

04;05;10;11;12

Получение и исследование структуры и свойств плазменно-детонационных покрытий из Al_2O_3

© А.Д. Погребняк, Ю.Н. Тюрин, Ю.Ф. Иванов, А.П. Кобзев,
О.П. Кульментьева, М.И. Ильяшенко

Сумский институт модификации поверхности, Украина

Поступило в Редакцию 28 апреля 2000 г.

С помощью специально разработанного плазмотрона, совмещающего плазменную и детонационную технологии, впервые получены покрытия из оксида алюминия с хорошей адгезией и высокой твердостью 19.8 GPa. Для исследования покрытий использовались просвечивающая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ, а также впервые применены методы резерфордского обратного рассеяния и упругого резонанса на протонах. Показано, что в состав покрытия входят α -, β -, γ - и δ -модификации Al_2O_3 , имеющие кристаллиты 0.2–0.25 μm . Обнаружена переходная область, состоящая из нанокристаллического AlFe с размерами кристаллитов 20–40 nm, которая характеризуется высокой плотностью дислокаций. Выявлено значительное науглероживание покрытий, причем максимальная концентрация углерода на поверхности составляет 20 at.%. Соотношение фаз в покрытии, рассчитанное из данных рентгеноструктурного анализа, равно: 60% γ -, 30% α -, остальное β - и δ -модификации Al_2O_3 .

В настоящее время к эффективным средствам повышения надежности и долговечности конструкционных материалов для деталей машин, оборудования, технологической и инструментальной оснастки относятся методы поверхностной обработки. Наиболее распространенным видом поверхностного упрочнения являются различные покрытия. Одной из новых технологий, обеспечивающей возможность модификации поверхностей конструкционных материалов, нанесения на них покрытий с защитными и другими функциями, является плазменно-детонационное напыление [1]. Плазменно-детонационная технология основана на использовании импульсных плазменных струй, транспортируемых детонационной волной в плазменном импульсе. Это позволяет увеличить скорость плазменной струи от 100...300 до 5000...8000 m/s, а

плотность потока мощности — до $10^7 \dots 10^8 \text{ W/cm}^2$ [1]. Все это дает возможность получения этим методом высококачественных покрытий из керамики и металлокерамики на металлических подложках.

Фазовый состав покрытия из оксида алюминия зависит от способа нанесения, технологических параметров, температуры подложки, размера напыляемых частиц и ряда других факторов. Традиционно эти покрытия получают газопламенным, плазменным или детонационным способом [2–4]. Известно [2,5], что при газопламенном напылении корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) получаемое покрытие состоит практически из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а при плазменном и детонационном — это двухфазные покрытия, состоящие из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5–10%) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90–95%). Сведения о происходящей при этом последовательности фазовых превращений низкотемпературной модификации ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в высокотемпературную ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и их количественном соотношении носят противоречивый характер. Так, в [6] показано, что в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытиях — это первичный порошок, а авторы [7] утверждают, что это не исходный корунд, а претерпевший фазовые превращения в процессе детонационного напыления. Поэтому априори нельзя было спрогнозировать фазовый состав плазменно-детонационного покрытия из оксида алюминия, напыленного на стальную подложку. Целью настоящей работы было определение элементного и фазового состава покрытия из оксида алюминия, полученного впервые плазменно-детонационным способом.

Установка для плазменно-детонационной обработки использует детонационный режим горения газовых смесей в качестве инициатора возбуждения импульсной плазмы. На выходе из плазменно-детонационного генератора образуется импульсная плазменная струя, которая имеет плотность мощности $10^5\text{--}10^6 \text{ W/cm}^2$, скорость 5000–8000 м/с, температуру 25 000–30 000 К. По струе проходит электрический ток 1–3 кА. Продолжительность импульса равна 1–3 мс. Частота следования импульсов 2–20 Нз. Скорость нагрева и охлаждения поверхностных слоев достигает $10^5\text{--}10^6 \text{ K/s}$.

