тормозного рентгеновского излучения, эмиссия обратно рассеянных (отраженных) электронов, катодо-люминесценция и др. Объем зоны взаимодействия пучка электронов с образцом непосредственно определяетпространственное разрешение и глубину, на которой можно выполнить анализ.



Рисунок 2.4 – Типы сигналов, генерируемых электронным зондом.

Если спектр какого-либо элемента содержит линии К, L и М – серий, то линии К серии обладают наибольшей энергией, т.е. располагаются ближе к правому краю спектра по шкале, выраженной в единицах энергии (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Характеристическое ретгеновское излучение.

По закону Мозли, для рентгеновских линий внутри одной серии существует прямая зависимость энергии излучения от атомного номера химического элемента: $E = q (Z - q)^2$. Где E – энергия, Z – атомный номер эмитирующего атома (q константа). Если можно определить энергии или длины волн эмитированного спектра, то можно сделать выводы об элементах, содержащихся в образце. Это основа рентгеноспектрального анализа. Если по характеристическому спектру определить линии участвующих элементов и измерить их интенсивность, то на этой основе можно выполнить количественный анализ элементов.

Стандарты для микроанализа – это материалы, используемые для определения соотношений между интенсивностью спектрального пика и концентрацией элемента в образце. Это быть могут чистые элементы или соединения. Система энергодисперсионного мироанализа Inca Energy поставляется со встроенной базой данных в которой записаны готовые данные о стандартах для всех элементов (концентрации и интенсивности, отнесенные к интенсивности кобальта при тех же условиях). Это позволяет выполнять количественный микроанализ в широком диапазоне условий не используя собственный набор стандартов, а лишь периодически проводя количественную оптимизацию по одному выбранному чистому элементу. Точность анализа можно улучшить, включив в базу данных собственные измеренные стандартные образцы.

2.6 Метод просвечивающей электронной микроскопии

Просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп (ПЭМ, англ, TEM – Transmission electron microscopy) – устройство для получения изображения ультратонкого

образца путём пропускания через него пучка электронов. На рисунке 2.6 показана схема ПЭМ: электронный пучок формируется в электронной пушке 1 катод – раскаленная вольфрамовая нить, испускает электроны, которые ускоряются на пути к аноду мощным электрическим полем, проходят через отверстие анода. Энергия электронов на выходе колонны, состоящий из секционной ускорительной трубки, электронной пушки и системы отклонений, определяется величиной ускоряющего напряжения на электронной пушке и в различных типах ПЭМ может меняться в пределах до 200 кэВ.



1 – катод; 2 – двухступенчатая электромагнитная линза (конденсор);
3 – объект; 4 – объективная линза; 5 – первичное изображение;
6 – промежуточное изображение; 7 – промежуточная линза
Рисунок 2.6 – Принципиальная оптическая схема ПЭМ [24].

Полученный узкий интенсивный пучок быстро летящих электронов вводится в систему электромагнитных линз 2 электронного микроскопа. Данные линзы предназначены для того, чтобы получить электронный пучок с минимальным угловым расхождением. При использовании совместно ускорительной колонны и системы конденсорных линз позволяет получить электронные пучки разного диаметра. При работе в режиме изображений при помощи системы конденсорных линз получают параллельный

пучок электронов. Система отклонения предназначена для электронного наклона пучка в режиме изображения и дифракции.

После фокусирования двухступенчатой электромагнитной линзой электронные лучи, проходят через объект 3.

Пройдя через образец, электроны попадают в объективную линзу 4, которая имеет небольшое увеличение (~ 50). Данная линза является ключевой в дальнейшем формировании изображения, поэтому она снабжена корректором астигматизма – стигматором. Диафрагма объективной линзы расположена на задней фокальной плоскости объективной линзы. В последних моделях микроскопов изображение выводятся на монитор компьютера при помощи цифровых ПЗС камер.

В ПЭМ используются электромагнитные линзы, которые состоят из полюсного наконечника, обмотки и магнитопровода. Полюсный наконечник является концентратом магнитного поля. Магнитный поток сжимается в зазоре конденсора. Электроны, проходя через объективную линзу, под действием магнитного поля отклоняются в направлении оптической оси и фокусируются в точке оптической оси (в фокусе линзы) [24].

Электронная микроскопия позволяет решать разнообразные и сложные задачи металловедения и физики металлов. Это осуществимо благодаря значительно усовершенствованию конструкции электронного микроскопа, уникальному сочетанию возможностей прямого и дифракционного исследования самых тонких деталей морфологии металлов И сплавов, дефектов кристаллической решетки, кристаллографической структуры малых локальных областей, динамики различных процессов, а также достижениям в методической области и, конечно, успешному развитию теории формирования дифракционного изображения структуры кристаллических объектов [25].

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) применяется для характеристики структуры материала, как в объеме образца, так и в его приповерхностной области.

Для проведения фазового анализа индицирование микродифракционных картин, как правило, является составной частью электронно-микроскопических исследований.

Фазовый анализ проводили с помощью кольцевых и точечных микродифракционных картин. Расчет микродифракционных картин заключался в определении межплоскостных расстояний. Для этого измеряли расстояние от точечного рефлекса до центрального пятна или, в случае кольцевых рефлексов, радиусы дифракционных колец г, а затем по известной формуле:

$$\frac{1}{d} = \frac{r}{\lambda L}$$
(7)

где λL – дифакционная постоянная электронного микроскопа; r – радиус дифракционного кольца или расстояние от точечного рефлекса до центрального пятна; находили межплоскостные расстояния – d [26]. Полученные таким образом межплоскостные расстояния сравнивали с табличными данными для каждой из предполагаемых фаз и индицировали микродифракционную картину. При расшифровке микродифракционных картин использовали международные базы дифракционных картин PDF.

Для измерения межплоскостного расстояния использовали такие формулы: для тетрагональной кристаллической решетки:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
(8)

для гексагональной кристаллической решетки:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
(9)

Постоянная микроскопа, на котором проводились исследования, составляла 36,9 см · Å

При проведении электронно-микроскопических исследований было обнаружено, что материал покрытий характеризуется микрокристаллической или нанокристаллической структурой. Микродифракционные картины от подобных покрытий имеют соответственно кольцевой или квазикольцевой вид. В силу хаотичного расположения относительно друг друга кристаллов в мелкодисперсных агрегатах на кольцевых микродифракционных картинах от них наблюдаются все кольцевые рефлексы, которые характерны для кристаллической решетки данного материала.

2.7 Методика оценки среднего размера зерен материала покрытий по параметрам микродифракционных картин

В основе данной методики лежит способ оценки среднего размера зерен ультрадисперсных материалов по числу рефлексов на дебаевских кольцах микродифракционных картин, полученных при электронно-микроскопическом анализе [27, 28].

В [27, 28] предлагается, используя корреляционную кривую, приведенную на рисунке 2.7, связывать сплошность дифракционных колец со средним размером зерен, формирующих дифракционные рефлексы. Полагая, что между средним размером зерен, формирующих дифракционную картину, и числом точечных рефлексов существует линейная зависимость, можно представить, что средний размер зерен d_{cp}, ограниченных селекторной диафрагмой произвольных размеров, равен:

$$d_{cp} = d_{cp}^{0} \cdot (D_s / D_s^{0}), \tag{10}$$

где $D_s - pазмер$ изображения вырезаемого селекторной диафрагмой, в [25, 26] $D_s^{0} = 0,9$ мкм; $d_{cp}^{0} - c$ редний размер зерна по кривой на рисунке 2.7. В (6) отношение D_s/D_s^{0} используется для учета размера селекторной диафрагмы D_s , отличного от размеров селекторной диафрагмы D_s^{0} , использовавшейся при определении зависимостей, представленных на рисунке 2.7.

Вышеописанный метод позволяет экспрессно определять средний размер зерна исследуемого материала [21].



