

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ ПЛАЗМЕННО-ДЕТОНАЦИОННЫМ СПОСОБОМ

А.Д. Погребняк^{*,***}, М.В. Ильяшенко^{**}, С.Н. Братушка^{*,***},
В.В. Понарядов^{****}, Н.К. Ердыбаева^{*****}

^{*}Сумской институт модификации поверхности
Украина

^{**}Сумской государственный университет
Украина

^{***}Институт металлофизики НАН Украины, Отдел пучковой модификации поверхности
(Сумы) Украина

^{****}Белорусский государственный университет
(Минск) Беларусь

^{*****}Восточно-Казахстанский государственный технический университет
(Усть-Каменогорск) Казахстан

Поступила в редакцию 06.04.2006

В обзоре представлены результаты исследований структуры и свойств покрытий из Al_2O_3 - Cr_2O_3 , Cr_3C_2 -Ni и WC-Co, нанесенных на подложку из металлов с помощью плазменно-детонационной технологии. Показано, что в покрытиях из Al_2O_3 образуется 60% γ -фазы Al_2O_3 , 30% α -фазы, остальное – метастабильные и аморфные фазы (β , η , и θ -модификации Al_2O_3). Переходной слой состоит из интерметаллидов FeAl с размерами кристаллитов (20-40) нм. В составе покрытия из смешанной керамики образуются α -, β -, γ - Al_2O_3 , и интерметаллид AlFe. Средний размер кристаллов от 100 до 350 нм. В данном покрытии также присутствуют фазы Cr_2O_3 и CrO_3 с размерами кристаллитов от 150 до 500 нм. В покрытии их WC-Co обнаружено формирование следующих фаз: W_2C , Co_7W_6 , Co_3W , W и Co. Средний размер кристаллов WC с ГПУ-решеткой составляет 150 нм, а кобальта 25 нм. На границах кристаллитов наблюдаются частицы фаз W_3Co_3C . В покрытии на основе металлокерамики (твердый сплав Cr_3C_2 -Ni) обнаружено формирование фаз CrO, Cr_3C_2 , Cr_3Ni_2 , Cr_7C_3 , Cr, Ni. Твердость покрытий из твердых сплавов составляет от 10,1 (Cr_3C_2 -Ni) до 19,8 ГПа для WC-Co покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Свойства нанесенных плазменно-детонационным способом керамических покрытий определяются рядом факторов. К ним относятся степень нагрева порошка и подложки, скорость наносимого порошка, его дисперсность, химический и фазовый состав; равномерность распределения по плазменной струе температуры и скорости, однородность используемого порошкового материала по размерам, расстояние от сопла плазменно-детонационной установки до подложки и химический состав используемой газовой смеси – это основные технологические факторы, которые определяют направление и интенсивность физико-химических процессов, протекающих в процессе формирования покрытия.

В результате сложных и многостадийных превращений происходит перераспределение элементов в покрытие и захват примесей из окружающей среды (как из атмосферы плазменной струи, так и из воздуха). Материал, формирующий покрытие, испытывает частичное расплавление, с последующей кристаллизацией, в нем происходят различные полиморфные превращения, на него воздействуют ударные волны, термоупругие напряжения, потоки плазмы, импульсные электромагнитные поля. В результате взаимодействия плазменной струи и нагретых частиц напыляемого материала с металлической подложкой происходит формирование переходного слоя с перераспределением в нем элементов. Покрытие насыщается большим количеством точечных и линейных дефектов,

в нем возникают однородные либо знакопеременные напряжения.