Для напыления оксидных покрытий была разработана плазменно-детонационная горелка (рис. 1). Она имеет сменный ствол 1, газодинамическую камеру сгорания 2, где обеспечивается смешивание компонентов газовой смеси и детонация их с частотой 20 Нз. Детонация инициируется свечей зажигания 3. Подвод компонентов смеси горючих газов и охлаждающей воды осуществляется с тыльной части горелки по трубопроводам 4. Для повышения мощности импульса в

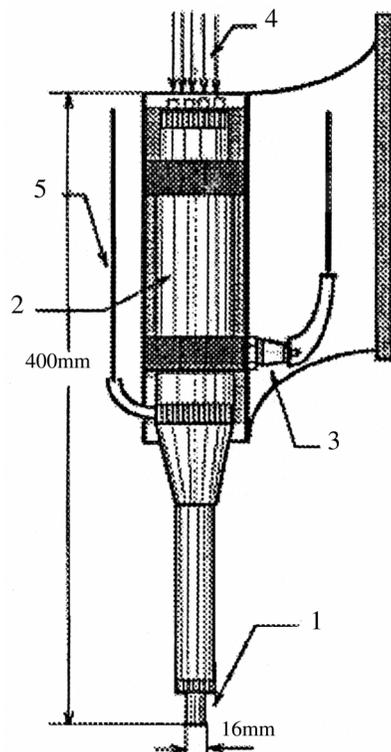


Рис. 1. Схема малогабаритной высокочастотной детонационной пушки (плазматрона): 1 — сменный ствол; 2 — газодинамическая камера сгорания (КС); 3 — свеча зажигания; 4 — трубопроводы для газа, воды, воздуха, кислорода; 5 — порошок.

устройстве для напыления [1] нами было реализовано горение горючей газовой смеси в условиях нестационарного детонационного процесса. Увеличение эффективности метода проводилось за счет осуществления детонации горючей газовой смеси в электромагнитном поле, которое создавали между двумя коаксиальными электродами в реакционной камере (РК). По оси РК закреплен металлический электрод, который при перегреве эродировывает и обеспечивает ввод в плазменную струю паров металлов. Инициирование детонации в РК осуществляется малогабарит-

ной детонационной пушкой. Через пушку осуществляли заполнение РК компонентами горючей газовой смеси.

При наличии электрического поля E , которое создается постоянно включенным преобразователем 4 электрической энергии, по газовому слою за детонационной волной течет электрический ток. Возникает добавочный приток энергии к газу. После выхода детонационной волны из канала 1 камеры сгорания (КС) электрический ток из анода (электрода) к поверхности напыляемого изделия (катода) будет течь по плазменной струе (ПС) и напыляемому материалу.

Напыляемый материал подается транспортирующим газом через боковую стенку РК в канале 5. Пондеромоторные силы стягивают плазму к оси РК, что увеличивает плотность ее энергии. Высокоэнергетическая струя газа, падая на поверхность изделия, формирует на ней ударно сжатый слой (УСС). Прохождение электрического тока по ПС обуславливает дополнительный нагрев материала и выделение энергии в УСС.

На пластинку из стали толщиной 3 мм наносилось покрытие из оксида алюминия. Использовался порошок электрокорунда, являющийся α -фазой Al_2O_3 , фракцией от 20 до 45 μm . Исследования проводились на режиме работы плазмотрона "Импульс-2", при котором $W = 10 kW$, расход порошка $m = 3 kg/h$, плазмообразующий газ пропан-бутан. Для этого режима были изучены параметры потока плазмы. Плотность потока мощности струи составила $5 \cdot 10^6 - 10^7 W/cm^2$, температура плазменной струи составила $(2.5 - 3) \cdot 10^4 K$, скорость струи достигала 7 km/s [8] при частоте срабатывания плазмотрона до 20 Hz. Расстояние от сопла плазмотрона до подложки 20–40 мм. Толщина покрытия составляла от 0.3 до 0.8 мм при скорости осаждения покрытия 1 m^2/h .

Элементный анализ плазменно-детонационного покрытия из оксида алюминия определен, по-видимому, впервые. На рис. 2, *a, b* приведены энергетические спектры резерфордского обратного рассеяния (РОР) и упругого резонанса на протонах для образца полученного покрытия. На спектрах отчетливо видно наличие кислорода, алюминия, железа, а также значительная концентрация углерода в поверхностном слое покрытия. Структурная формула покрытия, которое сформировалось вследствие плазменно-детонационного напыления, может быть выражена следующим соотношением $Al_{38}O_{59}Fe_3$. Концентрация углерода в поверхностном слое покрытия составила до 20 at.%. Появление железа в оксидном покрытии связано с эрозией стального электрода в процессе образования плазменной струи в камере сгорания плазмотрона [8–11].

