

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

А.П. Патокин, В.Л. Хребтов, Б.М. Широков
ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина

Приведены результаты исследования излучательной способности ϵ_λ (монохроматической степени черноты при длине волны $\lambda = 0,65$ мкм) металлокерамических покрытий $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ с концентрацией Al_2O_3 20,5 мас.% в температурном интервале 1300...2200 К. Установлено, что излучательная способность исследованных покрытий уменьшается с увеличением температуры от 1400 К ($\epsilon_\lambda = 0,98$ при 1400 К), достигая минимума при 1600 К ($\epsilon_\lambda = 0,83$). При дальнейшем увеличении температуры ϵ_λ увеличивается и при 2200 К достигает 0,96...0,97. Также показано, что отражение покрытий с содержанием Al_2O_3 20...30 мас.% при комнатной температуре достигает 7...8% для $\lambda = 0,4...0,8$ мкм.

Исследованию излучательной способности металлов, сплавов и тугоплавких соединений, которые широко применяются в современной технике, посвящено значительное число работ. Эти данные обобщены в работах [1–5]. Наиболее хорошо изучены оптические свойства плёнок и покрытий из оксидов [6]. Эти соединения составляют основу керамических покрытий, стёкол, большинства огнеупоров. Однако опубликованные сведения по оптическим характеристикам металлооксидных плёнок и покрытий очень скупы. В связи с этим большой интерес представляет изучение оптических свойств металлокерамических покрытий, в которых частицы оксидной фазы диспергированы в матрице металла.

В представленной работе проведены измерения излучательной способности (монохроматической степени черноты при $\lambda = 0,65$ мкм) и коэффициента отражения металлокерамических покрытий $\text{Mo} + 20,5$ мас.% Al_2O_3 , полученных совместным водородным восстановлением MoCl_5 и AlCl_3 в среде углекислого газа при температуре 1420 К [7].

Отличительной особенностью таких покрытий является то, что оксидная фаза, как показано нами ранее [7], находится в виде частиц малых размеров ($< 50...100$ Å), которые, по данным микронного рентгеноспектрального анализа и просвечивающей электронной микроскопии, равномерно распределены в металлической матрице (рис. 1,а). Металлокерамическое покрытие при этом имеет мелкозернистую структуру (см. рис. 1,в).

Покрытия с содержанием 20...30 мас.% оксида алюминия имеют малую пористость, газонепроницаемы и не обнаруживают заметной коррозии при нагревании на воздухе до 1273 К. Микротвёрдость металлокерамических покрытий возрастает в 5–6 раз по сравнению с чистым молибденом, в частности, для $\text{Mo} + 20,5$ мас.% Al_2O_3 достигает значений 18000...20000 МПа (нагрузка 0,49 Н). Имея высокую микротвёрдость, покрытия оказывают высокое сопротивление эрозионному износу. Они обладают высокой термической устойчивостью (см. рис. 1,г). Например, размер частиц диоксида алюминия даже после отжига при температуре 2000 К в течение 1 ч не превышает 1 мкм (см. рис. 1,б). Отжиг приводит

к снижению микротвёрдости до 9000...12000 МПа, однако изменение фазового состава не происходит.

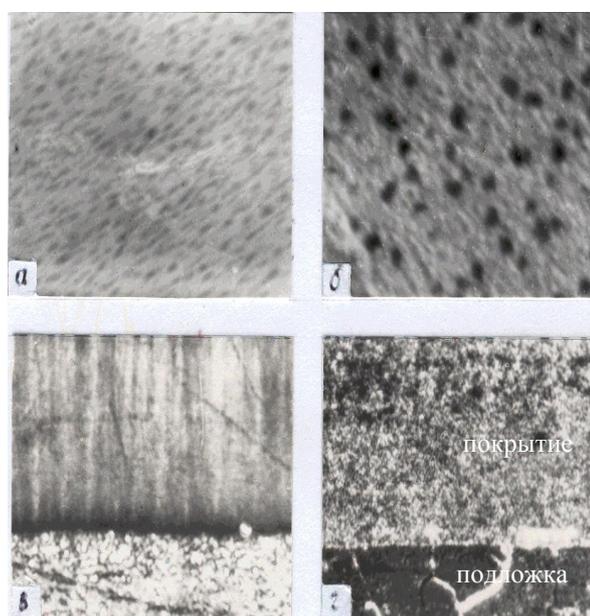


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки плёнки $\text{Mo} + 20,5$ мас.% Al_2O_3 на просвет (а, б $\times 100000$; светлые участки – молибден, тёмные – Al_2O_3) и микроструктура (в, г $\times 450$) металлокерамических покрытий: а, в – исходный образец; б, г – образец, отожжённый в вакууме при 2000 К, 1 ч

Измерения излучательной способности покрытий проводили в вакууме при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Для них использовали молибденовые цилиндрические подложки-нагреватели диаметром 8 мм, толщиной стенки 0,5 мм и длиной 120 мм, на которые наносили покрытие. По центру цилиндрической поверхности подложки находилось отверстие диаметром 0,5 мм – пирометрический канал. Это отверстие служило моделью абсолютно чёрного тела [8]. Для уменьшения потерь тепла в торцы подложки были вставлены дисковые экраны. После подготовки подложку-нагреватель с нанесённым покрытием устанавливали в вакуумную камеру и крепили к во-

доохлаждаемым токоподводам. Нагрев подложек осуществляли прямым пропусканием электрического тока. Температуру измеряли микропирометром ОМП-065. Измерение интенсивности излучения проводили при λ = 0,65 мкм.