Рисунок 2.7 – Корреляционная зависимость между средним размером зерен d_{cp} и числом точечных рефлексов n формирующих кольцевой рефлекс типа (111) микродифракционной картины тонких пленок из диоксида циркония.

2.8 Измерение среднего диаметра зерна методом случайных секущих

Для измерения среднего размера зерна на фотографию, полученную методом ПЭМ, наносились в двух взаимно перпендикулярных направлениях: одно направление совпадало с поперечным размером частиц, другое соответственно продольному размеру частиц. Поперечный размер зерна соответствовал диаметру зерна, а длина высоте столбца, который определяется толщиной слоя.

Определение среднего диаметр зерна проводилось методом случайных секущих [29]. Для этого на фотографию, полученную методом ПЭМ, произвольным образом наносились прямолинейные секущие, в направлении, перпендикулярном диаметру зерна. Отмечались места пересечения этих секущих с границами зерна. Расстояние между пересечениями (с учетом увеличения фотографии) соответствует d_i, т.е:

$$d_i = \frac{R_i}{M} \tag{11}$$

где R_i – расстояние между пересечениями секущей с границей зерна на фотографии и М – ее увеличение. Для каждого образца выполнялось ~ 80 – 100 измерений. Средний диаметр зерна в объеме материала определялся по соотношению [30]:

$$d = \frac{\sum_{i=1}^{N} d_i}{N}$$
(12)

где N – число измерений, d_i – текущий размер диаметра зерна.

2.9 Избыточная плотность дислокаций, локальная картина полей напряжений и кривизна-кручение кристаллической решетки вблизи различных особенностей дефектной структуры материала

Дальнодействующие поля напряжений играют важную роль в формировании предела текучести, деформационном упрочнении и особенно в разрушении кристаллических материалов. Велика их роль и в эволюции дефектной структуры.

Дальнодействующие поля напряжений можно изучать методом дифракционной электронной микроскопии. Этот метод позволяет регулировать локальность измерения полей напряжений в широких пределах (от одной десятой до сотен микрон). При этом величины дальнодействующих полей напряжений восстанавливаются по картине структуры материала несколькими способами: 1) по радиусу изгиба дислокаций в плоскости скольжения, 2) по расстоянию между дислокациями и параметрами

дислокационных скоплений, 3) по расстоянию между активными плоскостями скольжения и, наконец, 4) по параметрам изгибных экстинкционных контуров. Именно последний (четвертый) способ и был использован при изучении дальнодействующих полей напряжений в исследуемых в настоящей работе материалах.

Изгибный экстинкционный контур является результатом дифракционного контраста, наблюдаемого на электронно-микроскопическом изображении структуры сильно деформированного кристалла. Это геометрическое место точек, где данное семейство атомных плоскостей остается параллельным самим себе и, следовательно, находится в одинаковом отражающем положении.

Изгиб кристаллической решетки может быть: а) чисто упругим, создаваемым полями напряжений, накопленными из-за несовместности деформации, например, зерен поликристалла, матрицы материала и недеформируемыми частицами; б) пластическим, если изгиб создается дислокационными зарядами, т.е. избыточной плотностью дислокаций, локализованной в некотором объеме материала, и в) упруго-пластическим, когда в материале присутствуют оба источника полей.

По наличию в материале изгибных экстинкционных контуров методом электронной микроскопии можно измерить остаточные дальнодействующие поля напряжений. Именно их присутствие приводит к изгибу фольги или соответствующей кривизне кристаллической решетки, если фольга сохраняет форму пластины. Процедура измерения величины дальнодействующих полей напряжений и избыточной плотности дислокаций сводится к определению градиента кривизны фольги или кристаллической решетки $\chi = \frac{\partial \varphi}{\partial \ell}$. Дальнодействующее поле напржений расчитываетя по формуле:

$$\sigma = \sigma_{\partial}^{\rm ynp} + \sigma_{\partial}^{\rm nn} \tag{13}$$

Если в исследуемом участке фольги имеет место упругий изгиб, то амплитуда дальнодействующих полей напряжений может быть определена по следующей формуле:

$$\sigma_{\partial}^{ynp} = Gt \frac{\partial \varphi}{\partial \ell} \tag{14}$$

где G – модуль сдвига, t – толщина фольги.

Толщина фольги составляет 2·10³ Å, модуль сдвига равен 83 ГПа. Если дальнодействующие поля напряжений созданы пластическим изгибом то:

$$\sigma^{n_a}{}_{\partial} = Gb_{\sqrt{\rho_{\pm}}} \tag{15}$$

где b – вектор Бюргерса, ρ_± – избыточная плотность дислокации. В случае упругопластического изгиба следует использовать соответствующую комбинацию формул (14) и (15).

Избыточная плотность дислокаций $\rho_{\pm} = \rho_{+} - \rho_{-} (\rho_{+} u \rho_{-} - плотность соответственно положительно и отрицательно заряженных дислокаций) измерялась локально по градиенту разориентировки [31]:$

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \ell} \tag{16}$$

где b - вектор Бюргерса дислокаций, $\frac{\partial \varphi}{\partial \ell}$ – градиент кривизны фольги или кривизнакручение кристаллической решетки χ .

Но так как в данной работе дислокации не наблюдаются, то ρ_{\pm} нет, а это значит, что и пластическая деформация отсутствует. Изгиб осуществляется только за счет упругой деформации.

Величина $\chi = \frac{\partial \varphi}{\partial \ell}$ определялась путем смещения экстинкционного контура ($\Delta \ell$) при контролируемом угле наклона фольги ($\Delta \phi$) в колонне микроскопа с помощью гониометра. При этом желательно, чтобы вектор действующего отражения \vec{g} был перпендикулярен оси наклона гониометра (ОНГ). В противном случае требуется пересчет, т.к. плоскость действующего отражения уже не будет содержать ось наклона гониометра. Необходимо отметить, что участок фольги, на котором проводится измерение, не должен содержать на пути перемещения контура границ раздела или разориентировки, т.е. изгиб фольги должен быть непрерывным. Специальными опытами установлено, что ширина контура в величинах разориентировок для ГЦК сплавов на основе никеля, меди и железа и мартенситных сталей [32] составляет ~ 1°. Это означает, что при повороте гониометра на величину $\Delta \phi \approx 1^\circ$ изгибный экстинкционный контур смещается на расстояние, равное своей ширине, т.е. $\Delta \ell \approx \ell$ (при этом должно выполняться условие $\vec{g} \perp$ ОНГ). Эта величина ($\Delta \phi \approx 1^\circ$) в сочетании с шириной контура ℓ позволяет определить градиент разориентировки [32]:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \ell} = 1,7 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{\ell} \text{ [pad/cm]}. \tag{17}$$

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Исследование многослойных покрытий Zr-Y-O/Si-Al-N методом микрорентгеноспектрального анализа

Методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием метода картирования поперечного сечения многослойного покрытия на основе Zr-Y-O/Si-Al-N было установлено, что слои многослойного покрытия действительно состоят из элементов Zr, Y, O, Si, Al, N. На рисунке 3.1 представлены результаты MPCA в выделенной области поперечного сечения покрытия и распределение элементов по сечению многослойного покрытия (красным прямоугольником выделена область исследования).



Рисунок 3.1 – Результаты МРСА в режиме картирования.

В характеристическом излучении видны присутствующие в многослойном покрытии элементы. Видно, что темный слой в своем составе содержит такие элементы как Zr, Y, O, светлый слой такие элементы как Si, Al, N.

