

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ НІКЕЛЮ

Визначено вплив тривалості і температури окислення нікелю на межі плинності та міцності оксиду. Запропонована методика відділення окисного шару від основи і визначення ступені його деформації.

The duration and temperature of nickel oxide influence on the limits of its flowing and firm. The methods for separating of oxide layer from the bases and evaluation of the level of its deformation are proposed.

Дослідження електрофізичних властивостей нестехіометричних за складом оксидів показали, що при певних умовах окислення утворюється структура NiO [1]. Інші можливі окисли (Ni_2O_3 , Ni_3O_4) відсутні. Формування окисного шару проходить за складних умов: різні значення коефіцієнтів термічного розширення окисної плівки і підкладки спричиняють виникнення внутрішніх напруг у плівці, які формують гетерогенну дефектну структуру. Дослідження механічних параметрів окисної плівки спряжено з труднощами розділення внесків у загальний ефект оксиду і підложки. В даній роботі пропонується методика дослідження фізико-механічних властивостей оксиду на основі механічних випробувань і металографічних спостережень.

Експеримент і аналіз результатів

Зразки нікелю, окиснені протягом різного часу, розтягувались до руйнування на розривній машині, при цьому фіксувались межа плинності на рівні 0,2% деформації і межа міцності. Значення цих величин для вихідних зразків і окиснених протягом 2, 4 і 6 годин при 900°C наведені в таблиці 1. Видно, що із зростанням часу окиснення межа міцності і межа плинності суттєво зменшуються.

Таблиця 1. Вплив часу окислення на механічні властивості зразків нікелю

Час окиснення, години	Межа міцності, МПа	Межа плинності $\sigma_{0,2}$, МПа
Вихідний	5,41	5,24
2	5,02	4,04
4	3,26	2,32
6	2,19	1,95

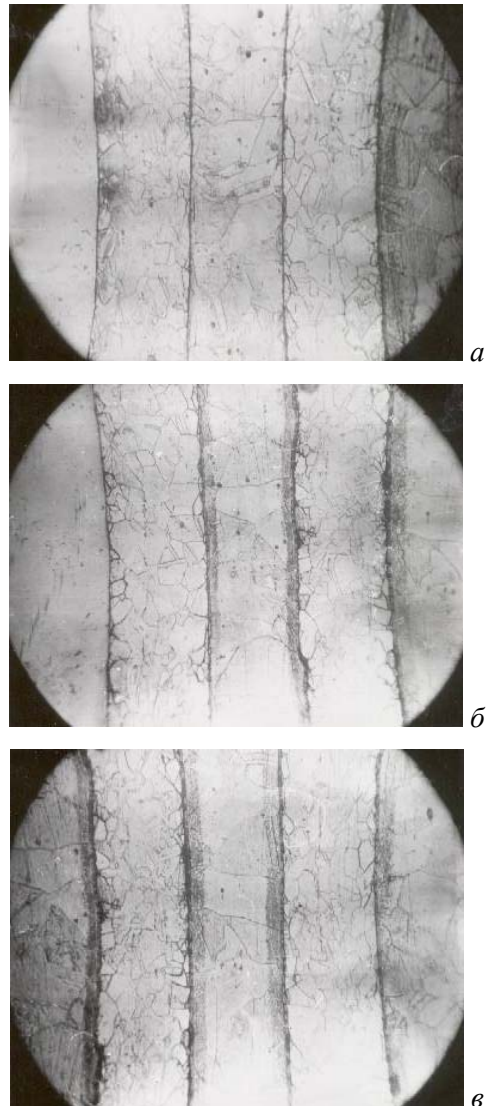


Рис. 1. Поперечний шліф досліджуваних зразків, окислених при температурі 900°C протягом: 2 годин (а), 4 годин (б), 6 годин (в). $\times 200$

