

На правах рукописи

РАТУШНЯК Сергей Леонидович

Структурная релаксация в аморфных материалах и влияние напряжений на прочность композиции «покрытие – подложка»

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2008 г.

Работа выполнена в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова
Российской Академии Наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент
Гончукова Наталия Олеговна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Хусаинов Михаил Андреевич

доктор химических наук Голубков
Валерий Викторович

Ведущая организация:

Всероссийский научный центр
«Государственный оптический институт
им. В.И. Вавилова» (ВНЦ «ГОИ им. В.И.
Вавилова»)

**Защита состоится «1» октября 2008 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета Д.002.107.01 при Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН по
адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2, литер Б.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова РАН

Автореферат разослан «25» августа 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Сычева Г. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Диссертационная работа относится к направлению исследований «Физическая химия поверхности и межфазных границ». В рамках этого обширного направления выбрана тема, связанная с исследованием эксплуатационных свойств и характеристик аморфных покрытий. В настоящее время химические технологии получения аморфных покрытий многообразны – это плазменное напыление, термическое испарение, катодное распыление, разложение в газовой фазе, охлаждение расплава, электрохимическое и химическое осаждение и другие. Однако, независимо от технологии, возможность получения прочных покрытий и надежность их эксплуатации связана с межфазным взаимодействием на границе «покрытие – подложка» и с релаксационной природой физико-химических свойств аморфных материалов. На прочность, под которой следует понимать прочность сцепления покрытия с подложкой, влияет много факторов, однако, главным фактором можно считать напряжения растяжения и сжатия, возникающие при формировании покрытия. Основной темой диссертационной работы является расчет напряжений в аморфных покрытиях на основе представлений о структурной релаксации в аморфных материалах и влияние напряжений на прочность композиции «покрытие – подложка».

В качестве объектов исследования выбраны покрытия, востребованные современной промышленностью. Это аморфные металлические покрытия, исходными материалами для получения которых являются промышленные быстрозакаленные аморфные сплавы на основе железа, никеля, кобальта $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$, $Fe_{69.1}Si_{16}B_{10}Nb_3Cu_1Co_{0.8}Mo_{0.1}$, $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$, $Fe_{61}Co_{20}Si_5B_{14}$, $Ni_{67}Cr_7Fe_5Mn_1Si_7B_{13}$, и аморфные халькогенидные покрытия, принадлежащие системам As-Se, As-S, As-Se-Te, As-S-Te, Ge-Se, Ge-As-Se. Всего исследовано более 100 различных композиций, различающихся по химическому составу и условиям синтеза.

Аморфные металлические покрытия обладают высокой прочностью и износостойкостью. Они используются для упрочнения и восстановления инструмента и деталей различных механизмов. Эти покрытия также обладают высокой магнитной проницаемостью, малыми потерями на перемагничивание и являются прекрасными материалами для магнитных экранов. Кроме этого они могут выполнять функции коррозионностойких, радиационностойких, каталитически активных материалов, причем одно покрытие может выполнять несколько функций. Изменение химического состава покрытия может оказать существенное влияние на эксплуатационные характеристики и на перечисленные свойства.

Халькогениды используются в качестве полупроводниковых материалов и оптических материалов, что обусловлено широкой областью пропускания излучения в инфракрасном диапазоне спектра. В современных приборах халькогенидные стекла в виде покрытий, слоев, пленок сочетаются с самыми разнообразными материалами, а также друг с другом, например, в световодах (сердцевина и оболочка), в буферных слоях между внешней и активной частью прибора.

Основной причиной возникновения напряжений является разница температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) материалов покрытия и подложки. На практике исходят из грубой оценки, заключающейся в том, что разница ТКЛР покрытия и подложки более чем 10% приводит к нарушению целостности композиции.

Без учета релаксационной природы свойств аморфных материалов формулы для оценки напряжений могут быть достаточно простыми. Так, например, остаточные напряжения в покрытиях из стекла на упругой подложке можно оценить по формуле

теории мгновенного затвердевания, основными элементами которой являются разница между ТКЛР покрытия и подложки и разница между температурой стеклования и температурой окружающей среды. Однако, эмпирический подход часто оказывается неправомерным, и необходимо создать физико-химическую модель релаксационных процессов в композиции «аморфное покрытие – подложка». Расчет напряжений в аморфных покрытиях сводится к решению достаточно сложной задачи, которая состоит из экспериментального изучения релаксации физико-химических и реологических свойств аморфных материалов и описания поведения свойств с использованием различных релаксационных моделей. Именно таким путем был осуществлен расчет напряжений в представленной работе.

Аморфные металлические покрытия напыляются на поверхность металлической подложки и быстро охлаждаются, это приводит к возникновению в материале крайне неравновесной структуры. Для таких покрытий рассматривались следующие вопросы: подготовка порошка к напылению; расчет напряжений в покрытиях с учетом процессов релаксации; прогноз процессов фазовой дифференциации в аморфных покрытиях и их влияние на прочность покрытий при температурах эксплуатации. Для халькогенидных покрытий также проведен расчет напряжений с учетом процессов релаксации; проведено сравнение значений остаточных напряжений, полученных по релаксационной теории и по теории мгновенного затвердевания.

Задачи решались на основе представлений о структурной релаксации в аморфных материалах. Основные свойства аморфных материалов, которые фигурируют в работе, это физико-химические свойства (тепловое расширение, теплоемкость, вязкость) и реологические свойства (деформация и напряжения).

Цель работы. Изучение физико-химических процессов, протекающих в компонентах композиций «аморфное покрытие – подложка», оценка эксплуатационной надежности и долговечности таких композиций.

Новизна полученных результатов. Научная новизна полученных результатов заключается в расчете релаксационных процессов в покрытиях с учетом влияния химического состава и химической природы материалов покрытий (металлы и халькогениды) и сопоставлении результатов расчета напряжения в покрытиях по релаксационной теории и по теории мгновенного затвердевания.