3.2 Исследование многослойных покрытий на основе и Zr-Y-O/Si-Al-N методом рентгеноструктурного анализа (под нагрузкой в режиме «in-situ»)

Методом рентгеноструктурного анализа ранее было установлено, что в однослойных покрытиях на основе Zr-Y-O/Si-Al-N в слое Zr-Y-O присутствуют фазы ZrO₂, в различных структурных модификациях [34 – 37]. Фаза ZrO₂ представлена двумя

модификациями: тетрагональной (t) и моноклинной (m). Фаза Si_3N_4 имеет две гексагональные модификации с разными параметрами решетки, соединение AlN имеет также гексагональную решетку. В таблице 3.1 представлены фазы, которые могут присутствовать в этих покрытиях в соответствии с равновесной диаграммой состояния, их тип кристаллической решетки и теоретические параметры кристаллической решетки, взятые из банка данных JCPDS.

Таблица 3.1 – Фазы, тип кристаллической решетки, пространственная группа, теоретические параметры кристаллической решетки фаз в покрытиях на основе Zr-Y-O и Si-Al-N

Фаза	Тип кристаллической	Пространственная	Параметр кристаллической
	решетки	группа	решетки а, (Å)
ZrO ₂	тетрагональная	P4 ₂ /nmc	a = 5,12, b = 5,12, c = 5,25
ZrO ₂	тетрагональная	P4 ₂ /nmc	a = 3,64, b = 3,64, c = 5,27
ZrO ₂	моноклинная	P2 ₁ /b	a = 5,3129, b = 5,2125, c = 5,1471
Si ₃ N ₄	гексагональная	P6 ₃ /m	a = 4,065, b = 4,065, c = 4,906
Si ₃ N ₄	гексагональная	P3 ₁ c	a = 7,475, b = 6,727, c = 3,732
AlN	гексагональная	P6 ₃ mc	a = 3,1114, b = 3,1114, c = 4,9792

В исследуемом образце в многослойном покрытии определение фактических количественных характеристик структуры методом PCA проведено только для фазы ZrO_2 в тетрагональной модификации. Сложность в определении этих же характеристик для других фаз заключалась в том, что рефлексы фаз Si_3N_4 и AlN отсутствуют (из-за большой разницы массового коэффициента поглощения).

На рисунке 3.2 представлены рентгенограммы многослойного (Zr-Y-O/Si-Al-N) покрытия с толщиной каждого слоя покрытия 1 мкм. Общая толщина покрытия составляла 10 мкм. Видно, что покрытие в своем составе имеет фазы ZrO_2 в моноклинной и тетрагональной модификации. Причем количество моноклинной фазы составляет не больше 2 – 3 %. На рентгенограмме видно, что материал покрытия на основе ZrO_2 имеет ярко выраженную текстуру, что характерно для столбчатой структуры типичной этого типа покрытий.



Рисунок 3.2 – Рентгенограммы покрытия на основе Zr-Y-O в исходном состоянии.

Для слоя покрытия на основе Zr-Y-O были определены количественные характеристики структуры: параметр кристаллической решетки, размер блоков когерентного рассеяния, микроискажения кристаллической решетки. Данные параметров тонкой структуры для исходного образца и отожженного при температуре 900 °C представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Параметр кристаллической решетки, размер областей когерентного рассеяния, микроискажения кристаллической решетки в слое покрытия на основе Zr-Y-O

Образец	a, Å	c, Å	c/a	D, нм	$\Delta d/d$
2НКОЦ - 15т	$5,\!122\pm0,\!001$	$5,232 \pm 0,001$	1,022	100 ± 2	$0,003\pm0.001$
исходный					
2НКОЦ - 15т	$5.115 \pm 0,001$	$5.228 \pm 0,001$	1,022	60 ± 3	0.002 ± 0.001
после отжига при					
900 °C					

Видно, что параметр кристаллической решетки изменяется, причем степень тетрагональности (отношение с/а) остается неизменной. Это свидетельствует о некоторой деформации кристаллической решетки. Размер областей когерентного рассеяния уменьшается при высокотемпературном отжиге, что говорит об измельчении тонкой структуры покрытия. По данным наших экспериментов в наноматериалах, как правило,

размер областей когерентного рассеяния совпадает с размеров зерен. Размер микроискажений кристаллической решетки также несколько меньше после отжига при 900 °C. На рисунке 3.3 приведены рентгенограммы исходного многослойного покрытия и после отжига при температуре 900 °C. Видно, что в результате действия температуры изменилась текстура, т.е. изменилась интенсивность основных рефлексов тетрагональной фазы. Практически отсутствуют рефлексы моноклинной фазы.



Рисунок 3.3 – Рентгенограммы многослойных покрытий в исходном состоянии (1) и после отжига при 900 °С (2).

Таким образом, отжиг при температуре 900 °С приводит к уменьшению количества моноклинной фазы, изменению преобладающего направления. Если в исходном состоянии максимальную интенсивность имел рефлекс (111) тетрагональной фазы, то после отжига максимальную интенсивность имеет рефлекс (200) этой же фазы. Степень тетрагональности кристаллической решетки не изменяется, размер блоков когерентного рассеяния уменьшается.

3.3 Исследование многослойных покрытий на основе Zr-Y-O и Zr-Y-O/Si-Al-N методом просвечивающей электронной и высокотемпературной микроскопии в режиме «in-situ»

Методом электронной микроскопии показано, что зеренная структура покрытия в слое на основе системы Zr-Y-O является столбчатой. Продольный размер зерен фазы ZrO₂ совпадает с осью роста покрытия и определяется толщиной слоя, а поперечный размер зерна в слое у границы слоев в среднем не превышает ~ 80 нм. На рисунке 3.4 представлено электронно-микроскопическое изображение столбчатой структуры покрытия на основе ZrO₂.



а – светлопольные изображение поперечного сечения многослойного покрытия;
 б – граница слоев на основе;

в - слой покрытия на основе Zr-Y-O;

Рисунок 3.4 – Электронно-микроскопическое изображение многослойных покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N с толщиной отдельных слоев 1000 нм.

На рисунке 3.5 приведено светлопольное изображение участка фольги и микродифракционная картина покрытия на основе Zr-Y-O с участков 1, 2, 3 (обозначены кружками на рисунке 3.5) в исходном состоянии.

На рисунке 3.5 видно, что на участке 1 присутствует фаз β -ZrO₂ с параметрами кристаллической решетки a = 5,12 Å и c = 5,25 Å, на участке 2 та же фаза, но в отражающем положении находится другая плоскость, на участке 3 обнаружены две тетрагональные фазы (t и t' с меньшим параметром кристаллической решетки a = 3,64 Å, b = 3,64 Å, c = 5,27 Å) и моноклинная модификация ZrO₂ с параметрами кристаллической решетки a = 5,31 Å, b = 5,21 Å, c = 5,15 Å.



а – светлопольное изображение поперечного сечения;

б – микродифракционная картина и схема ее индицирования участка 1;

в – микродифракционная картина и схема индицирования участка 2;

г – микродифракционная картина и схема индицирования участка 3;

д – кольцевая микродифракция и схема ее индицирования;

Рисунок 3.5 – Электронно-микроскопическое изображение многослойных покрытия на основе Zr-Y-O в исходном состоянии.

Методами ренгеноструктурного анализа и электронной микроскопии обнаружено, что в исходном состоянии структура слоя на основе Zr-Y-O в многослойном покрытии Zr-Y-O/Si-Al-N представлена тетрагональной фазой в двух модификациях и моноклинной фазой.

3.3.1 Влияние температуры на структурно-фазовое состояние слоя Zr-Y-O в многослойном покрытии на основе Zr-Y-O/Si-Al-N

Эксперименты по прямому наблюдению механизмов мартенситных переходов весьма редки. В статье [38] «in-situ» методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наблюдали мартенситный переход ZrO₂ из тетрагональной фазы (t) в моноклинную (m). В этом эксперименте использовали тетрагональные бездефектные монокристаллы ZrO₂ размером 0,2 мкм. Вводя неоднородности в кристаллы, вызывали фазовый переход тетрагональной фазы в моноклинную в отдельных частицах, когда амплитуда напряжения превышала критическое значение. Затем наблюдали движение межфазных границ «in-situ» между тетрагональной и моноклинной фазовый переход орторомбической фазы в моноклинную (39].