Все эти явления определяют твердость, гомогенность и изотропность образующегося покрытия, его сплошность, пористость, склонность к трещинообразованию, механические, адгезионные и когезионные характеристики и теплопроводность, определяя таким образом рабочие характеристики покрытия.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЯ ИЗ Al_2O_3

На пластинку из стали 3 толщиной 3 мм наносилось покрытие из оксида алюминия, по специально рассчитанной программе. Использовался порошок электрокорунда, являющийся α -фазой Al_2O_3 . Размер напыляемого порошка составлял от 20 до 45 мкм. Исследования проводились на режиме работы плазматрона "Импульс-2", расход порошка составлял 3 кг в час. В качестве плазмообразующего газа был использован пропан-бутан.

Плотность потока мощности плазменной струи составляла 5 – 10 Вт/см. Температура плазменной струи составляла $(2,5 - 3) \cdot 10^4$ К, скорость струи составляла 7 км/с. Частота срабатывания плазматрона составляла 20 Гц. Длина ствола плазматрона была равна 360 мм. Расстояние от сопла плазматрона до подложки составляло 20 мм для нанесения покрытия в 300 мкм и 40 мм для нанесения покрытия толщиной 800 мкм. Толщина наносимого покрытия колебалась от однослойного покрытия до покрытия толщиной 800 мкм, а скорость осаждения покрытия составляла 1 м/ч. Параметры напыления были уточнены исходя из проведенных расчетов. Необходимо заметить, что скорость напыляемого порошка была значительно меньше скорости плазменной струи. Расчетная глубина проплавления стальной подложки в первом импульсе – не более 10 мкм.

Элементный анализ плазменно-детонационного покрытия из оксида алюминия определен, по-видимому, впервые [5, 9]. Анализ содержания элементов проводился на трех участках косо шлифа, соответствующих разным глубинам покрытия. Первый участок

располагался вблизи границы раздела покрытие-подложка. Второй участок располагался в массиве покрытия, а третий – на поверхности (рис. 1).

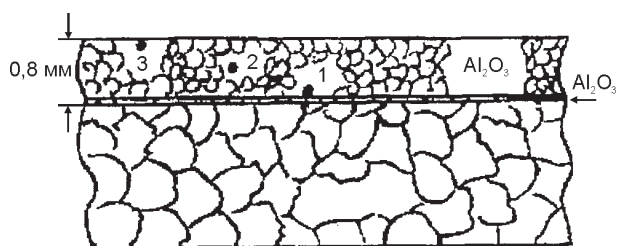


Рис. 1. Схема расположения участков покрытия Al_2O_3 , нанесенного на сталь 3, в которых производился элементный анализ методом РОР и УРЯР. Толщина покрытия – 800 мкм.

Очень большую роль для покрытий из Al_2O_3 играют примеси. В результате воздействия плазменной струи возможно также проникновение примесей из ее атмосферы в подложку [1, 5 – 8]. Это объясняет выбор в виде методов исследования элементного состава РОР и УРЯР, как наиболее чувствительных.

Рассмотрим содержание элементов вблизи границы раздела покрытие-подложка. На рис. 2 четко видны ступеньки, которые соответствуют алюминию, кислороду и железу. Для уточнения содержания легких элементов и для определения концентрации углерода был проведен анализ данного участка с помощью УРЯР (рис. 3).

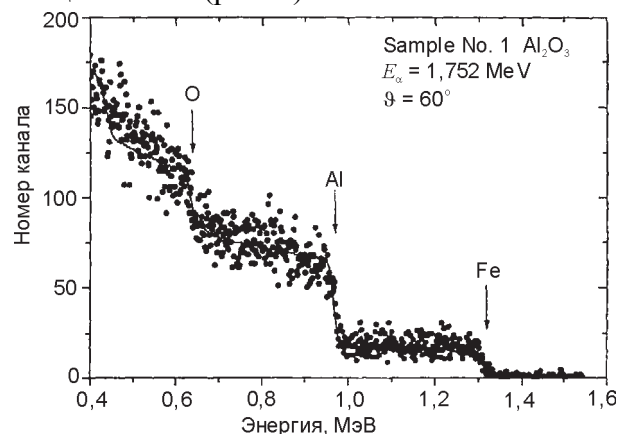


Рис. 2. Энергетический спектр РОР, измеренный для участка № 1 покрытия из Al_2O_3 на подложке из ст. 3.