Впервые количественно описана деформация аморфных сплавов и начало кристаллизации, что дает возможность выбора оптимальных режимов компактирования порошка из аморфных сплавов, которое проводится перед напылением покрытий. Получены результаты расчета напряжений в аморфных металлических покрытиях, проведенных с целью изучения процессов зарождения, релаксации напряжений и влияния различных факторов на эти процессы. Дана оценка времени существования покрытий в аморфном состоянии в области эксплуатационных температур.

Впервые получены результаты расчета напряжений в композициях халькогенидных стекол с другими материалами подложки (металлами, керамикой, стеклами, полимерами), а также в композициях халькогенидных стекол с халькогенидными стеклами.

Установлена единая природа релаксационных процессов в исследованных аморфных покрытиях.

Практическая ценность работы. Для получения прочных аморфных покрытий на основании результатов расчета напряжений определяются следующие факторы:

материалы покрытия и подложки; отношение толщины покрытия к толщине подложки; режимы получения и отжига; долговременная стабильность композиции «покрытие – подложка».

Положения, выносимые на защиту.

1. Исследованы физико-химические аспекты релаксационных процессов в аморфных (металлических и халькогенидных) покрытиях.
2. Экспериментально изучена стабильность аморфного состояния в аморфных металлических покрытиях в широкой области температур.
3. Показано, что деформация быстрозакаленных аморфных сплавов может быть описана уравнениями теории линейной вязкоупругости.
4. На основе результатов расчета напряжений и деформации аморфных материалов в композиции «покрытие – подложка» представлена возможность выбора оптимальных условий получения и эксплуатации аморфных покрытий.
5. Показана возможность оценки остаточных напряжений в аморфных халькогенидных покрытиях на основе теории мгновенного затвердевания.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007» (Новосибирск, 2007); XIII International conference «Liquid and amorphous metals» (Ekaterinburg, 2007); International conference «Geometry, information and theoretical crystallography of the nonoworld» (Saint-Petersburg, 2007); XXXV Неделя СПбГПУ (С-Петербург, 2006); Молодежные конференции ИХС РАН (С-Петербург, 2005, 2006).

Публикации и личный вклад автора. По материалам диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 4 статьи и тезисы 9 докладов на Российских и Международных конференциях.

Личный вклад автора состоит в постановке и проведении экспериментов по изучению поведения физико-химических и реологических свойств материалов покрытий; в создании, отладке и проверке компьютерных программ; в анализе полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, выводов и списка литературы из 93 наименований. Материал изложен на 131 странице, содержит 40 рисунков и 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. В этой главе дается представление об объектах исследования.

Исходными объектами для получения покрытий являются халькогенидные стекла и быстрозакаленные аморфные сплавы, которые также являются стеклами, так как стеклом является аморфное вещество, полученное путем охлаждения расплава. Покрытия получают самыми разнообразными методами. Материал аморфного покрытия, полученный не путем охлаждения расплава, а другими методами, стеклом не является. Однако, в литературе имеются сведения о том, что плазменнонапыленные и химически осажденные покрытия в плане структурной релаксации ведут себя так же, как стекло. Основное положение, на котором базируются описания свойств покрытий, расчеты напряжений, анализ результатов, это положение о том, что закономерности структурной релаксации в аморфных покрытиях такие же, как в исходных стеклах. Дано феноменологическое описание явления стеклования. Описаны основные закономерности релаксации свойств стекла, обусловленные структурной релаксацией.

В диссертационной работе проведено количественное описание поведения физико-химических свойств стекла с помощью феноменологической модели стеклования Тула-Нарайанасвами. Эта модель широко используется для расчета свойств стекла в интервале стеклования при произвольных режимах изменения внешних параметров.

В этой главе представлены положения модели, уравнения модели и алгоритм расчета. Уравнения модели имеют вид:

$$T_{fP}(t) = T_0 + \int_0^t \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\int_0^{t'} \frac{dt''}{\tau_P} \right)^{b_P} \right] \right\} \frac{dT}{dt'} dt', \quad (1)$$

$$\tau_P = A_P \exp \left[\frac{x_P \Delta h_P^*}{RT} + \frac{(1 - x_P) \Delta h_P^*}{RT_{fP}} \right], \quad (2)$$

$$P(T) = P_e(T_{fP}) - \int_T^{T_{fP}} \left(\frac{dP_i}{dT} \right) dT'. \quad (3)$$

где P – свойство стекла (тепловое расширение, энтальпия, вязкость и т.п.), P_e , P_i – свойства стекла выше и ниже интервала стеклования, T – температура, T_{fP} – структурная температура, T_0 – начальная температура расчета, t – время, τ_P – время релаксации, A_P , Δh_P^* , x_P , b_P (константы) - параметры модели, R - газовая постоянная.

Отдельно рассмотрено описание поведения реологических свойств стекла – деформации и напряжения.

При расчетах напряжений в покрытиях композиция «покрытие – подложка» аппроксимировалась бесконечным плоским спаем. Расчеты проводились для спаев «стекло – упругое тело», «стекло – стекло» с использованием известных из литературы методов расчета напряжений в такого рода спаях. Детально рассмотрен метод расчета напряжений в спаях «стекло – упругое тело», приведен алгоритм расчета.

В целом в первой главе полностью описан аппарат, включающий приемы экспериментального изучения и модельного описания поведения свойств стекла, который использовался для решения поставленных задач.

Глава 2. Здесь описаны экспериментальные методы, которые использовались для изучения свойств выбранных объектов.

Это методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дилатометрии. Эти методы позволяют изучать структурную релаксацию в стекле и переход стекла в кристаллическое состояние путем регистрации поведения его свойств. Это, так называемые, не прямые методы исследования структурного состояния стекла. Методом ДСК измерялась теплоемкость. Методом дилатометрии – тепловое расширение и деформация растяжения.