Полагают, что в основе этих переходов лежат дислокационные механизмы. В пользу этого приводят такие факты, как существование ступенек атомных размеров на

межфазных границах и прямое участие решеточных дислокаций (частичных дислокаций Шокли), полюсного механизма, а в некоторых случаях и поперечного скольжения дислокаций в формировании мартенситной фазы.

По-прежнему остается не понятным как ведет себя материал в процессе нагрева, особенно наноматериал. Известно только, что во многих случаях при измельчении зерен, снижается температура фазового перехода [40].

В данной части работы была поставлена задача проследить изменения, происходящие при температурах от комнатной до 900 °C. Для этого электронномикроскопические исследования проводили в режиме «in-situ» в высокотемпературной камере. Образец закрепляли между двумя молибденовыми кольцами, которые крепили к держателю. Программа нагрева выставлялась с помощью управляющего компьютера. При определенных температурах (400 – 900) °C проводили электронно-микроскопические исследования поперечного сечения образца (образец готовился на приборе ION Slicer (9100 IS1)).

Сначала образец нагревали от комнатной температуры до 400 °C в течение 30 минут. Во время нагрева образец начинал дрейфовать, ожидался конец дрейфа, после чего производили съемку поперечного сечения. Подобные нагревы проводили при температурах 450 °C, 475 °C, 600 °C и 900 °C. Время выдержки образцов составляло около 120 минут. Скорость нагрева держателя в высокотемпературной камере был 100 °C/мин.

Методом электронной микроскопии в режиме нанодифракции установлено, что в слое покрытия в исходном состоянии основными фазами являются фазы ZrO_2 в моноклинной и тетрагональной модификациях. На рисунке 3.6 приведено светлопольное изображение участка фольги и микродифракционная картина покрытия на основе Zr-Y-O с участка 3 в исходном состоянии. Видно, что на этом участке присутствуют фазы β -ZrO₂ имеющая параметры кристаллической решетки a = 5,12 Å и c = 5,25 Å и моноклинная модификация ZrO₂ с параметрами кристаллической решетки a = 5,31 Å, b = 5,21 Å, c = 5,15 Å.

На рисунке 3.5 г приведено изображение слоя Zr-Y-O в режиме микродифракции, (съемку проводили со всего видимого участка) при которой возможно получить только кольцевые микродифракции, поскольку поперечный размер зерна в слое покрытия не превышает 50 нм. Здесь, также как и в режиме нанодифракции мы наблюдаем тетрагональную и моноклинную фазы равновесной диаграммы состояния Zr-O (рисунок 3.5 г). На схеме индицирования обозначены только не совпадающие рефлексы моноклинной и тетрагональной фаз.



а – светлопольное изображение поперечного сечения;
 б – микродифракционная картина и ее схема индицирования;
 в – схема индицирования;

Рисунок 3.6 – Электронно-микроскопическое изображение многослойного покрытия на основе Zr-Y-O/Si-Al-N в исходном состоянии.

В таблице 3.3 приведены диаметры проиндицированной дифракционной картины, приведенной на рисунке 3.6.

Таблица 3.3 – Индицирование микродифракционной картины, приведенной на рисунке 3.6

d, Å	Тетра a = 5.25 Å; c = 5.12 Å	Тетра a = 3.64 Å; c = 5.27 Å	Моно a = 5.21 Å; b = 5.26 Å; c = 5.37 Å
1.85	1.83_202	1.84_112	1.85_220
1.59	1.58_113	1.58_103	1.6_222
1.423			1.43_231
	1.36_321	1.39_312	1.37132
1.358	1.38_312		1.33_004
1.138	1.13_420		

На рисунке 3.7 представлено электронно-микроскопическое изображение микродифракционная картина и схема индицирования участка фольги во время отжига при 400 °C. Видно, что количество не совпадающих колец (отражений) на дифрактограмме существенно увеличивается. Это свидетельствует о большем количестве зерен, находящихся в отражающем положении.

В таблице 3.4 представлены диаметры проиндицированной дифракционной картины, приведенной на рисунке 3.7.



а – светлопольное изображение поперечного сечения;

б – микродифракционная картина и ее схема индицирования;

в – схема индицирования;

Рисунок 3.7 – Электронно-микроскопическое изображение многослойного покрытия на основе Zr-Y-O/Si-Al-N при температуре отжига 400 °C.

Таблица 3.4 – Индицирование микродифракционной картины, приведенной на рисунке 3.7

		Моно	
d, Å	Тетра	a = 5.21 Å; b = 5.26 Å;	Тетра
	a = 5.12 Å; c = 5.25Å	c = 5.375 Å	a = 3.64 Å; c = 5.27Å
3.08	2.96_111		3.01_101
2.61	2.6_002	2.63_020	2.64_002
2.58		2.55102	2.57_110
1.89		1.85_220	
1.67		1.66_130	
1.6	1.58_113	1.6_222	1.58_103
	1.55_311	1.5_312	1.56_211
1.53		1.56131	
1.34	1.36_321	1.33_004	
	1.23_114		1.17_114
			1.18_301
1.2			1.19_213
	1.13_420		1.17_114
1.14			
1.09	1.1_421		
1.02	1.04_422		1.05_312

Необходимо отметить, что если при температурах 400 °C и 450 °C (рисунок 3.8) количество несовпадающих рефлексов тетрагональной и моноклинной фаз примерно одинаковое, то при температуре 475 °C видны только несовпадающие рефлексы тетрагональной фазы (рисунок 3.9), что снова свидетельствует об изменение отражающих положений на этом участке фольги.

В таблице 3.5 представлена расшифровка кольцевой микродифракции покрытия, отожженного при температуре 450 °C.



а – светлопольное изображение поперечного сечения;

б – микродифракционная картина и ее схема индифицирования;

в -схема индицирования;

Рисунок 3.8 – Электронно-микроскопическое изображение многослойного покрытия на основе Zr-Y-O/Si-Al-N при температуре отжига 450 °C.

Таблица 3.5 – Индицирование микродифракционной картины, приведенной на рисунке 3.8

Åb	Тетра 2 – 5 12 Å:	Моно 2 – 5 21 Å· b – 5 26 Å·	Татра
u, A	a = 5.12 Å, c = 5.25 Å	a = 5.21 A, b = 5.20 A, c = 5.375 Å	a = 3.64 Å; c = 5.27 Å
3.08	2.96_111		3.01_101
	2.6_002	2.63_020	2.57_110
2.61			2.64_002
2.32		2.34_120	
1.86		1.85_220	1.84_112
1.68		1.66_130	
	1.58_113	1.59222	1.56_211
1.58			1.58_103
1.5	1.49_222	1.5_312	1.5_202
	1.28_400	1.33_004	1.29_220
1.32	1.31_004		1.32_004
			1.18_301
			1.19_213
1.19			1.24_104
1.09	1.1_224		
1.02	1.04_422		1.05_312

Выше температуры 475 °С (рисунок 3.9) на микродифракционных картинах вновь появляются рефлексы, соответствующие моноклинной и тетрагональной фазам при съемке с одного и того же места. Интересно отметить, что меняется муаровый узор, что может свидетельствовать о мартенситных фазовых превращениях в слое покрытия.

Индицирование, отожженной поверхности при температуре 475 °C (рисунок 3.9), представлено в таблице 3.6.



а – светлопольное изображение поперечного сечения слоя покрытия на основе Zr-Y-O;

б – микродифракционная картина и ее схема индицирования;

в – схема индицирования;

Рисунок 3.9 – Электронно-микроскопическое изображение многослойного покрытия на основе Zr-Y-O/Si-Al-N при температуре отжига 475 °C.

