

Взаимосвязь оптической и механической прочности композитов с покрытиями, полученными из зольей

© А.Б. Аткарская,¹ В.Г. Шеманин²

¹ Филиал Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, 353900 Новороссийск, Россия

² Новороссийский политехнический институт Кубанского государственного технологического университета, 353900 Новороссийск, Россия
e-mail: atkarsk06@mail.ru

(Поступило в Редакцию 27 февраля 2017 г. В окончательной редакции 26 апреля 2018 г.)

Рассмотрена взаимосвязь оптической и механической прочностей стеклянных композитов с покрытиями, получаемыми по золь-гель технологии. Пороговая плотность энергии наносекундного лазерного импульса связана с микротвердостью композита, его коэффициентом отражения на рабочей длине волны лазера и толщиной покрытия; пороговая плотность энергии микросекундного лазерного импульса снижается с ростом микротвердости композита и увеличением толщины пленки.

DOI: 10.21883/JTF.2018.11.46632.2220

Ранее в [1,2] было показано, что оптические параметры наноразмерных пленок определяются размерами коллоидных частиц в золе. А свойства зольей очень чувствительны к изменениям в химическом составе, условиям хранения и скорости нанесения слоя на подложку [2].

Поэтому целью настоящей работы является установление зависимости пороговой плотности энергии лазерного абляционного разрушения композита от его микротвердости, коэффициента отражения на рабочей длине волны лазера 1064 nm и толщины покрытия.

Условия эксперимента

Покрытия наносили на образцы листового термически полированного стекла размером 50 × 50 × 4 mm из пленкообразующих зольей методом извлечения образца подложки из золя со скоростью 3.8 или 5.8 mm/s. Золь готовили на основе хлоридов или нитратов, катализатор гидролиза алкоксида титана — соляная или азотная кислота соответственно. В качестве модифицирующего оксида к диоксиду титана добавляли 2 мас.% CuO, ZnO, CdO, Fe₂O₃. Этот слой в дальнейшем называется функциональным, а композиты — однослойными.

В ряде случаев получали и испытывали двухслойные композиты, состоящие из барьерного слоя SiO₂, поверх которого наносили функциональное покрытие. В дальнейшем такие композиты называются двухслойными. Суммарное массовое содержание оксидов в золях для нанесения барьерного и функционального покрытий составляло 5 мас.%.

Для экспериментального исследования лазерной абляции покрытий композитов были выполнены измерения значений пороговой плотности энергии лазерного излучения F_{bn} , при которых начинается пробой покрытия на поверхности образца. Для измерений использовалась лабораторная лазерная абляционная станция, которая была

собрана на базе экспериментальной установки из [3–5], а процедура измерений подробно описана в [4,5].

Микротвердость композитов по Виккерсу измеряли прибором Nexus 4504-IMP, нагрузка 100 g.

Обсуждение результатов

В таблице показано, как изменяется толщина и микротвердость покрытий, полученных из хлоридных зольей при разных скоростях нанесения.

На рис. 1 показаны зависимости пороговых плотностей энергий от микротвердости для двух значений длительности лазерных импульсов — 20 ns и 300 μs. Очевидно, что пороговые плотности понижаются по мере роста микротвердости композитов по Виккерсу. Линейные тренды описываются достаточно высокими коэффициентами аппроксимации, значения которых лежат в пределах 0.80–0.99.

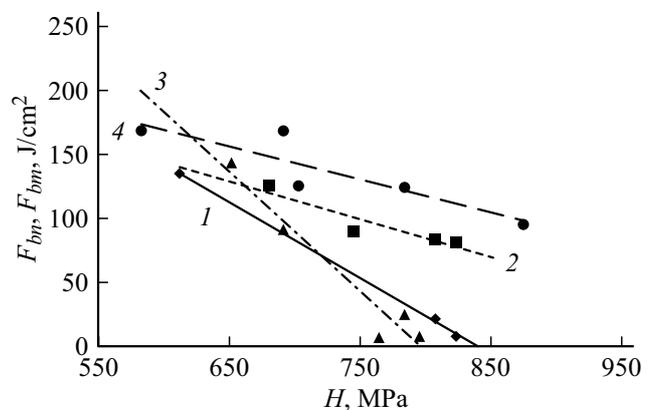


Рис. 1. Зависимости пороговых энергий нано- (1,3) и микросекундного (2,4) лазерного импульса от микротвердости композитов. Линии трендов: 1,2 — нитратный золь, 3,4 — хлоридный золь. Композиты однослойные, состоят из функционального покрытия. Скорость нанесения покрытия 3.8 mm/s.