Для изучения процесса перехода стекла в кристаллическое состояние также использовались прямые структурные методы – рентгеновский фазовый анализ и атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Глава 3. В этой главе рассмотрены результаты экспериментального изучения и модельного описания поведения деформации бысрозакаленных аморфных сплавов, являющихся исходными материалами для получения покрытий методом плазменного напыления. Процедуре напыления предшествует компактирование порошка из исходного материала, которое проводится для увеличения площади обработки подложки. Как было сказано ранее, закаленные аморфные сплавы являются стеклами. Стекло – это вязкоупругое тело, его деформация состоит из мгновенной (обратимой), замедленно-упругой (обратимой) и вязкой (необратимой) деформаций. Для компактирования необходим выбор температурно-временных режимов, при которых происходило бы вязкое течение вещества и не начиналась кристаллизация (кристаллизация нарушает химическую однородность исходного аморфного материала). Для решения этой задачи было проведено исследование деформации, кристаллизации и возможности количественного описания этих процессов в аморфных сплавах.

Объектами исследования являлись аморфные сплавы на основе железа $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ (АМАГ-200), $Fe_{69.1}Si_{16}B_{10}Nb_3Cu_1Co_{0.8}Mo_{0.1}$ (5БДСР) и никеля $Ni_{67}Cr_7Fe_5Mn_1Si_7B_{13}$ (ФЛ-41). Сплавы были получены методом спиннингования расплава в виде лент шириной 5-10 мм, толщиной 15 - 35 мкм.

Измерению деформации сплавов предшествовало исследование структурной релаксации в сплавах методом ДСК. Метод позволяет эффективно выявить все особенности процесса структурной релаксации. Теплоемкость сплавов была измерена при нагревании после закалки и после различных режимов отжига, проведенных в широком интервале температур и длительностей отжига. Количественное описание теплоемкости сплавов было проведено по ур. (1) – (3). Кинетические параметры структурной релаксации были определены из условия наилучшего согласия расчета со всей совокупностью экспериментальных данных. Результаты этого раздела работы были использованы при постановке экспериментов по измерению деформации и при количественном описании деформации.

Деформация была измерена в ходе изотермических выдержек, что исключало вклад теплового расширения в результаты измерений. После достижения заданной температуры к образцу прикладывалась нагрузка, через некоторое время нагрузка снималась, и еще некоторое время образец оставался без нагрузки. Все это время (несколько часов) регистрировалась деформация. После окончания эксперимента проводилась закалка образца на воздухе. Структурное состояние сплава после опыта исследовалось методом рентгеновского фазового анализа.

Деформация сплавов была измерена при десяти температурах, лежащих в интервале 593-773К, и напряжениях 10-30 МПа. Деформация при температурах, лежащих на нижней границе этого интервала, состоит из мгновенной и замедленно-упругой деформаций и является обратимой. При повышении температуры эксперимента появляется и увеличивается вклад необратимой вязкой деформации. Уменьшение деформации со временем на верхней границе температурного интервала связано с началом кристаллизации, что подтверждалось рентгенограммами. Наиболее характерные результаты экспериментов представлены на рис. 1.

Деформация аморфных сплавов была описана количественно уравнением теории линейной вязкоупругости. Три слагаемых правой части уравнения соответствуют трем составляющим деформации:

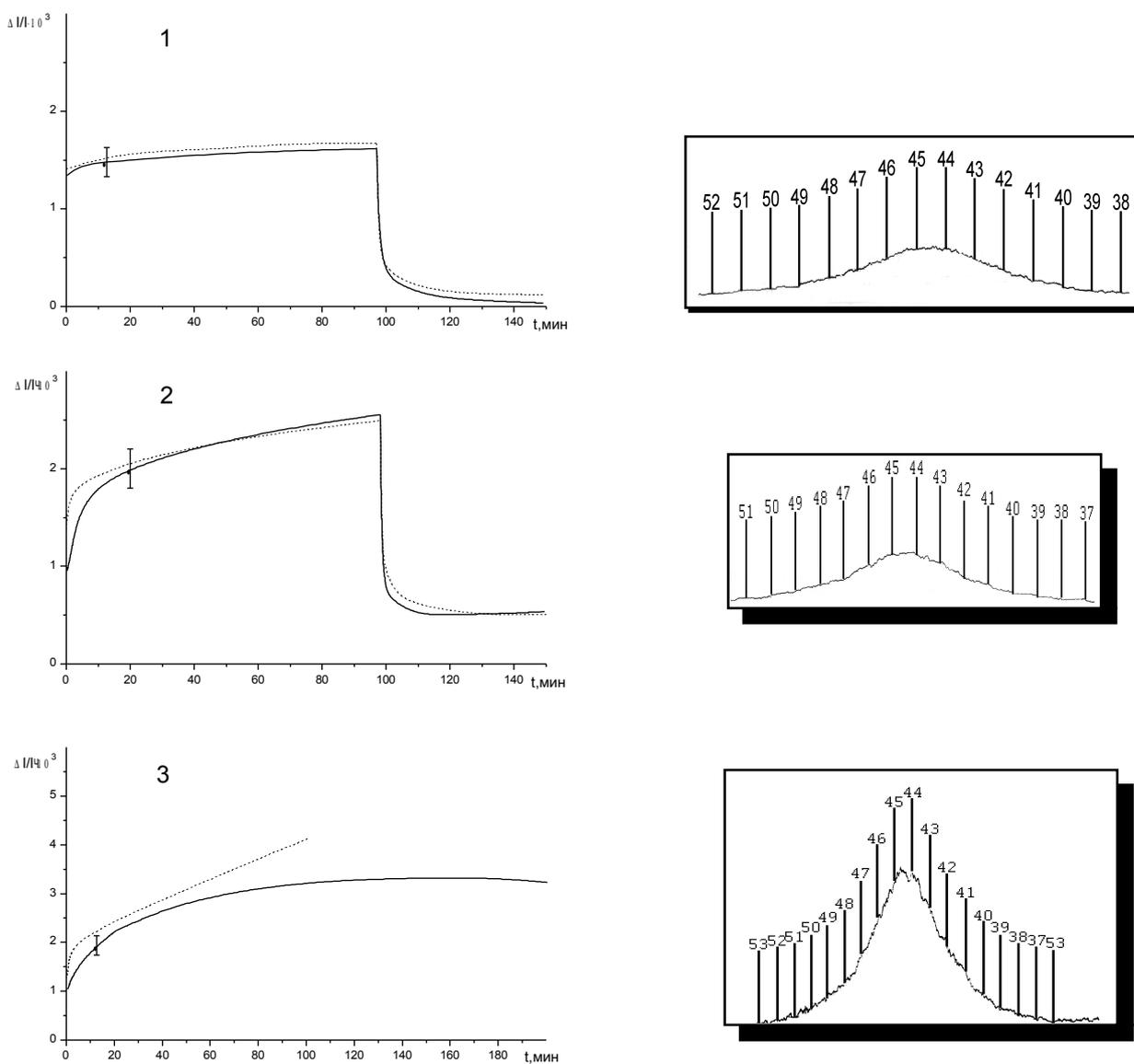


Рис 1. Зависимости деформации сплава АМАГ-200 от времени.