Таблица 3.6 – Индицирование микродифракционной картины, приведенной на рисунке 3.9

d, Å	Тетра a = 5.12 Å; c = 5.25 Å	Моно a = 5.21 Å; b = 5.26 Å; c = 5.375 Å	Тетра a = 3.64 Å; c = 5.27 Å
3.01	2.96_111		3.01_101
1.88		1.85_220	1.84_112
1.7	1.71_221	1.7_122	
1.6	1.58_113	1.6_222	1.58_103
	1.49_222	1.5_312	1.56_211
1.52	1.55_311		1.5_202
1.33		1.33_004	1.32_004
	1.23_114		1.18_301
1.21			1.19_213
1.16	1.17_313		1.17_114
1.09	1.1_422		
1.02	0.99_115		1.05_312

При дальнейшем увеличении температуры (600 – 900) °С, как мы видим на рисунках 3.10 и 3.11, начинается новый фазовый переход. При температуре 600 °С имеется ZrO₂ в двух модификациях тетрагональной и моноклинной, а уже при температуре отжига в 900 °С мы наблюдаем только тетрагональную фазу.

В таблицах 3.7 и 3.8 представлены индицирования микродифракционных картин в соответствии с рисунками 3.10 и 3.11



а – светлопольное изображение поперечного сечения;

б – микродифракционная картина и ее схема индифицирования;

в – схема индицирования;

Рисунок 3.10 – Электронно-микроскопическое изображение многослойного покрытия на основе Zr-Y-O/Si-Al-N при температуре отжига 600 °C.

Таблица 3.7 – Индицирование микродифракционной картины, приведенной на рисунке 3.10

	Тетра	Моно а = 5.21 Å: b = 5.26 Å:	Тетря
d, Å	a = 5.12 Å; c = 5.25 Å	c = 5.375 Å	a = 3.64 Å; c = 5.27 Å
3.22		3.18_111	
3.08	2.96_111		3.01_101
2.35		2.34_120	
2.14	2.12_112		2.13_102
1.86	1.83_202	1.85_220	1.84_112
1.62		1.62_212	
1.58	1.58_113	1.59222	1.58_103
1.53	1.55_311	1.5131	1.56_211
	1.28_400	1.33_004	1.29_220
1.31	1.31_004		1.32_004
	1.23_114		1.18_301
1.2			1.19_213
1.09	1.5_224		
1.01	1.04_422		



а – светлопольное изображение поперечного сечения;

б – микродифракционная картина и ее схема индифицирования;

в – схема индицирования;

Рисунок 3.11 – Электронно-микроскопическое изображение многослойного покрытия на основе Zr-Y-O/Si-Al-N при температуре отжига 900 °C.

Таблица 3.8 – Индицирование микродифракционной картины, приведенной на рисунке 3.11

	Тетра	Тетра	Моно
d, Å	a = 5.25 Å; c = 5.12 Å	a = 3.64 Å; c = 5.27 Å	a = 5.21 Å; b = 5.26 Å;
			c = 5.37 Å
3.02		2.99_101	
2.64	2.6_002	2.64_002	
2.14	2.12_112	2.13_102	
1.85	1.83_202	1.84_112	1.85_220
1.6	1.58_113	1.58_103	1.6_222
1.51	1.5_222	1.5_202	1.5_312
	1.31_004	1.32_004	1.33_004
1.3	1.28_400	1.29_220	
1.2	1.23_114	1.19_213	
1.07	1.05_224		

Таким образом, при исследовании фазового состава методом электронной микроскопии установлено, что в зависимости от температуры изменяется фазовый состав в слое покрытия.

3.3.2 Зависимость размера зерна от температуры в слое покрытия на основе Zr-Y-O в многослойном покрытии Zr-Y-O/Si-Al-N

Размер зерен в слое покрытия Zr-Y-O рассчитывали методом секущей (методика описана в подразделе 2.6) [41] для всех температур (400 – 900) °C. Так как зеренная структура слоя является столбчатой, то считали поперечный размер зерна. Данные по поперечному размеру зерен обрабатывали статистически и затем строили распределения зерен по размерам. Известно, что наиболее достоверные данные могут быть получены по темнопольным изображениям. Измерения проводились как по светлопольным, так и по темнопольным изображениям. Статистическая обработка поперечных размеров зерен дает следующие результаты.

В таблице 3.9 представлены микродифракционные картины и распределения зерен по размерам слоя покрытия на основе Zr-Y-O для температур, при которых проводили исследования. Как видно, все распределения зерен по размерам для всех температур одномодальные, близкие к нормальным. Средний размер зерен в исходном образце составляет около 15 нм.

При нагреве до 400 °C распределение заметно «размывается» наиболее вероятные значения смещаются в область больших размеров зерен, средний размер зерен увеличивается до 20 нм. Количество мелких зерен существенно уменьшается. При дальнейшем увеличении температуры доля малых размеров зерен (менее 10 нм) уменьшается и появляются области с большим (до 60 нм) размером зерен. Распределение имеет ассиметричную форму; наблюдается небольшой «хвост» в области больших размеров зерена. При этом наиболее вероятные значения размеров зерен около 20 нм остаются на уровне исходного состояния практически до 900 °C. Доля зерен с минимальным размеров зерен менее 10 нм наименьшая при температурах 475 °C и 900 °C.

Попробуем проинтерпретировать полученные результаты, которые представлены в таблице 3.9. Судя по «размытию» распределения при 400 °С сначала проходит рекристаллизация с увеличением среднего размера зерен до примерно 20 нм. Дальнейшее увеличение температуры до 475 °C ведет к максимальному увеличению среднего размера зерен до 23 нм, и при этом наблюдается максимальное «размытие» распределения зерен по размерам. Это свидетельствует о том, что при этой температуре мартенситный фазовый переход тетрагональной фазы в моноклинную происходит наиболее активно. Известно, способом, стабилизирующим высокотемпературную при что фазу комнатной температуре, является введение в кристаллическую решетку примесных ионов, создающих (в нашем случае иттрий), создающих локальные области сжатия. При этом

образуются твердые растворы с оксидами – стабилизаторами, катионы которых имеют больший размер по сравнению с ионами циркония и вызывают локальные сжимающие напряжения [42]. Ответственным за фазовое превращение тетрагональной фазы в моноклинную может быть уменьшение концентрации иона-стабилизатора в объеме материала. Известно, что при повышении температуры, увеличивается скорость диффузии атомов, в том числе, атомов легирующих элементов, при этом атомы легирующих элементов мигрируют к границам зерен [43]. Это приводит к тому, что количество областей локального сжатия в твердом растворе уменьшается, а, следовательно, стабилизирующее действие иттрия на кристаллическую решетку тетрагональной фазы ZrO₂ уменьшается. Известно, что увеличение количества моноклинной фазы, имеющей больший объем (по разным источникам от 4 % до 9 %), по сравнению с тетрагональной приводит к увеличению внутренних упругих напряжений. Как известно, внутренние упругие напряжения приводят к фазовому переходу (тетрагональной фазы в моноклинную) в этой системе. Релаксация этих напряжений осуществляется, согласно дислокационной модели, за счет образования дислокаций с последующим образование зереннно-субзеренной структуры. Об этом свидетельствует уменьшение внутренних упругих напряжений и уменьшение размеров зерен структуры при 600 °С и выше.



Таблица 3.9 – Гистограммы распределения зерен по размерам для исследуемых

На рисунке 3.12 видно, при температуре 900 °С происходит измельчение размера зерна в покрытии. Межзеренные границы при этом видоизменяются, их общая протяженность их увеличивается, как показано на рисунке 3.12 г, д, е, форма зерен меняется: в исходных столбчатых зернах возникают поперечные границы. Другими словами, идет процесс фрагментации зерен. В слое покрытия после охлаждения структура и форма зерен существенно не изменяется по сравнению с зеренной структурой при 900 °С.