Значения толщины покрытий и их микротвердость для различных составов покрытий и скорости нанесения

Состав покрытия на основе хлоридов (длительность созревания золь, days)	Скорость нанесения, мм/с	Толщина покрытия, nm	Микротвердость, МПа
2% Fe ₂ O ₃ –TiO ₂ (2 days)	3.8	139.6	784.6
2% SnO–TiO ₂ (2 days)		143.7	703.3
2% SnO–TiO ₂ (6 days)		154.1	710.0
2% CdO - TiO ₂ (2 days)		231.7	652.0
10% CuO–TiO ₂ (2 days)		157.4	764.9
10% ZnO–TiO ₂ (2 days)		159.7	875.5
10% ZnO–TiO ₂ (7 days)		204.8	851.8
10% CdO–TiO ₂ (2 days)		272.3	583.0
10% ZnO–TiO ₂ (20 days)		542.7	653.7
2% CuO–TiO ₂ (19 days)		5.8	183.5
2% Fe ₂ O ₃ –TiO ₂ (2 days)	189.1		760.6
2% SnO–TiO ₂ (6 days)	190.7		688.9
2% SnO–TiO ₂ (2 days)	195.1		587.7
2% ZnO–TiO ₂ (2 days)	230.2		1029.5
2% CdO–TiO ₂ (2 days)	235.4		874.8
2% CdO–TiO ₂ (7 days)	256.7		709.2
10% CuO–TiO ₂ (2 days)	206.3		887.1
10% ZnO–TiO ₂ (2 days)	215.4		837.2
10% CdO–TiO ₂ (2 days)	266.1		738.5
10% ZnOz–TiO ₂ (7 days)	367.1	802.8	
2% SnO–TiO ₂ (6 days)	17.3	280.2	649.3
2% CdO–TiO ₂ (2 days)		517.6	784.8

Следует отметить, что стеклянный композит, изученный в рамках настоящей работы, представляет собой достаточно твердую и тугоплавкую стеклянную подложку, поверх которой нанесено пористое и потому менее твердое покрытие. С другой стороны, покрытия, полученные из растворов-золей и характеризующиеся весьма обширной переходной зоной „подложка–покрытие“, считаются „твердыми“ покрытиями [6–8]. Возможно, именно проникновением компонентов подложки в промежуточный слой „покрытие–подложка“ и компонентов покрытия в этот же слой объясняется упрочняющий эффект зольгель покрытий на стекле. Заметим также, что покрытия, полученные любым из вариантов вакуумного нанесения, такого переходного слоя не создают.

Как следует из рис. 2, микротвердость композита повышается по мере уменьшения толщины покрытия. Следовательно, чем меньше толщина пленки, тем больший вклад в значение микротвердости вносит тугоплавкий и твердый материал стеклянной подложки. Линии трендов описываются коэффициентами аппроксимации, равными 0.84–0.96.

На рис. 3 показаны те же зависимости, что на рис. 1, для двухслойных композитов. Линии трендов описы-

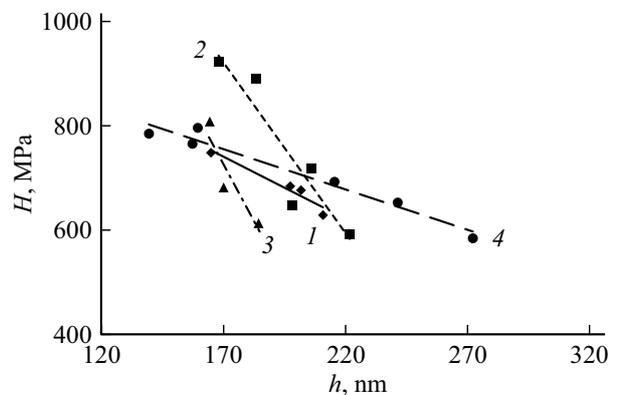


Рис. 2. Зависимости микротвердости композитов от толщины покрытий. Линии трендов: 1, 3 — золь на основе нитратов, 2, 4 — золь на основе хлоридов. 1, 2 — двухслойный композит, 3, 4 — однослойный композит. Скорость нанесения 3.8 мм/с.

ваются коэффициентами аппроксимации, лежащими в пределах 0.77–0.93.

Для объяснения этих явлений следует привлечь рис. 2, тренды для двухслойных композитов также обнаруживают уменьшение микротвердости композитов по мере уменьшения толщины двухслойных покрытий.

На рис. 4 показаны те же зависимости, что на рис. 3, для скорости нанесения покрытия 5.8 mm/s. Тренды описываются коэффициентами аппроксимации, лежащими в пределах 0.57–0.93. Кроме того, линия 1 (пороговая плотность энергии наносекундного лазерного импульса) для двухслойных покрытий, полученных из нитратных золей, обнаруживает рост пороговой плотности с увеличением микротвердости композита. Идентичный ход обнаруживается при этой скорости нанесения и для однослойных композитов, полученных нанесением золей на основе нитратов.