1 - 3 : деформация при $T = 593, 723, 743$ К;
 при $t = 0$ $\sigma = 23$ МПа, при $t = 100$ мин $\sigma = -23$ МПа.

Сплошные кривые - эксперимент, штриховые – расчет.

На вставках представлены рентгенограммы сплава после эксперимента.

$$\frac{\Delta l}{l}(t) = \frac{J_i P(t)}{S} + \frac{J_d}{S} \int_0^t \frac{dP(t')}{dt'} \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{\xi(t) - \xi(t')}{\tau_{dref}} \right)^{b_d} \right) \right] dt' + \frac{1}{3S} \int_0^t \frac{P(t')}{\eta(t')} dt', \quad (4)$$

где $\Delta l/l$ - относительная деформация; P - нагрузка; S - площадь поперечного сечения образца; J_i - податливость упругой деформации (величина обратная модулю Юнга); J_d - податливость замедленно-упругой деформации (величина обратная модулю замедленно-упругой деформации); τ_{dref} - время релаксации замедленно-упругой деформации при произвольно выбранной температуре сравнения T_{ref} ; b_d (константа) - параметр модели; η - вязкость; ξ - приведенное время.

Приведенное время определялось следующим образом:

$$\xi(t) = \int_0^t \frac{\eta_{ref}}{\eta(t')} dt', \quad (5)$$

где η - вязкость; η_{ref} - вязкость при произвольно выбранной температуре сравнения T_{ref} .

Для всех температур, при которых не наблюдалась кристаллизация, было получено хорошее согласие расчета с экспериментом.

Для описания кристаллизации была использована модель стеклования. В литературе имеются сведения о том, что для аморфных сплавов экспериментально установлено равенство энергий активации структурной релаксации и кристаллизации. При соблюдении этого равенства в любом температурно-временном режиме в рамках принятого модельного описания кристаллизации сплава должно соответствовать определенное значение приведенного времени, обозначим это приведенное время ξ^* .

Экспериментальная проверка этого предположения осуществлялась следующим образом. Проводились эксперименты по деформации сплавов при постоянной нагрузке. Начало кристаллизации регистрировалось по результатам измерения деформации в нескольких изотермических режимах и по результатам измерения деформации при нагревании с разными скоростями. Было проведено модельное описание поведения деформации в этих экспериментах. Установлено удовлетворительное согласие значений ξ^* , соответствующих кристаллизации сплавов в разных экспериментах.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности описания деформации и кристаллизации аморфных сплавов в любых температурно-временных режимах, что в свою очередь дает возможность выбора оптимальных режимов компактирования.

Отметим, что возможность прогнозировать кристаллизацию сплавов позволяет, в принципе, задать параметр ξ^* на начало кристаллизации с целью формирования нано- или микрокристаллического состояния в сплавах, что в ряде случаев существенно улучшает служебные свойства этих материалов.

Глава 4. В этой главе рассмотрены результаты расчета напряжений в аморфных металлических покрытиях, полученных методом плазменного напыления. Такие покрытия

обладают крайне неравновесной структурой, так как исходный порошок после плавления в струе плазмообразующего газа проходит закалку со скоростями порядка 10^6 К/с. В данном случае метод расчета, в основу которого положены релаксационные свойства материала покрытия, может наиболее эффективно выявить все особенности поведения напряжений.

В диссертационной работе рассчитаны напряжения в покрытиях из сплавов АМАГ-200, 5БДСР на металлических подложках. Композиция «покрытие – подложка» была аппроксимирована бесконечным плоским спаем с пренебрежимо малой границей раздела. Для расчета напряжений был использован известный в литературе метод расчета напряжений в спаях «стекло – упругое тело». Для расчета напряжений была создана соответствующая компьютерная программа. Программа была отлажена и проверена на обширном экспериментальном материале для оксидных стекол, имеющемся в литературе.

Для расчета напряжений надо знать дилатометрические кривые материалов покрытия и подложки. Как было сказано ранее, полагалось, что материал покрытия является таким же стеклом, как исходный материал. Тепловое расширение аморфных сплавов рассчитывалось по уравнениям модели стеклования (1) – (3). Определение параметров модели потребовало постановки самостоятельной работы по измерению теплового расширения тонкой металлической ленты в интервале стеклования. Отметим, что работ по тепловому расширению промышленных аморфных сплавов крайне мало. Кроме того, в этих работах тепловое расширение измерялось при температурах, лежащих ниже интервала стеклования, измерения в интервале стеклования были единичными. Такая ситуация связана с методическими сложностями разного характера. Прежде всего с тем, что для тонких лент не могут применяться наиболее распространенные методики, в которых измерительное усилие является усилием сжатия, приводящее к изгибу ленты.

Постановка эксперимента по измерению дилатометрических кривых сплавов потребовала учета ряда факторов. На верхней границе интервала стеклования деформация теплового расширения может быть сопоставима с замедленно-упругой и вязкой деформациями. При выборе измерительного усилия были использованы результаты изучения поведения деформации сплавов (глава 3). У промышленных аморфных сплавов температура кристаллизации находится близко к верхней границе интервала стеклования, кроме того, в сплавах на основе железа при нагревании вблизи температуры кристаллизации наблюдается явление отпускной хрупкости, которое может вызывать разрушение образцов. При выборе верхней температуры эксперимента были использованы результаты ДСК-измерений. Для расчетов по модели стеклования надо точно знать термическую предысторию, связанную с получением сплавов. Перед измерением теплового расширения термическая предыстория, связанная со сверхбыстрой закалкой, снималась, так как она известна только приблизительно.