а, г – исходное состояние;

б, д – при температуре 900 °С;

в, е – после охлаждения в колонне микроскопа;

Рисунок 3.12 – Электронно-микроскопическое изображение и схемы зеренной структуры покрытий на основе Zr-Y-O.

На рисунке 3.13 представлен график зависимости поперечного среднего размера зерна от температуры нагрева. Поперечный размер зерен считали методом секущей. Кроме этого метода использовали, метод оценки среднего размера зерен ультрадисперсных материалов числу рефлексов дебаевских по на кольцах микродифракционных картин [27, 28].

В таблице 3.10 приведены данные по определению размера зерен этим методом. Видно, что данные, полученные этим методом коррелируют с данными, полученными методом секущей в пределах ошибки эксперимента. Это хорошо демонстрирует график на рисунке 3.13, где приведены зависимости среднего поперечного размера зерен от температуры, полученные этими методами. Так же, как и для первого метода (метод секущей), максимальное значение размера зерна приходится на температуру 475 °C.



1 – данные по перечному размеру зерна

2 – данные по микродифракциям

Рисунок 3.13 – Зависимость среднего размера зерна от температуры отжига в слое Zr-Y-O в многослойном покрытии Zr-Y-O/Si-Al-N.

Таблица 3.10 – Значение кривизны-кручения кристаллической решетки в слое покрытия на основе Zr-Y-O при исследованных температурах отжига.

Температура	Среднее значение	Средний размер зерна	Среднее значение
(°C)	поперечного размера	по микродифракциям,	кривизны кручения χ,
	зерна, нм	НМ	(рад / см ⁻¹) · 10 ⁻⁴
Исходный	14.51	24.4	2.51
400	20.43	24.1	3.28
450	21.43	26.2	4.27
475	23.34	21.5	3.82
600	19.3	19.4	2.02
900	22.58	21.77	1.82

В [27, 28] предлагается, используя корреляционную кривую, приведенную на рисунке 2.7, связывать сплошность дифракционных колец со средним размером зерен, формирующих дифракционные рефлексы. Полагая, что между средним размером зерен,

формирующих дифракционную картину, и числом точечных рефлексов существует линейная зависимость. Методика определения размера зерен описана в подразделе 2.6.

Определение внутренних упругих напряжений проводили с использованием параметров изгибных экстинкционных контуров, наблюдаемых на электронномикроскопических изображениях материала покрытия. Изгибные экстинкционные контуры отражают природу деформации локальных участков образца. При определении внутренних напряжений учитывали одну упругую составляющую деформации (методика описана в разделе 2).

В таблице 3.10 приведены значения кривизны-кручения кристаллической решетки, которые характеризуют внутренние упругие напряжения слоя покрытия в многослойном покрытии Zr-Y-O/Si-Al-N. Компоненты тензора внутренних напряжений восстанавливались по параметрам изгибных экстинкционных контуров, наблюдаемых на электронно-микроскопических изображениях слоя покрытия.

Видно, что максимальное значение кривизны-кручения материала приходится на значение температуры 450 °C – 475 °C.

Известно, что в системе подложка-покрытия (в нашем случае слои покрытиепокрытие), всегда возникают внутренние упругие напряжения. При нагреве изменяется внутренняя энергия системы. Этот процесс обусловлен изменениями в любой системе и сопровождается образованием фаз, ростом зерен и т.д. В процессе повышения температуры протекают два конкурирующих процесса: возникновение термических напряжений и их релаксация. [44].

Предположительно, в нашем случае до температур 400 °C – 500 °C идет накопление внутренней энергии, что приводит к увеличению поперечного размера зерен, и, следовательно, кривизны–кручения кристаллической решетки (возникновение напряжений). Далее запускается мартенситный переход тетрагональной фазы в моноклинную (стадия релаксации). В работе [8] авторы наблюдали мартенситный фазовый переход при температуре 500 °C для YSZ покрытий с содержанием иттрия до 3 моль %.

3.3.3 Зависимость размера зерна от времени выдержки при 900 °С в слое покрытия на основе Zr-Y-O в многослойном покрытии Zr-Y-O/Si-Al-N

В таблице 3.11 представлены микродифракционные картины, схемы их индицирования и гистограммы распределения зерен по размерам слоя покрытия на основе Zr-Y-O для температуры 900 °C при разных временах выдержки, при которых проводили исследования.



Таблица 3.11 – Гистограммы распределения зерен по размерам для исследуемых времен выдержки при температуре 900 °C, микроэлектронограммы и схемы их индицирования

Как видно, все распределения зерен по размерам для всех температур одномодальные, близкие к нормальным. Средний размер зерен в исходном образце составляет около 15 нм. Нагрев образца до 900 °С приводит к существенному росту поперечного размера зерен примерно до 20 нм, уменьшается количество мелких зерен, распределение заметно «размывается», максимальное значение поперечного размера зерен увеличивается до 50 нм. При дальнейшем увеличении времени нагрева происходит перераспределение доли мелких и крупных зерен, среднее значение уменьшается. При 70 минутах выдержки наиболее вероятное значение увеличивается до 30 нм, т.е. опять процесс увеличения размера зерен. Об этом свидетельствует идет же И микродифракционная картина. Диаметр точечных рефлексов увеличивается, они становятся более интенсивными. При максимальном значении времени выдержки наиболее вероятное значение уменьшается до 20 нм, при этом средний размер зерен практически не изменяется.

Интересно отметить, что количество линий моноклинной фазы мало и при максимальной длительности отжига они практически отсутствуют. Появляется тетрагональная фаза t' с параметрами кристаллической решетки a = 3.64 Å; c = 5.27 Å. эта фаза характеризуется тем, что при определенном количестве (около 18 %), она препятствует фазовому переходу тетрагональной фазы в моноклинную [42]. Об этом же свидетельствуют данные в таблице 3.12. Видно, что при временах отжига 70 и 120 минут, изменение среднего размера зерен прекращается, одновременно с кривизной кручения кристаллической решетки.

Таблица 3.12 – Значения средних поперечных размеров зерен и кривизны-кручения кристаллической решетки в слое покрытия на основе на основе Zr-Y-O при разной длительности выдержки при температуре 900 °C.

Время (мин)	Среднее значение поперечного размера зерна, нм	Средний размер зерна по микродифракциям, нм	Среднее значение кривизны кручения χ , (см ⁻¹) · 10 ⁻⁴
исходный	14.51	24.4	2.51
20	22.58	21.77	1.82
50	16.15	18.24	2.08
70	19.17	18.58	9.23
120	19.43	20.59	9.23

На рисунке 3.14 видно, что после времени выдержки 50 минут, где средний размер зерен минимальный, далее от 70 минут и далее он практически не изменяется. Не изменяется и кривизна-кручение кристаллической решетки. По всей видимости, при таких временах отжига материал потерял способность к фазовым превращениям из-за наличия большого количества тетрагональной фазы с маленьким параметром решетки.





2 – по микродифракциям

Рисунок 3.14 – Зависимость среднего размера зерна от времени отжига при температуре 900 °C в слое Zr-Y-O в многослойном покрытии Zr-Y-O/Si-Al-N.

выводы

1. Методом импульсного магнетронного распыления сформированы многослойные наноструктурные покрытия на основе систем Zr-Y-O/Si-Al-N с различной толщиной слоев от 0,15 до 5 мкм и с неизменной суммарной толщиной покрытия ~ 10 мкм.

 При исследовании методом рентгенофазового анализа установлено, что слои Zr-Y-O имеют в своем составе фазы ZrO₂ в тетрагональной и моноклинной модификациях.

3. Слои на основе Zr-Y-O в многослойном покрытии Zr-Y-O/Si-Al-N имеют столбчатую структуру, размер столбцов в поперечном сечении достигает 80 нм, высота столбцов около 1000 нм, что в данном случае соответствует толщине нанесенного слоя.