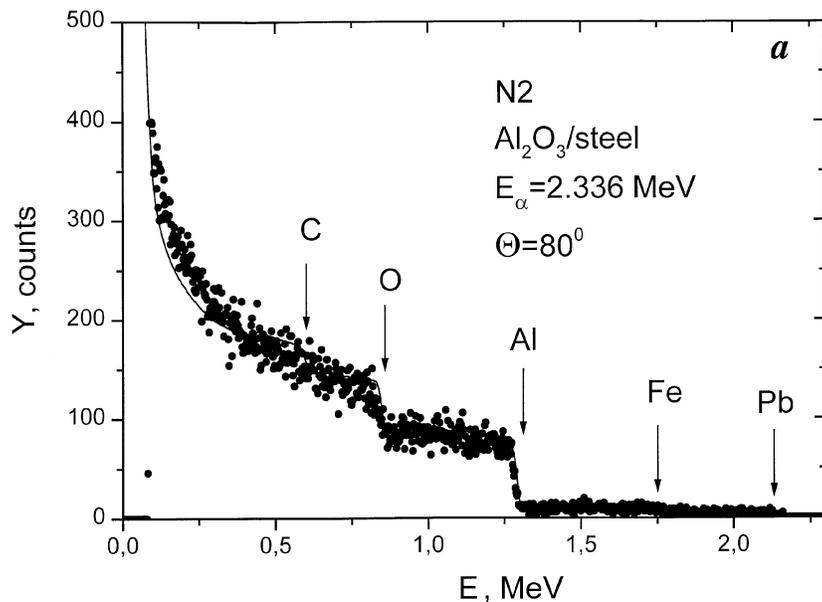


Рис. 2. Энергетические спектры, полученные методами POP ионов He^+ (a) и упругого резонанса на протонах (b), а также рентгеновская дифрактограмма (c) плазменно-детонационного покрытия Al_2O_3 (расстояние от сопла 40 mm).

Локальный фазовый и структурный анализ, проведенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с микродифракцией, показал, что исследуемое покрытие имеет многофазную поликристаллическую структуру и состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlFe . Кристаллиты $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером около $0.25 \mu\text{m}$ имеют правильную огранку и не содержат дефектов. Другие фазы ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) представляют собой кристаллы с размерами $0.1\text{--}0.3 \mu\text{m}$. Внутри этих кристаллов наблюдается дефектная субструктура в виде отдельных дислокаций. Области покрытия, примыкающие к подложке, содержат переходный слой интерметаллида AlFe с размерами кристаллов $20\text{--}40 \text{ nm}$. В целом этот слой имеет высокую плотность дислокаций, обусловленную ударным воздействием плазменно-детонационной волны.

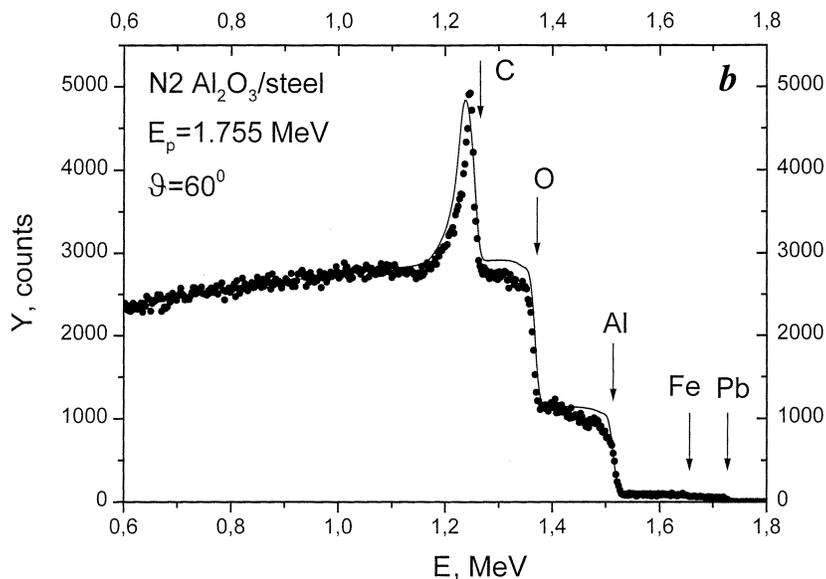


Рис. 2 (продолжение).

Рентгеноструктурный анализ, дающий интегральную информацию о слое толщиной в несколько микрон, также показал наличие α - и γ -фаз Al₂O₃ (рис. 2, *b*), причем рассчитанное соотношение фаз оказалось следующим: α -Al₂O₃ — 30%, γ -Al₂O₃ — около 60%, остальное — β - и δ -фазы.