Тепловое расширение-сжатие сплавов было измерено при малом измерительном усилии в ходе нагревания-охлаждения в интервале стеклования с постоянной скоростью. Определены параметры модели. В дальнейшем при расчете напряжений использовались результаты расчета дилатометрических кривых в соответствующих режимах.

Расчеты напряжений в покрытиях из сплавов АМАГ-200, 5БДСР были проведены с целью изучения процессов зарождения, релаксации напряжений и влияния на эти процессы таких факторов, как свойства материалов покрытия и подложки, отношение

толщины покрытия к толщине подложки, режимы закалки и отжига. Рассмотрим некоторые результаты.

На рис. 2 представлены результаты расчета напряжений в покрытиях из сплава АМАГ-200 на металлических подложках. В литературе для плазменнонапыленных покрытий приводятся значения предела прочности сцепления покрытия с подложкой 100-200 МПа. Значения остаточных напряжений ниже предела прочности позволяют сделать вывод о совместимости покрытия с подложкой.

На рис. 3 показано влияние отжига при трех температурах на напряжения в покрытии из сплава АМАГ-200 на подложке из титана. Отметим, что в композициях, содержащих аморфный материал, отжиг не всегда приводит к снятию напряжений, что обусловлено сложным характером взаимодействия релаксации структуры и напряжений. После отжига при самой низкой температуре напряжения увеличились, причем увеличились наиболее опасные напряжения растяжения. Возможность возникновения такой ситуации при эксплуатации можно просмотреть путем расчета.

Определенным образом уменьшаются напряжения при увеличении отношения толщины покрытия к толщине подложки и при уменьшении скорости закалки.

В целом можно сделать вывод о том, что исходя из критерия величины напряжений, результаты подобных расчетов можно использовать для получения надежных в эксплуатации покрытий.

Глава 5. В этой главе рассмотрен вопрос о старении аморфных металлических покрытий. Под старением материала понимают изменение со временем его эксплуатационных свойств.

Вопрос о старении покрытий решался следующим образом. Было проведено исследование изменения свойств аморфных сплавов после длительного хранения при комнатной температуре. Полученные результаты были проанализированы и обобщены на аморфные покрытия на основании общности закономерностей структурной релаксации и кристаллизации в исходных аморфных сплавах и покрытиях.

Объектами исследования являлись аморфные сплавы на основе железа $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ (2НСР) и кобальта $Fe_{61}Co_{20}Si_5B_{14}$ (24КСР). Сплавы были получены в виде лент шириной 10 мм толщиной 20 мкм. В диссертационной работе были исследованы свойства сплавов после хранения при комнатной температуре в течение семнадцати лет.

Нами было проведено сравнение теплоемкости и деформации «старых» образцов с этими же свойствами, измеренными ранее на «свежих» образцах. Разница в поведении сплавов после хранения была обнаружена при сравнении деформации «старых» и «свежих» образцов. Пример сравнения для сплава 2НСР представлен на рис. 4. Теплоемкость изменений не показала. Анализ полученных результатов проводился с привлечением данных исследования «старых» образцов методом рентгеновского фазового анализа; данных исследования «свежих» образцов методом рентгеновского фазового анализа, взятых из литературы (рис. 5); данных по деформации и кристаллизации «свежих» сплавов АМАГ-200 и 5БДСР (глава 3). Был сделан вывод о том, что старение сплавов связано со стабилизацией структуры и фазовой дифференциацией в виде зарождения и роста кристаллов. На основании анализа экспериментальных данных для «старых» образцов и соответствующих экстраполяций сделаны конкретные оценки времени существования сплавов в аморфном состоянии на верхней границе

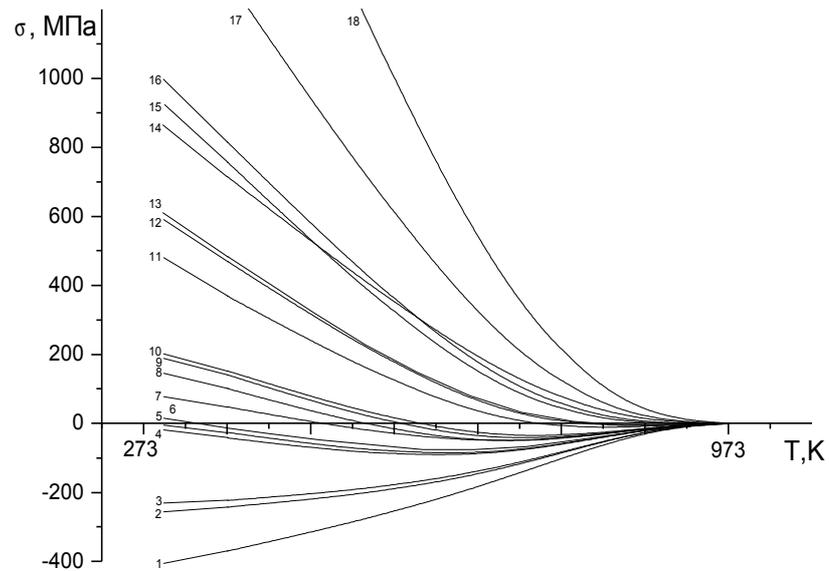


Рис. 2. Зависимости напряжений от температуры в покрытиях из сплава АМАГ-200 на разных металлических подложках при закалке.

Подложки: 1 – Ti, 2 – Pt, 3 – Sb, 4 – α -Fe, 5 – сталь, 6 – Pd, 7 – Bi, 8 – Ni, 9 – Co, 10 – Au, 11 – Cu, 12 – латунь, 13 – Ag, 14 – Sn, 15 – Pb, 16 – Al, 17 – Cd, 18 – Zn.

Отрицательные напряжения – напряжения растяжения, положительные – напряжения сжатия. Отношение толщины покрытия к толщине подложки – $d/d_n = 1/10$.