На рис. 3 обозначены участки, которые отвечают за углерод, кислород, алюминий и железо.

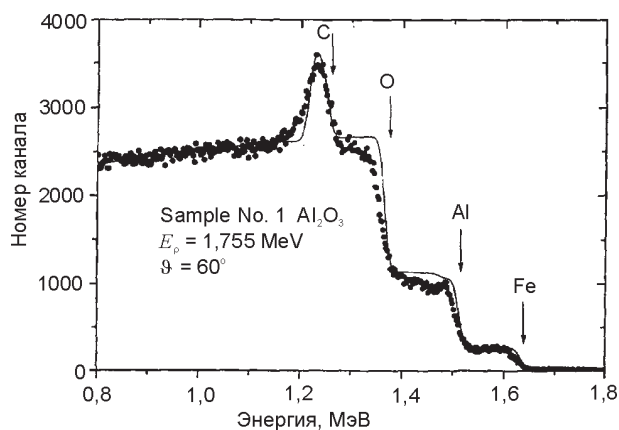


Рис. 3. Энергетический спектр УРЯР, измеренный для участка № 1 покрытия из Al_2O_3 на подложке из ст. 3.

Результаты расшифровки спектров РОР и УРЯР приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исследование распределения элементов с помощью РОР и УРЯР на участке № 1 покрытия из Al_2O_3

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат%			
	Fe	Al	O	C
2215,5	2,99	34,51	56,90	5,60
4616,8	2,97	34,53	56,93	5,57
7018,6	2,96	34,56	56,93	5,55
65991,4	3,11	37,99	58,87	0,00
164279,4	3,14	37,99	58,87	0,00

Анализируя полученные данные по распределению элементов на поверхности покрытия, мы можем прийти к ряду выводов. Концентрация железа на данном участке покрытия достаточно велика (около 3 ат%) и незначительно увеличивается с ростом глубины.

Присутствие железа можно объяснить его диффузией и массопереносом из подложки. Исходя из данного предположения, небольшой рост концентрации железа с глубиной естественно интерпретировать, как результат большей близости к стальной подложке. Флуктуации параметров напыления, неконтролируемые примеси и неоднородность тепловой мощности в плазменной струе не оказали существенного влияния на распределение железа, т. к. она монотонно спадает по мере удаления от подложки.

Следует учитывать, что 3 ат% железа соответствуют 8 весовым %. Таким образом, вблизи подложки содержание железа в покрытии достаточно велико, чтобы рассматривать его как пластифицирующую добавку, которая способствует увеличению адгезии и уменьшению напряжений в массиве покрытия.

Алюминий стабильно присутствует во всем покрытии, что и следовало ожидать, исходя из химического состава наносимого порошка. То же самое можно сказать и о кислороде. Усредненная стехиометрия в пограничном с подложкой слое такова – $Al_{38}O_{59}Fe_3$. Заметно, что концентрация кислорода превышает стехиометрическую для Al_2O_3 . Этот факт, видимо, является следствием окислительной атмосферы при напылении.

В то же время, уменьшение их концентрации на поверхности исследуемого участка связано с присутствием углерода. Исходя из результатов измерений, углерод в количестве свыше 5 ат% присутствует на незначительной глубине, величина которой не превышает 7 мкм. Однако анализируя динамику спада концентрации углерода при движении вглубь, можно предположить наличие значительных количеств углерода на участках, расположенных значительно глубже 7 мкм.

Вопрос о содержании углерода в составе керамического покрытия из Al_2O_3 принципиален. Наличие значительных количеств углерода в составе покрытия приводит к значительному ухудшению служебных характеристик. В частности, присутствие углерода приводит к уменьшению плотности и порообразованию. Также это приводит к ухудшению механических характеристик, ухудшает когезию между слоями напыляемого покрытия, а также адгезию между покрытием и подложкой.