Анализ влияния фазового состава на физико-химические и механические характеристики плазменно-детонационного покрытия из оксида алюминия показывает, что повышение содержания устойчивой γ -фазы, а также других (метастабильных) фаз снижает твердость, износостойкость и коррозионную стойкость покрытия. Однако при этом повышается их сцепление с основой и увеличивается плотность самого покрытия. Вместе с тем известно [5,6], что полиморфное превращение $\gamma \leftrightarrow \alpha$ в Al₂O₃ при нагреве в интервале температур 1050–1300°С связано со значительным изменением объема. Это может приводить к растрескиванию покрытия и отслаиванию его от подложки в том случае, если в двухфазном покрытии γ -фаза превышает 80% или покрытие

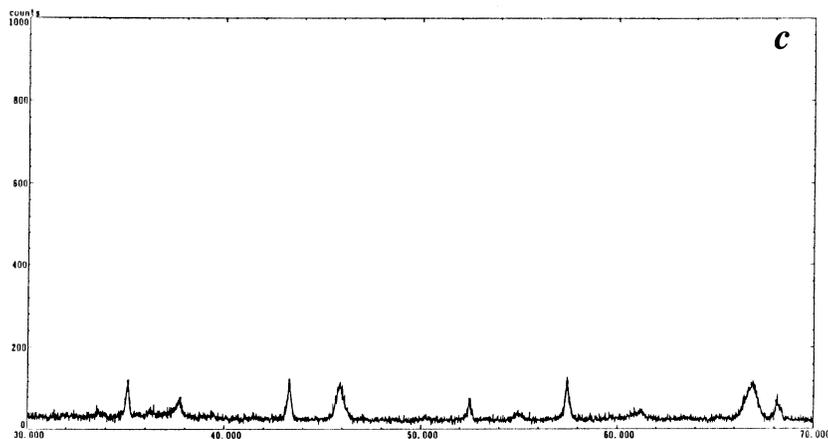


Рис. 2 (продолжение).

имеет толщину более 0.3 mm. В нашем случае наличие нескольких фаз создает градиент релаксирующих напряжений, препятствующих образованию трещин в покрытии. Средняя плотность полученных плазменно-детонационных покрытий была равна 3.90 g/cm^3 , что немного ниже величины плотности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, плотность которой, согласно литературным данным [4,11], составляет 3.98 g/cm^3 . В то же время максимальная твердость покрытия, полученного плазменно-детонационным способом, достигала значения 1.98 GPa, а теплопроводность — $38 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, что по величине близко соответствующим значениям для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4,11].

Таким образом, применение плазменно-детонационной технологии для напыления покрытий из Al_2O_3 позволяет получать плотные многофазные покрытия, которые имеют хорошую адгезию с подложкой (за счет демпфирующих низкотемпературной устойчивой и метастабильных модификаций) и высокие физико-механические свойства (за счет высокого содержания α -фазы).

Исследования, описанные в настоящей работе, стали возможными благодаря частичной поддержке, оказанной Нагаокским технологическим университетом (г. Нагаока, префектура Нингата, Япония) и Национальным институтом исследования металлов (г. Тсукуба, Япония).

Список литературы

- [1] *Tyurin Yu.N., Pogrebnyak A.D.* // Surf. and Coat. Techn. 1999. V. 111. P. 269–276.
- [2] *Хасуй А.* Техника напыления. М.: Машиностроение. 1975. 288 с.
- [3] *Кудинов В.В.* Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977. 184 с.
- [4] *Газотермические покрытия из порошковых материалов / Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л. и др.* Киев: Наук. думка, 1987. 544 с.
- [5] *Борисова А.Л., Адеева Л.И., Сладкова В.Н.* // Автоматич. сварка. 1997. № 9. С. 26–32.
- [6] *Козлова И.Р.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 8. С. 1372–1376.
- [7] *Некоторые физико-технические характеристики детонационных покрытий из окиси алюминия / Бартенев С.С. и др. // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов.* Л.: Наука, 1977. С. 166–169.
- [8] *Pogrebnyak A.D., Tyurin Yu.N., Ivanov Yu.F.* // Vacuum. 2000 (in press).
- [9] *Тюрин Ю.Н., Арбузов А.П.* Способ нанесения детонационного покрытия. А.с. 1045491. 1983.
- [10] *Yuschenko K.A., Borisov Yu.S., Tyurin Yu.N.* European patent N 0531627 A1. 1991.
- [11] *Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова.* М.: Металлургия, 1978. 472 с.