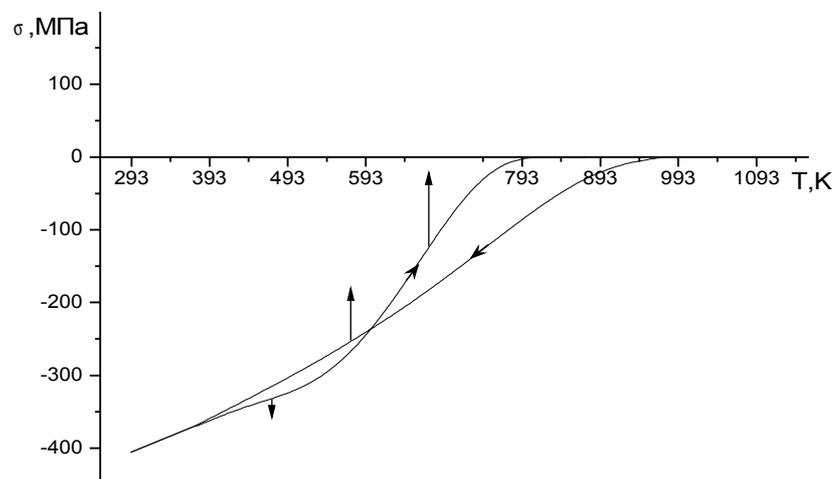


Рис. 3. Зависимость напряжений от температуры в покрытии из сплава АМАГ-200 на подложке из титана при закалке и последующем нагревании.

Стрелками показано изменение напряжений после отжига в течение 6 ч при $T = 473 \text{ К}$, $T = 573 \text{ К}$, $T = 673 \text{ К}$.

Скорость нагревания 10 К/мин . Отношение толщины покрытия к толщине подложки – $d/d_n = 1/10$

эксплуатационных температур (193 К – 423 К) этих материалов. Для сплава 2НСР – это несколько десятков лет, для сплава 24КСР – десять лет.

В сплавах АМАГ-200, 5БДСР температурно-временные зависимости структурной релаксации и кристаллизации приблизительно такие же, как в сплаве 2НСР. Поэтому время существования аморфного состояния в этих сплавах и покрытиях можно приблизительно оценить в несколько десятков лет.

Кроме того, был использован метод АСМ для изучения процесса старения. Суть проведенной работы заключалась в следующем. Были взяты сплавы АМАГ-200, 5БДСР. Методом АСМ была исследована поверхность сплавов в исходном состоянии, после кристаллизации и после отжигов по температурно-временным режимам, лежащим на отрезках 1, 2 рис. 5. В исходном аморфном состоянии поверхность сплавов гладкая, в кристаллическом состоянии – характерная для кристаллических материалов. После отжигов при нескольких температурах по режимам отрезка 1 наблюдалась вполне определенная картина с небольшим количеством наночастиц α -Fe на поверхности сплавов. После отжигов при тех же температурах по режимам отрезка 2 (более глубокий отжиг) наблюдалась другая вполне определенная картина с большим количеством наночастиц α -Fe на поверхности сплавов. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что, в принципе, метод АСМ можно использовать как экспресс-метод изучения процесса старения.

Глава 6. В этой главе рассмотрены результаты расчета напряжений в композициях халькогенидных стекол с другими материалами. Композиции аппроксимировались бесконечными плоскими саями «стекло – упругое тело», «стекло – стекло». Для расчета напряжений в композициях «стекло – упругое тело» использовалась та же компьютерная программа, что и для расчета напряжений в аморфных металлических покрытиях (глава 4). Для расчета напряжений в композициях «стекло – стекло» была создана компьютерная программа. Программа была отлажена и проверена по экспериментальным данным, имеющимся в литературе.

Нами были рассчитаны напряжения в покрытиях из стекол As_2Se_3 , As_2S_3 на подложках из разнообразных материалов (металлов, керамики, стекол, полимеров). Напряжения в покрытиях из стекла As_2S_3 представлены на рис. 6.

На примере покрытий из стекол As_2Se_3 , As_2S_3 так же, как это было сделано для аморфных металлических покрытий, было изучено влияние различных факторов на напряжения. Установлено, что остаточные напряжения меньше предела прочности (100 МПа), таким образом можно ожидать получение прочных покрытий из этих материалов. Отметим, что такая ситуация сохраняется при переходе от метода получения покрытий путем охлаждения расплава (скорости охлаждения порядка 10^1 К/с) к методам напыления (скорости охлаждения порядка 10^6 К/с). Небольшая величина остаточных напряжений связана с тем, что халькогенидные стекла являются низкотемпературными стеклами, и разница ТКЛР покрытия и подложки существует на сравнительно небольшом температурном интервале.

Отдельно были рассчитаны напряжения в композициях «халькогенидное стекло – халькогенидное стекло». На рис. 7 в качестве примера представлены напряжения в стекле As_2S_3 в композициях со стеклами системы Ge-As-Se. Картины напряжений разнообразны, остаточные напряжения невелики (меньше 15МПа).

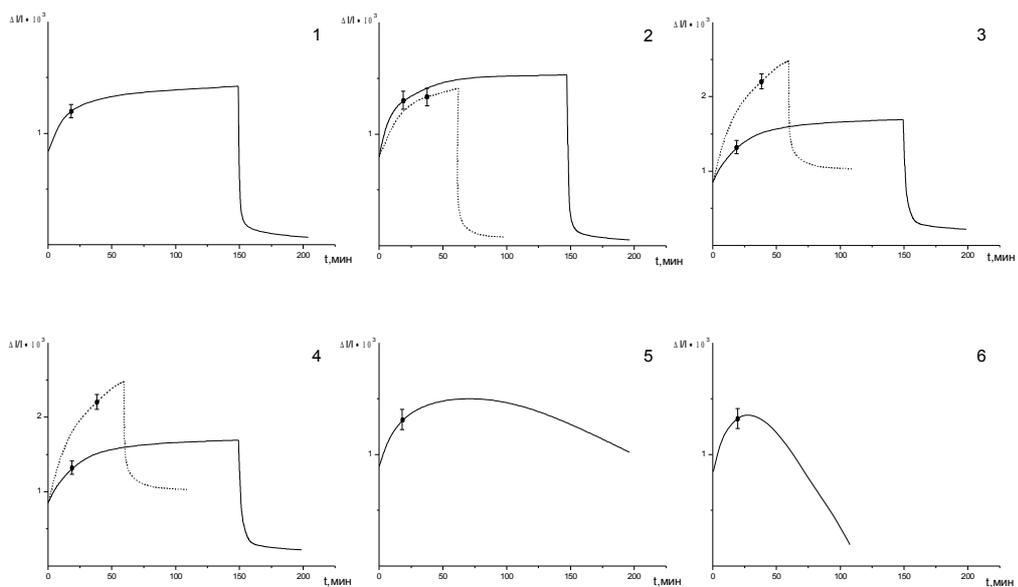


Рис. 4. Зависимости деформации сплава 2НСР от времени при разных температурах.