Коэффициент излучения (монохроматической степени черноты) рассчитывали по известному соотношению

$$\ln \varepsilon_{\lambda} = \frac{C}{\lambda} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ярк}}} \right),$$

где C = 1,438 см/град; λ=0,65 мкм; T – истинная температура подложки в пирометрическом канале, T_{ярк} – яркостная температура поверхности покрытия, измеренная рядом с пирометрическим каналом.

Измерения излучательной способности проводены на блестящих чёрных покрытиях толщиной 50 мкм, нанесённых на полированные подложки и имеющих прочное сцепление. Для улучшения адгезии и увеличения термостойкости покрытия наносили на градиентный подслоу толщиной 10 мкм, в котором концентрация диоксида алюминия изменялась от нуля на поверхности подложки до заданного состава в покрытии. Перед измерениями излучательной способности проводили профилометром измерение высоты микронеровностей поверхности покрытия. Она оказалась равной 0,2...0,35 мкм, что соответствует 9 классу чистоты поверхности.

Полученные результаты по монохроматической степени черноты покрытия Mo + 20,5 мас.% Al₂O₃ показаны на рис. 2.

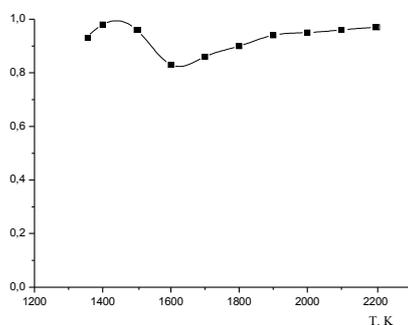


Рис. 2. Монохроматическая степень черноты металлокерамических покрытий

Как видно из рис. 2, интенсивность излучения исследуемых покрытий уменьшается с увеличением их температуры от 1400 К (при 1400 К ε_λ = 0,98), достигая минимума при 1600 К (ε_λ = 0,83). При дальнейшем увеличении температуры интенсивность излучения увеличивается и при 2200 К достигает 0,96...0,97.

Сопоставляя полученные результаты с данными [5], следует отметить, что исследуемые покрытия характеризуются высокими коэффициентами излучения, намного превышающими таковые для компонентов покрытия, т.е. молибдена и диоксида алюминия. Это, по-видимому, вызвано лёгкостью электронных переходов, объясняемых существованием решёточной нестабильности в покрытиях, приводя-

щей к изменению электронной структуры молибдена матрицы. Рентгеноструктурные исследования (съёмка на дифрактометре ДРОН-3,0 в CuK_α-излучении при комнатной температуре), выполненные нами, подтверждают существование решёточной нестабильности молибденовой матрицы в покрытиях. Так, исследование покрытий, нанесённых на плоские образцы и аналогичных тем, которые использовали для изучения излучательной способности, показывают, что частицы диоксида алюминия оказывают сильное влияние на структуру молибдена. Это проявляется в увеличении параметров решётки молибдена (a = 3,15...3,153 Å; для чистого молибдена a = 3,147 Å), уменьшении размера блоков и наличии значительных искажений II и III рода. Об этом свидетельствуют размытие дифракционных максимумов и снижение интенсивности линий второго порядка.

Наблюдаемое увеличение межплоскостных расстояний свидетельствует о наличии в молибденовой матрице довольно больших растягивающих напряжений, которые приводят к значительным искажениям III рода (√u⁻² ≈ 0,2...0,4 Å), характеризующим смещение атомов из положений, соответствующих симметрии решётки и изменению распределения электронной плотности, что может привести к электронному фазовому переходу, например, адлеровского типа [9]. Эти результаты согласуются с данными, опубликованными нами ранее в работах [10, 11].

Наблюдаемое увеличение монохроматической степени черноты покрытий при температуре выше 1700 К, вероятно, связано с ростом частиц Al₂O₃ (см. рис. 1,б) в результате протекания процесса коалесценции частиц Al₂O₃ при высокотемпературном нагреве [12].

В связи с прогрессом космических исследований большое значение имеет изучение коэффициентов отражения различного типа плёнок и покрытий. Поэтому нами также проведено исследование отражения рассматриваемых покрытий.

Измерения коэффициента отражения проведены при комнатной температуре на спектрофотометре СФ-2 в диапазоне длин волн от 0,4 до 0,8 мкм. Полученные данные (рис. 3) свидетельствуют, что металлокерамические покрытия имеют невысокий коэффициент отражения.