Металографічні дослідження поперечних шліфів вказаних зразків (рис. 1) протравлених в 50% азотній кислоті дозволяють вважати, що зниження меж міцності та плинності пов'язано як з утворенням окалини, так і зі збільшенням товщини підокисної зони. Зважаючи на те, що на зразку, окисненому протягом 2-х годин, підокисна зона відсутня (рис. 1а), зменшення межі міцності для вихідного зразка від 5,41 МПа до 5,02 МПа можна пов'язати з появою окалини, утвореної за вказаний час окиснення. Однак, для зразка окисненого протягом 6 годин подальше зменшення межі міцності до 2,19 МПа пояснювати тільки утворенням окисної плівки буде помилковим, оскільки підокисна зона в даному випадку приблизно в 4,5 рази перевищує товщину утвореного окислу (рис. 1в).

На рис. 2 видно поверхню окисного шару поблизу місця розриву зразка. Для окалини, що утворилася за 2 години окислення, характерна велика концентрація тріщин у безпосередній близькості від області розриву (рис. 2а). У зразків з більш товстою окалиною і більшою підокисною зоною кількість тріщин поблизу розриву (рис. 2б) невелика. Це мабуть пов'язано зі зменшенням пластичності металу за рахунок збільшення підокисної зони.

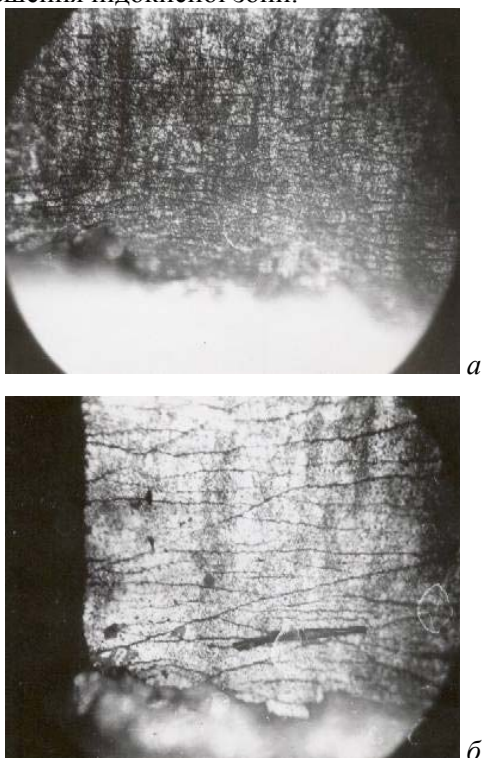


Рис. 2. Поверхня окисного шару в безпосередній близькості від місця розриву зразка: окисненого протягом 2 годин (а), 6 годин (б)

Результати Оже-електронної мікроскопії [2] свідчать, що підокисний шар характеризується монотонною зміною концентрації нікелю, кисню і вуглецю, а на більшій глибині концентрація вказаних параметрів починає відповідати нікелю вихідної чистоти. Однак є підстави вважати, що склад, структура і причини виникнення підокисного шару потребують подальшого вивчення, оскільки він значно впливає на механічні властивості системи метал-окисел.

Оскільки об'єм поверхневого утворення при нормальних умовах відрізняється від об'єму еквівалентної кількості металу, то в окисненому шарі неминуче виникають напруги, якщо процеси пластичної плинності не знімуть їх. Ці напруги пропорційні величині відносної деформації (стиснення) окислу, тому в подальшому мова буде йти про експериментальне визначення величини деформації. Необхідність її визначення очевидна, оскільки утворення дефектів в окисній плівці нікелю пов'язано з існуванням в ній, а також в підкладці, на якій вона утворилася, напруженого стану.

Для нікелю коефіцієнт збільшення об'єму (молекулярний об'єм окислу/атомний об'єм металу) є більшим за одиницю ($\kappa=1,65$) [3]. Відповідно, оксид на поверхні нікелю знаходиться в стисненому стані. Враховуючи цей факт, була запропонована методика визначення відносної деформації оксиду металографічним способом. Суть її полягає в наступному.