Кривые: 1 – $T = 583$ К, 2 – $T = 623$ К, 3 – $T = 673$ К, 4 – $T = 698$ К, 5 – $T = 723$ К, 6 – $T = 743$ К.

Сплошные кривые - деформация «старых» образцов, штриховые кривые – деформация «свежих» образцов.

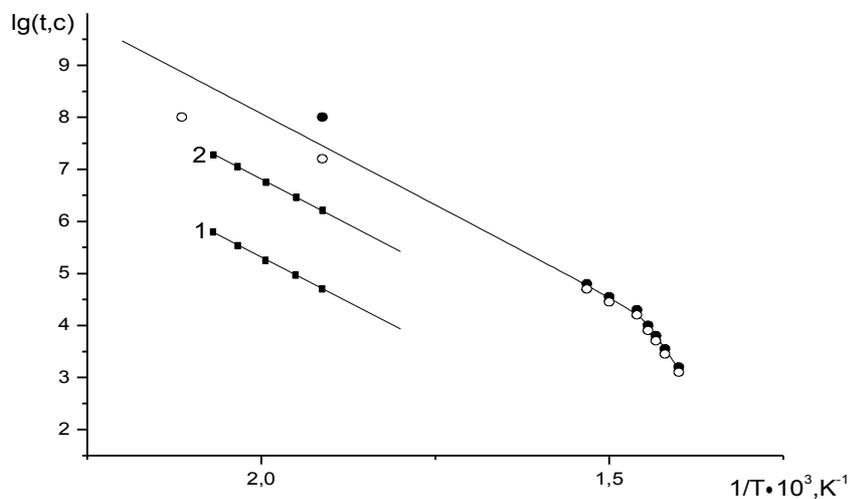


Рис. 5. Зависимость логарифма времени начала кристаллизации сплава 2НСР от обратной температуры.

Открытые кружки (○) – аморфное состояние; закрытые кружки (●) – наличие не менее 5% кристаллической фазы.

1, 2 – режимы отжига (■) сплавов АМАГ-200, 5БДСР.

Расчеты напряжений по релаксационным моделям достаточно сложные. На практике, как правило, требуется оценка возможности получения покрытий с помощью небольшого набора характеристик материалов покрытия и подложки и простых формул для расчета напряжений. В практике отжига спаев «стекло – упругое тело» для оценок напряжений, не требующих применения релаксационных моделей, пользуются теорией мгновенного затвердевания, согласно которой выше некоторой температуры T_s напряжения в спае релаксируют мгновенно, ниже не релаксируют вообще. T_s определяют по дилатометрическим кривым спаиваемых материалов, в первом приближении за T_s принимают температуру стеклования T_g .

Для покрытий из стекол As_2Se_3 , As_2S_3 было проведено сравнение величин остаточных напряжений, рассчитанных по теории мгновенного затвердевания и по релаксационной теории. Установлено, что расхождение между величинами находилось в пределах 5-6%, что свидетельствует о возможности применения теории мгновенного затвердевания к оценке напряжений в халькогенидных покрытиях. Отметим, что это важный результат для технологии получения аморфных покрытий, слоев, пленок в обширном классе материалов разного функционального назначения, который образуют халькогениды. Здесь же отметим, что теория мгновенного затвердевания к оценке напряжений в аморфных металлических покрытиях не применима.

В диссертации были сделаны оценки напряжений в целом ряде аморфных халькогенидных покрытий на основе теории мгновенного затвердевания. Расчеты были проведены для сорока покрытий, принадлежащих системам As-Se, As-S, As-Se-Te, As-S-Te, Ge-Se, Ge-As-Se. Результаты расчетов показали, что напряжения в покрытиях меньше предела прочности. Таким образом, для халькогенидов можно ожидать получения прочных покрытий, слоев, пленок на упругих подложках.

В целом в диссертационной работе показано эффективность предложенного подхода к решению современных задач, связанных с получением и эксплуатацией аморфных покрытий, в основу которого положено описание релаксации физико-химических и реологических свойств аморфных материалов.

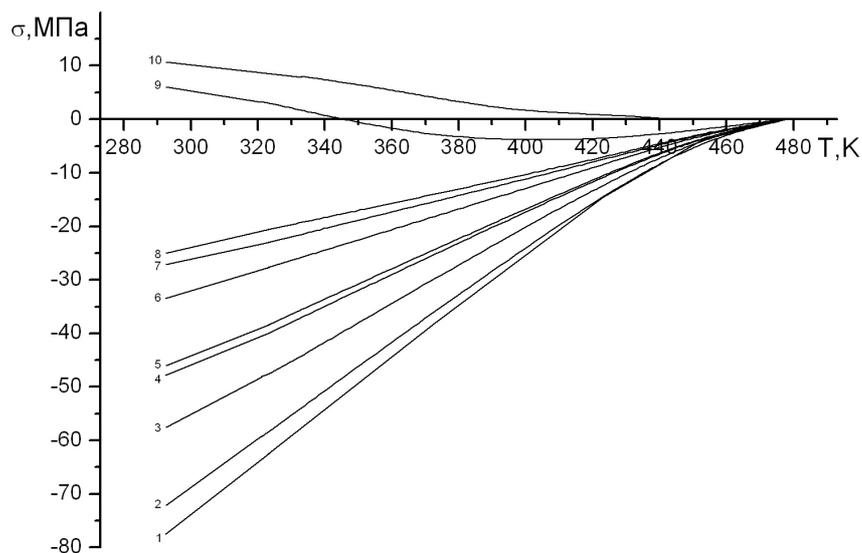


Рис. 6. Зависимости напряжений от температуры в покрытиях из стекла As_2S_3 на разных подложках при охлаждении.