Для объяснения обнаруженного на рис. 4 явления обратимся к рис. 5, на котором сопоставлены пороговые

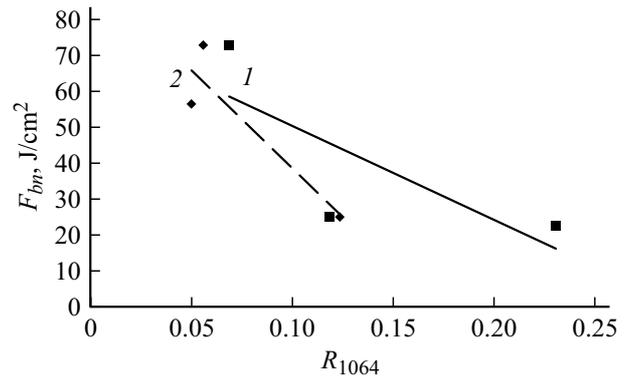


Рис. 5. Зависимости пороговых плотностей энергии лазерного импульса длительностью 20 ns от коэффициента отражения композита на длине волны 1064 nm. 1 — одно-, 2 — двухслойное покрытие.

плотности энергии наносекундного лазерного импульса в одно- и двухслойных композитах с их коэффициентом отражения. Очевидно, с ростом коэффициента отражения на длине волны лазерного излучения 1064 nm пороговая плотность энергии снижается вследствие отражения лазерного луча от поверхности композита.

Основные выводы

Установлено, что пороговая плотность энергии наносекундного лазерного импульса связана с микротвердостью композита, его коэффициентом отражения на длине волны лазерного излучения 1064 nm и толщиной покрытия.

А пороговая плотность энергии микросекундного лазерного импульса снижается с ростом микротвердости композита и уменьшением толщины пленки, что, видимо, объясняется увеличением вклада стеклянной подложки.

Список литературы

- [1] Шеманин В.Г., Аткарская А.Б. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 140–143.
- [2] Шеманин В.Р., Аткарская А.Б. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 107–111.
- [3] Shemanin V.G., Atkarskaya A.B., Mkrtychev O.V., Privalov V.E. // Physics of Extreme States of Matter / Ed. by V.E. Fortov 2014. Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences. M., 2014. P. 135–137.
- [4] Shemanin V.G., Atkarskaya A.B., Mkrtychev O.V., Privalov V.E. Laser ablation of the glass nanocomposites studies // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). 2014. Vol. 23. N 4. P. 265–270.
- [5] Efremov V.P., Privalov V.E., Skripov P.V. et. al. // Proc. SPIE. 2005. Vol. 5447. P. 234–241.
- [6] Аткарская А.Б. // Стекло и керамика. 1998. № 5. С. 9–11.
- [7] Аткарская А.Б., Киян В.И., Машур Ю.И. // Стекло и керамика. 2001. № 5. С. 8–10.
- [8] Atkarskaya A.B., Shemanin V.G. // Glass Physics and Chemistry. 2015. Vol. 41. N 5. P. 515–521.

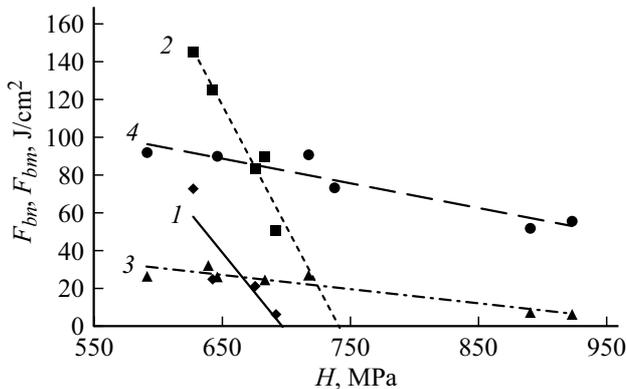


Рис. 3. Зависимости пороговых энергий нано- (1,3) и микросекундного (2,4) лазерного импульса от микротвердости композитов. Линии трендов: 1,2 — нитратный золь, 3,4 — хлоридный золь. Композиты двухслойные: барьерный слой + функциональное покрытие (см. таблицу). Скорость нанесения покрытия 3.8 mm/s.

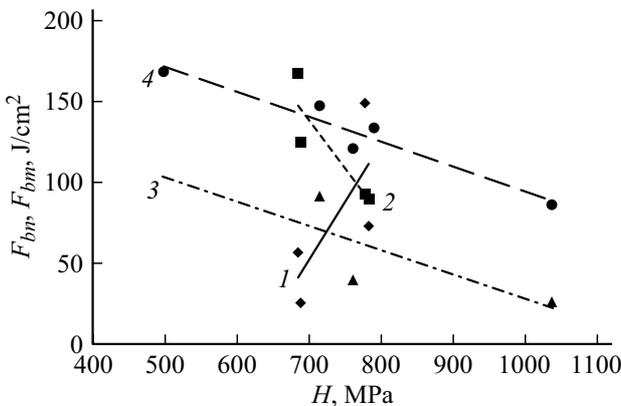


Рис. 4. Зависимости пороговых энергий нано- (1,3) и микросекундного (2,4) лазерного импульса от микротвердости композитов. Линии трендов: 1,2 — нитратный золь, 3,4 — хлоридный золь. Композиты двухслойные: барьерный слой + функциональное покрытие. Скорость нанесения покрытия 5.8 mm/s.