На окиснений зразок, розмірами $5 \times 10 \times 20 \text{ мм}^3$, посередині найдовших ребер зразка (20 мм), що належать одній із граней площею $5 \times 20 \text{ мм}^2$ наносились алмазним диском одна проти одної дві однакових насічки (рис. 3а). В такий спосіб ми підготовлювали об'єкт дослідження – окисний шар шириною b і довжиною l_0 , який знаходиться на металевій підкладці.

На грань, що містить об'єкт дослідження, накладалась і закріплювалась плоска скляна пластинка приблизно таких же розмірів. Після цього вказана система занурювалась в 50% азотну кислоту, яка не реагує з NiO і склом, але активно стравлює метал-підкладку. Необхідність накладання скла пов'язана з можливим руйнуванням об'єкта дослідження газами, що виділяються в процесі травлення. Після зтравлення металу-підложки з під об'єкта дослідження, дана система промивалась в етиловому спирті і просушувалась. Запобіжне скло знімалось, і окисна плівка приймала випуклий вигляд (рис. 3б), що й свідчило про її

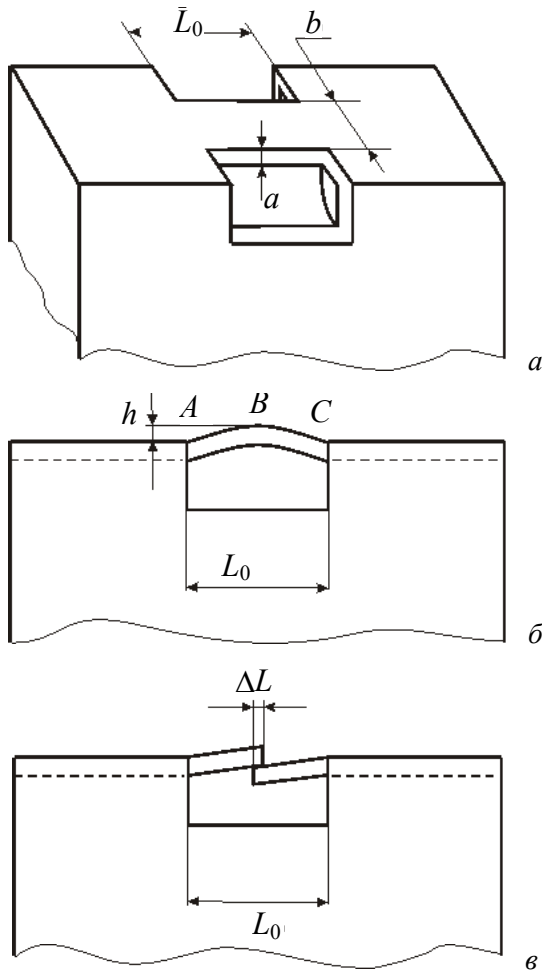


Рис. 3. Схема запропонованої методики визначення відносної деформації оксиду металографічним способом

стиснутий стан на поверхні металу. За допомогою металографічного мікроскопу МІМ-7 уточнювалась довжина L_0 і висота максимального прогину окисної плівки h (рис. 3б). Ці дані використовувались для розрахунку відносної деформації окисної плівки за формулою $\varepsilon = (L - L_0) / L_0$, де L – довжина дуги ABC (рис. 3б).

Крім описаного, було використано інший метод визначення відносної деформації окисної плівки за величиною ΔL (довжина зони накладання однієї частини окисної плівки на іншу при руйнуванні дуги ABC) (рис. 3в). Числове значення ΔL знаходилось за результатами безпосереднього вимірювання мікроскопом місця накладання частин плівки (рис. 4).

Досліджувався стан окисних плівок однакової товщини (10 мкм), отриманих неперервним способом окислення при 300, 500, 700, 800, 900 і 1100°C. Ширина v і довжина L_0 для всіх об'єктів дослідження були однаковими.