Подложки: 1 - SiO_2 , 2 - Si, 3 - ZrO_2 , 4 - Al_2O_3 , 5 - оконное стекло, 6 - Au, 7 - MgO, 8 - Cu, 9 - Al, 10 - полистирол.

Отрицательные напряжения – напряжения растяжения, положительные напряжения – напряжения сжатия.

Скорость охлаждения 10 К/мин.

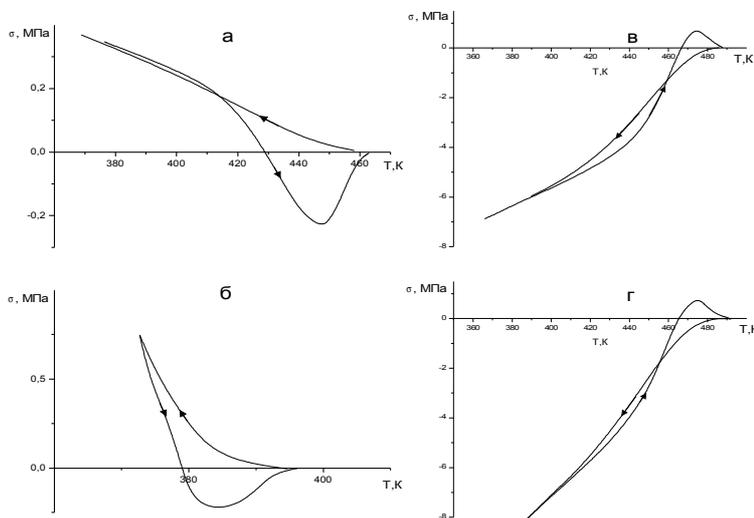


Рис. 7. Зависимости напряжений от температуры в композициях стекла As_2S_3 со стеклами системы Ge-As-Se при охлаждении и нагревании.

а - напряжения в стекле As_2S_3 в композиции $As_2S_3/ Ge_{10}As_{10}Se_{80}$.

б - напряжения в стекле As_2S_3 в композиции $As_2S_3/ Ge_{10}As_{20}Se_{70}$.

в - напряжения в стекле As_2S_3 в композиции $As_2S_3/ Ge_{10}As_{30}Se_{60}$.

г - напряжения в стекле As_2S_3 в композиции $As_2S_3/ Ge_{20}As_{20}Se_{60}$.

Скорость охлаждения и нагревания 10 К/мин.

Выводы.

1. Проведено систематическое исследование релаксационных процессов в аморфных сплавах $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{69.1}\text{Si}_{16}\text{B}_{10}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Co}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}$, $\text{Ni}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_5\text{Mn}_1\text{Si}_7\text{B}_{13}$. Установлено, что деформация быстрозакаленных аморфных сплавов может быть описана уравнениями теории линейной вязкоупругости.
2. В покрытиях на основе аморфных сплавов $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{69.1}\text{Si}_{16}\text{B}_{10}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Co}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}$ проведены расчеты напряжений по релаксационной теории. Установлено влияние таких факторов на напряжения как, физико-химические свойства материалов покрытия и подложки; отношение толщины покрытия к толщине подложки; режимы получения и отжига.
3. Проведено сравнение свойств аморфных сплавов $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{14}$ после закалки и длительного хранения (в течение семнадцати лет). Сделана оценка времени старения сплавов в области эксплуатационных температур. Установлено, что причиной старения и ухудшения эксплуатационных свойств является стабилизация структуры и фазовая дифференциация, которая проявляется в виде зарождения и роста кристаллов.
4. Проведены расчеты напряжений по релаксационной теории в халькогенидах As_2Se_3 , As_2S_3 , находящихся в композициях с другими материалами (металлами, керамикой, стеклами, полимерами). Показано, что для оценки остаточных напряжений применима теория мгновенного затвердевания.

По теории мгновенного затвердевания проведены оценки остаточных напряжений в аморфных халькогенидных покрытиях сорока составов, принадлежащих системам As-Se, As-S, As-Se-Te, As-S-Te, Ge-Se, Ge-As-Se.

Результаты исследований применимы для определения эксплуатационной надежности покрытий, слоев, пленок, находящихся в композиции с другими материалами.

Основные материалы диссертации изложены в следующих публикациях.

1. Гончукова Н.О., Ананичев В.А., Ратушняк С.Л. Расчет напряжений в спаях халькогенидных стекол с другими материалами // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 2. С. 286-295.
2. Ратушняк С.Л., Гончукова Н.О., Толочко О.В. Деформация и начало кристаллизации аморфных сплавов на основе железа и никеля // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 20-33.
3. Ратушняк С.Л., Гончукова Н.О. Деформация и старение аморфных сплавов // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 2. С. 182-189.
4. Ратушняк С.Л. Контроль структурного состояния аморфных сплавов методом атомно-силовой микроскопии в связи с процессом их старения // II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007». Новосибирск, 2007. Сборник тезисов. С. 309.
5. Ratushnyak S.L. Stress in chalcogenide glasses on elastic and viscoelastic substrates // XIII International conference «Liquid and amorphous metals». Ekaterinburg, 2007. Book of abstracts. P. 136.
6. Gonchukova N.O., Ratushnyak S.L. Rheological properties of amorphous alloys and their description on the base of linear viscoelastic theory // XIII International conference «Liquid and amorphous metals». Ekaterinburg, 2007. Book of abstracts. P. 48.
7. Ratushnyak S.L., Gonchukova N.O. Generation of Fe-nanoparticles on the surface of Fe-based amorphous alloys connecting with aging process // International conference «Geometry, information and theoretical crystallography of the nanoworld». Saint-Petersburg, 2007. Book of abstracts. P. 51.