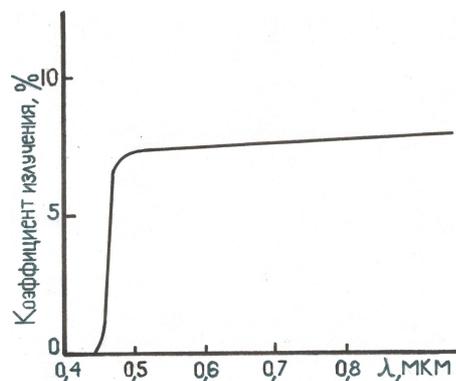


Рис. 3 Спектральная зависимость коэффициента отражения покрытий $Mo + 20,5 \text{ мас. \% } Al_2O_3$

Следует также отметить, что изменение концентрации диоксида алюминия в покрытии в пределах 20...30 мас.% не приводит к существенному изменению коэффициента отражения.

Таким образом, представленные результаты показывают, что метод совместного водородного восстановления хлоридов молибдена и алюминия в среде углекислого газа весьма эффективен для получения гетерогенных металлокерамических композиций с высоким коэффициентом излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Т. Латышев, В.А. Петров, В.Я. Чеховский, Е.Н. Шестаков. *Излучательные свойства твёрдых материалов* /Под ред. А.Е. Шейндлина. М.: «Энергия», 1974.
2. Л.Н. Новицкий, Б.М. Степанов. *Оптические свойства материалов при низких температурах*. М.: «Машиностроение», 1980.
3. Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. *Тугоплавкие соединения*: Справочник. М.: «Металлургия», 1976.
4. *Физико-химические свойства окислов*: Справочник /Под ред. Г.В. Самсонова. М.: «Металлургия», 1978.

5. А.Г. Блох, Ю.А. Журавлёв, Л.Н. Рыжков. *Теплообмен излучением*: Справочник. М.: «Энергоиздат», 1991.

6. Р.П. Мадден. *Физика тонких плёнок*. М.: «Мир», 1967, т. 1, с. 154 – 223.

7. А.П. Патокин, В.Л. Хребтов, Б.М. Широков. Получение композиционных материалов водородным восстановлением хлоридов металлов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1998, № 1, 2, (67, 68), с. 129.

8. М.А. Брамсон. *Инфракрасное излучение нагретых тел*. М.: «Наука», 1965, с. 197.

9. D. Adler // *Rev. Mod. Phys.* 1968, 40, p. 714.

10. А.П. Патокин, В.В. Сагалович, В.Л. Хребтов, Б.М. Широков. Электрофизические свойства композиционных материалов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1987, №1(2), с. 44–46.

11. Н.С. Полтавцев и др. Всесторонние упругие деформации в двухфазных сплавах // *Физика твёрдого тела*. 1975, т. 16, № 7, с. 1890–1894.

12. В.Е. Иванов и др. Коалесценция частиц Al_2O_3 в молибдене при высоких температурах // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1970, №6, с. 1427–1431.

ВИПРОМІНЮВАЛЬНА ЗДІБНОСТЬ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ

О.П. Патокин, В.Л. Хребтов, Б.М. Широков

Наведени результати дослідження випромінювальної здібності ϵ_λ (монохроматичного ступеню чорноти при довжині хвилі $\lambda = 0,65$ мкм) металокерамічних покриттів $Mo-Al_2O_3$ із концентрацією Al_2O_3 20,5 ваг.% у температурному інтервалі 1300...2200 К. Встановлено, що випромінювальна здатність досліджених покриттів зменшується із зростанням температури від 1400 К ($\epsilon_\lambda = 0,98$ при 1400 К), досягаючи мінімуму при 1600 К ($\epsilon_\lambda = 0,83$). При подальшому зростанні температури ϵ_λ зростає і при 2200 К досягає 0,96...0,97. Також показано, що відбиття покриттів із вмістом Al_2O_3 20...30 ваг. % при кімнатній температурі досягає 7...8 % для $\lambda = 0,4...0,8$ мкм.

RADIATING CAPACITY OF METAL-CERAMIC COATINGS

A.P. Patokin, V.L. Khrebtov, B.M. Shirokov

Results are reported from studies into the radiating capacity ϵ_λ (monochromatic emissivity factor at the wavelength $\lambda = 0,65$ mm) of metal-ceramic $Mo-Al_2O_3$ coatings with a Al_2O_3 20,5 % wt, Al_2O_3 concentration at temperatures between 1300 K and 2200 K. It is found that the radiating capacity of coatings under study starts to decrease with an increase in the temperature from 1400 K ($\epsilon_\lambda = 0,98$ at 1400 K), reaching its minimum at 1600 K ($\epsilon_\lambda = 0,83$). With a further rise in the temperature, ϵ_λ increases and at 2200 K. it attains 0,96...0,97. It is also demonstrated that the reflection of coatings with 20 to 30 wt. % Al_2O_3 content reaches 7 to 8 % at room temperature for $\lambda = 0,4...0,8$ μ .