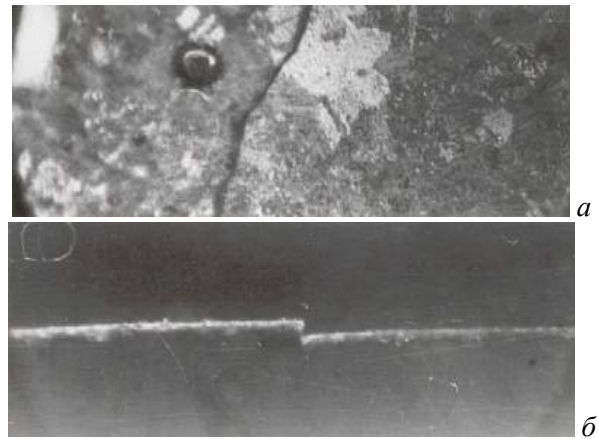


Рис. 4. Зона накладання однієї частини окисної плівки на другу при руйнуванні дуги ABC . $\times 200$. Вид зверху (а), вид збоку (б)

На всіх зразках окалина мала випуклу форму і вигиналась тільки назовні, що свідчило про більші внутрішні напруги на зовнішній стороні у порівнянні із внутрішньою стороною. Не виключено, що це пов'язано з градієнтом концентрації кисню, який зменшується із віддаленням від поверхні розділу окисел-газ, або з неоднорідним розподілом концентрації дефектів по товщині [4].

Величини відносних деформації мали такі значення для зразків окислених при: $T=300^\circ\text{C}$ – $\varepsilon=2,32 \cdot 10^{-4}$, $T=500^\circ\text{C}$ – $\varepsilon=2,61 \cdot 10^{-4}$, $T=700^\circ\text{C}$ – $\varepsilon=3,01 \cdot 10^{-4}$, $T=800^\circ\text{C}$ – $\varepsilon=3,15 \cdot 10^{-4}$, $T=900^\circ\text{C}$ – $\varepsilon=3,17 \cdot 10^{-4}$, $T=1100^\circ\text{C}$ – $\varepsilon=3,20 \cdot 10^{-4}$. Тобто, вони виявилися значно меншими, ніж лінійна деформація, обчислена за величиною зміни відношення молекулярного об'єму окислу і атомного об'єму металу. Так для нікелю лінійне стиснення окислу при збереженні геометрії поверхні металу виражається величиною $\varepsilon = 1,65^{1/3} - 1 = 0,18$, яка настільки велика, що не може бути реалізована, адже набагато перевищує ті деформації, при яких відбувається руйнування оксиду.

Висновки

Коефіцієнт збільшення об'єму ε далеко не єдиним фактором, що визначає відносну деформацію окисного шару на поверхні металу. Перехід нікелю в окисел ймовірно здійснюється так, що відносні деформації є мінімальними, а тому мінімальними будуть і напруги в окислі.

Однак, значення відносних деформацій не можна однозначно зв'язати з напругами росту окисного шару, оскільки він формувався при різних температурах і, тому, при охолодженні до температури металографічних досліджень з'являються нові напруги, пов'язані з різними

коефіцієнтами термічного розширення окислу і металу, які додаються до напруг росту. Отже, отримані величини відносних деформацій можна зв'язувати тільки з сумою вказаних напруг.

Величини відносних деформацій окисних плівок, сформованих при 800°C і вище, максимальні і майже однакові. Це свідчить про те, що пластичність окалини при температурах, які перевищують вказану, набагато більша, ніж у нижчому інтервалі температур.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Малець Є.Б., Мялова О.М., Сергєєв В.М.* Електрофізичні властивості оксиду нікелю // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 237: Фізика.Електроніка. – Чернівці: ЧНУ, 2005. – С.36-38.
2. *Лазарев Э.М.* Исследование окисных пленок на никелевых сплавах методом Оже-электронной спектроскопии // Известия АН СССР. Металлы. – 1981. – №4. – С.94-98.
3. *Бенар Ж.* Окисление металлов. – М.: Металлургия, 1968.
4. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. – М.: ИЛ, 1965.