4. Структура слоев на основе Si-Al-N является аморфной.

5. При нагреве в колонне микроскопа образца в режиме «in-situ» в слое Zr-Y-O многослойного покрытия на основе Zr-Y-O/Si-Al-N в интервале температур 400 °C – 475 °C происходит мартенситный фазовый переход тетрагональной фазы ZrO₂ в моноклинную, межзеренные границы при этом видоизменяются, общая протяженность их увеличивается, форма зерен меняется, в исходных столбчатых зернах возникают поперечные границы, т.е. идет процесс фрагментации зерен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД / Е. Н. Каблов, С. А. Мубояджян // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №S. – С. 60-70.

2. Garvie C. Ceramic Steel / C. Garvie, R. H. Hannink R. T. Pascoe // Nature (London). – 1975. – Vol. 258, № 5537. – P. 703–704.

3. Masaki T. Mechanical properties of Y_2O_3 – stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals after aging at high temperature // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – Vol. 69, No 7. – P. 519–522.

4. Microstructural Changes during Isothermal Aging of a Calcia Partially Stabilized Zirconia Alloy / H. J. Hannink [et al.] // J. Am. Ceram. Soc., Columbus. – 1981. – Vol. 3, № 2. – P. 116–136.

5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двоиных систем: Справочник / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1999. – Т. 3, кн. 1. – 872 с.

6. Long-term behavior and application limits of plasm-sprayed zirconia thermal barrier coatings / A. Petra [et al.] // J. Am. Ceram. – 2001. – Vol. 84, № 6. – 1301–1308 c.

7. Kazuhiro Y. Influence of tetragonality on tetragonal-to-monoclinic phase transformation during hydrothermal aging in plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings / Y. Kazuhiro, Y. Goto, H. Takeda // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 84, № 5. – P. 1037–1042.

8. Phase formation and stability in reactively sputter deposited yttria-stabilized zirconia coatings / J. Allen Haynes [et al.] // J. Am. Ceram. – 2001. – Vol. 84, № 5. – P. 929–936.

Zhiqiang Ji. Growth of tetragonal zirconia coatings by reactive sputter deposition /
 Ji. Zhiqiang, J. M. Rigsbee // J. Am. Cream. Soc. – 2001. – Vol. 84, № 12. – P. 2841–2844.

10. Thermodynamics of tetragonal zirconia formation in a nanolaminate film / C. R. Aita [et al.] // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79, № 2. – P. 1176-1178.

11. Jung T. Zirconia thin film deposition on silicon by reactive gas flow sputtering : the influence of low energy particle bombardment / T. Jung, A. Westphal // Materials Science and Engineering: A. – 1991. – Vol. 140. – P. 528-533.

Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука [и др.].; под ред. Х.
 Фунакубо. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.

Медицинские материалы и имплатанты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. Т. 1 / В. Э. Гюнтер [и др.] / под ред. В.Э. Гюнтера. – Томск : Изд-во МИЦ, 2001. – 534 с.

14. Huang X. Microstructure and phase transformation of zirconia-based ternary oxides for thermal barrier coating applications / X. Huang, A. Zakurdaev, D. Wang // J Mater Sci. – 2008. – Vol. 43. – P. 2631-2641 c.

Горелик С. С. Рентгенографический и электронно – оптический анализ / С.
 С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков // – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.

16. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М. : Физматгиз, 1961. – 863 с.

17. Савицкая Л. К. Методы рентгеноструктурных исследований / Л. К.Савицкая.
 – Томск : ТГУ, 2003. – 632 с.

18. Ягодкин Ю. Д. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах / Ю. Д. Ягодкин, С. В. Добяткин // Заводская лаборатория, диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 1. – С. 38–49.

19. Картотека Американского общества ипытаний материалов (ASTM Diffraction Data File) // ASTH, Philadelphia, 1969.

20. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. Справочник / Л.И. Миркин. – М. : Машиностроение, 1979. – 132 с.

Гоулдстейн Дж. Практическая растровая электронная микроскопия / Дж.
 Гоулдстейн / Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. – М. : Мир, 1978. – 656 с.

Эндрюс К. Электронограммы и их интерпретация / К.Эндрюс, Д. Дасон, С. Киоун. – М. : Мир, 1970. – 256 с.

23. Фортуна С. В. Микроструктура покрытий на основе нитрида титана, полученных вакуумными методами : дис. ...канд. тех. наук / С.В. Фортуна. – Томск, 2007.
 – 231 с.

24. Бушнев Л. С. Основы электронной микроскопии / Л. С. Бушнев, Ю. Р. Колобов, М. М. Мышляев. – Томск. :Изд-во Том. Ун-та, 1989. – 218 с.

25. Трофимова Т.И. Курс физики / Т.И. Трофимова. – М. : Высш. шк., 2004. – 544 с.

26. Эндрюс К. Практические методы в электронной / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун ; под ред. В. Н. Верцнера. – Л. : Машиностроение, 1980. – 375 с.

27. Электронно-микроскопический дифракционный анализ ультрадисперсных материалов / Ю. Ф. Иванов [и др.] // Заводская лаборатория. – 1992. – № 12. – С. 38–40.

28. Электронно-микроскопический анализ нанокристаллических материалов /
Ю. Ф. Иванов [и др.] // ФММ. – 1991. – № 7. – С. 206-208.

29. Никоненко Е. Л. Морфология фаз и фазовые превращения при термической обработке суперсплавов на основе Ni-Al-Cr и Ni-Al-Co. Масштабные и концентрационные эффекты : дис. ... канд. физ. – мат. наук / Е.Л. Никоненко. – Томск, 2013. – 260 с.

30. Чернявский В.С. Стереология в металловедении / В.С. Чернявский. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.

31. Богачев И. Н. Влияние хрома на фазовые превращения и упрочнение сталей типа Г13 и 30Г10 / И. Н. Богачев, Т. Д. Эйсмондт // ФММ. – 1970. – Т.30, №6. – С. 1213-1220.

32. Закономерности пластической деформации стали со структурой отпущенного мартенсита / Л. А. Теплякова [и др.] // Пластическая деформация сплавов. Структурно-неоднородные материалы. – Томск: ТГУ, 1987. – С.26–51.

33. Попова Н. А. Эволюция дислокационного ансамбля, внутренние поля напряжений и фазовые превращения при пластической деформации сталей с различной структурой : дис. ...канд. тех. наук / Н. А. Попова. – Томск, 2005. – 297 с.

34. Панин В. Е. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий / В. Е. Панин, В. П. Сергеев, А. В. Панин. – Томск : Изд-во ТПУ. – 2008. – 285 с.

35. Изменение термомеханических свойств теплозащитных покрытий на основе Zr-Y-O при поверхностной обработке медной подложки ионами Zr+ / В. П. Сергеев [и др.] // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 339-344.

36. Thermal-Cycle Durability of Heat-Shielding Coatings on the basis of Zr-Y-O/Si-Al-N under ion treatment of copper substrates / V. P. Sergeev [et al.] // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 880. – P. 146-150.

37. Структурно-фазовое состояние многослойных покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N / М. П. Калашников [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9, № 4. – С. 510-514.

38. Y. H. Ciao Martensitic growth in ZrO_2 - an in situ, small particle, TEM study of a single-interface transformation / Y. H. Ciao, I. W. Chen // Acta metal. mater. – 1990. – Vol. 38. – No 6. – P. 1163–1174.

39. Chen I. W. Theory and experiment of martensitic nucleation in ZrO₂ – containing ceramics and ferrous alloys / I. W. Chen, Y. H. Ciao // Acta Metallurgica – 1985. – Vol. 33. - №
9. – P. 1828-1845.

40. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – 3-е изд. – М. : Металлургия, 1970. – 376 с.
41. Малыгин Г.А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы. // УФН. – 2001. – Т. 171. – №2. – С.187–212.

42. Акимов Г. Я. Особенности фазового превращений в мелкодисперсном диоксиде циркония, деформированном высоким гидростатическим давлением / Г. Я. Акимов, В.М. Тимченко, И. В. Горелик // ФТТ. – 1994. – Т.36. - №12. – С. 3582–3585.

43. Старк Д. Диффузия в твердых телах : пер. с анг. / Д. Старк. – М. : Энергия, 1980. – 239 с.

44. Dwuetapowe formowanie dwukrzemianu tytanu / P. Zukowski [et al.] // Elektronika. Konstrukcje, technologie, zastosowania. – 2011. – № 11. – P. 74–75.

04.06.2018

Антиплагиат

Уважаемый пользователь!

Обращаем ваше внимание, что система Антиплагиат отвечает на вопрос, является ли тот или иной фрагмент текста заимствованным или нет. Ответ на вопрос, является ли заимствованный фрагмент именно плагиатом, а не законной цитатой, система оставляет на ваше усмотрение. Также важно отметить, что система находит источник заимствования, но не определяет, является ли он первоисточником.

Информация о документе:

Имя исходного файла:	: диплом Ник.docx
Имя компании:	Томский гос. Университет
Тип документа:	Книга
Имя документа:	Никоненко
Дата проверки:	04.06.2018 07:53
Модули поиска:	Интернет (Антиплагиат), Университетская библиотека онлайн, Модуль поиска ЭБС БиблиоРоссика, Модуль поиска ЭБС "Лань", Томский гос. Университет, Цитирования
Текстовые	

статистики: Индекс читаемости: сложный Неизвестные слова: в пределах нормы

Макс. длина слова: в пределах нормы **Большие слова:** в пределах нормы

	Источник	Ссылка на источник	Коллекция/	Доля в	Доля в
_			Митериет	отчёте	тексте
√	[1] <u>Эволюция дислокацион</u>	http://www.dslib.net/kondensat/jevoljucija-dislokacionnogo-a	интернет (Антиплагиат)	2,99%	2,99%
•	[2] Кристаллография март	http://perviydoc.ru/v32505/%D0%BC%D0%B0%D1%80%D1%82%D0%B5%D0	Интернет (Антиплагиат)	2,96%	2,96%
•	[3] <u>Механизм эффекта пам</u>	http://perviydoc.ru/v32505/%D0%BC%D0%B0%D1%80%D1%82%D0%B5%D0	Интернет (Антиплагиат)	2,37%	2,37%
•	[4] Устройство рентгенов	http://www.studfiles.ru/preview/1803607/	Интернет (Антиплагиат)	2,07%	2,07%
1	[5] <u>Свойства оксидных по</u>	http://knowledge.allbest.ru/physics/3c0b65625a3ad68b4c43a885	Интернет (Антиплагиат)	1,85%	1,85%
•	[6] <u>fizick praktika III</u>	http://www.studfiles.ru/preview/2990890/page:9/	Интернет (Антиплагиат)	1,5%	1,5%
	[7] <u>231564</u>	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=231564	Университетская библиотека онлайн	0,01%	1,46%
•	[8] <u>6 ШЕМЯКОВ Н.Ф. КУРС</u>	http://libed.ru/knigi-nauka/1011327-6-shemyakov-kurs-lekciy	Интернет (Антиплагиат)	1,32%	1,32%
•	[9] <u>2 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОР</u>	http://libed.ru/knigi-nauka/358966-2-zakonomernosti-formirov	Интернет (Антиплагиат)	1,31%	1,31%
•	[10] <u>Эволюция структурно—</u>	http://referati.info/projects/project-54397.html	Интернет (Антиплагиат)	1,16%	1,29%
1	[11] Биокомпозиты на осно	http://www.bibliorossica.com/book.html?&currBookId=18005	Модуль поиска ЭБС БиблиоРоссика	0%	1,1%
•	[12] <u>lekciya 17</u>	http://www.studfiles.ru/preview/426295/	Интернет (Антиплагиат)	0,91%	0,91%
•	[13] Коррозионная стойкос	http://poisk-ru.ru/s20259t4.html	Интернет (Антиплагиат)	0,9%	0,9%
•	[14] <u>Источник 14</u>	http://ref.by/refs/81/33163/1.html	Интернет (Антиплагиат)	0,81%	0,9%
•	[15] <u>6676</u>	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=6676	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0,83%
•	[16] <u>http://www.lib.tpu.r</u>	http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2014/C21/C21.pdf	Интернет (Антиплагиат)	0,72%	0,79%
•	[17] <u>5795</u>	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=5795	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0,01%	0,78%
1	[18] <u>Физика твердого тела</u>	http://www.bibliorossica.com/book.html?&currBookId=18003	Модуль поиска ЭБС БиблиоРоссика	0,09%	0,74%
•	[19] <u>Мартенситные превращ</u>	http://perviydoc.ru/v32505/%D0%BC%D0%B0%D1%80%D1%82%D0%B5%D0	Интернет (Антиплагиат)	0,65%	0,65%
•	[20] <u>СКАЧАТЬ (633.42 КБ)</u>	http://viam.ru/public/files/2012/2012-206070.pdf	Интернет (Антиплагиат)	0,61%	0,61%
•	[21] Свидетельство об атт	http://www.issp.ac.ru/center/supra/supra.pdf	Интернет (Антиплагиат)	0%	0,5%
	[22] Восстановление и упр	http://www.bibliorossica.com/book.html?&currBookId=8376	Модуль поиска ЭБС БиблиоРоссика	0%	0,49%
	[23] Шпоры на экзаменацио	http://bib.convdocs.org/v25291/%D1%88%D0%BF%D0%BE%D1%80%D1%8	Интернет (Антиплагиат)	0,46%	0,46%
•	[24] <u>Полный текст</u>	http://istina.msu.ru/media/conferences/conferencepresentatio	Интернет (Антиплагиат)	0,35%	0,35%
•	[25] <u>268542</u>	http://e.lanbook.com/journal/issue.php?p_f_journal=2208&p_f	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0,35%
•	[26] <u>13294</u>	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=13294	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0,27%
•	[27] Словарь нанотехнолог	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=82805	Университетская библиотека онлайн	0%	0,22%
•	[28] <u>59750</u>	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=59750	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0,22%
1	[29] Министерство образов		Томский гос.	0,04%	0,12%

https://tsu.antiplagiat.ru/ReportPage.aspx?docId=427.40188482&repNumb=1

Антиплагиат

			Университет						
1	[30] <u>Структурные особенно</u>	http://www.bibliorossica.com/book.html?&currBookId=17997	Модуль поиска ЭБС БиблиоРоссика	0%	0,12%				
1	[31] <u>50584</u>	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=50584	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0,12%				
•	[32] <u>Тезисы к конференции</u>	http://istina.msu.ru/media/conferences/conferencepresentatio	Интернет (Антиплагиат)	0,11%	0,11%				
	[33] <u>Основы материаловеде</u>	http://www.bibliorossica.com/book.html?&currBookId=18789	Модуль поиска ЭБС БиблиоРоссика	0,09%	0,09%				
	[34] <u>66294</u>	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=66294	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0,09%				
1	[35] <u>44957</u>	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=44957	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0,07%				
1	[36] Методика создания и		Томский гос. Университет	0%	0,07%				
1	[37] МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВ	http://lib.knigi-x.ru/23tehnicheskie/798580-1-ministerstvo-o	Интернет (Антиплагиат)	0,06%	0,06%				
•	[38] <u>Источник 38</u>		Цитирования	0,05%	0,05%				
Op	Оригинальные блоки: 76,58%								

Заимствованные блоки: 23,37%

Заимствование из "белых" источников: 0,05%

Итоговая оценка оригинальности: 76,63%