Однако исходя из анализа физических процессов при плазменно-детонационном нанесении покрытий, можно сделать вывод о возможности загрязнения наносимого покрытия большим количеством примесей из атмосферы плазменной струи. Тепловой энергии плазменной струи достаточно, чтобы под воздействием высоких температур произошло

восстановление углерода из продуктов сгорания и его проникновение в покрытие (хотя вероятно также его взаимодействие с железом).

Под воздействием плазменной струи восстанавливаются до простых веществ как испарившейся материал напыляемых порошков, так и продукты взрыва. После охлаждения они вступают во вторичные химические реакции. Результатом их протекания является как образование летучих газообразных продуктов (углекислого газа и воды), которые быстро удаляются из покрытия, так и карбида алюминия, а возможно и оксикарбидных фаз, твердых растворов.

Карбид алюминия нестоек. Он вступает в реакцию с водой (а водяные пары всегда присутствуют в атмосфере) с образованием оксида алюминия и метана. Данный процесс будет способствовать развитию вторичного поробразования и ухудшению механических характеристик.

Взаимодействие углерода с железом также вредно, т.к. будет способствовать повышению его твердости и хрупкости, а также будет приводить к появлению напряжений в местах расположения металлических включений. Применительно к зоне вблизи границы покрытие-подложка это может привести к ухудшению адгезии.

Также вероятно уменьшение плотности покрытия, уменьшение твердости напыленного оксида алюминия и образование сквозных пор (значительно снижающих коррозионную стойкость). Поэтому, для повышения эксплуатационных свойств был подобран такой режим нанесения покрытий, который обеспечивал минимальное его науглероживание.

Другим важным фактором борьбы с углеродом являлась окислительная атмосфера при нанесении покрытий (обеспечивался избыток кислорода). Окислительная атмосфера также препятствовала наводороживанию покрытия, т.к. известно, что оксид алюминия хорошо адсорбирует водород в нагретом состоянии.

Таким образом, одним из источников углерода в покрытии может быть атмосфера

плазменной струи. Однако сходный характер изменения концентрации углерода при движении вглубь от поверхности исследуемых участков (см. далее табл. 2 и 3) позволяет прийти к такому выводу.

Поскольку углерод во всех трех измерениях присутствует исключительно на поверхности (имеется ввиду поверхность косошлифа, а не поверхность покрытия как таковая), а также из-за того, что с глубиной концентрация углерода падает, а начиная с некоторой глубины исчезает совсем, то наиболее вероятно проникновение углерода при подготовке поверхности косошлифа. Мы можем с большой долей вероятности утверждать, что в покрытии Al_2O_3 содержание углерода очень незначительно и меры по поддержанию оптимального элементного состава дали свой эффект.

Исходя из приведенных выше данных мы можем сделать вывод о том, что существует определенный энергетический интервал параметров плазменных струй, при котором наносятся покрытия с оптимальными технологическими свойствами.

Как известно, недостаточность скорости напыляемого порошка, равно как и температуры его подогрева, приводит к плохой сцепляемости покрытия с подложкой, повышает пористость и шероховатость покрытия, ухудшает его механические свойства. В то же время превышение верхнего предела вкладываемой энергии приводит к непроизводительному испарению части напыляемого материала, повышению его неоднородности и насыщению покрытия углеродом.

Также необходимо следить за однородностью получаемой высокоскоростной плазменной струи, т.к. при значительной вариации ее параметров по сечению мы можем в напыленном покрытии получить чередование участков, напыленных при не оптимальных параметрах.

Теперь рассмотрим элементный состав в середине покрытия (рис. 4).

Как видно из рис. 4, в покрытии присутствуют углерод, кислород, алюминий, железо и свинец. Кинематические границы данных элементов на спектре обозначены стрелками.

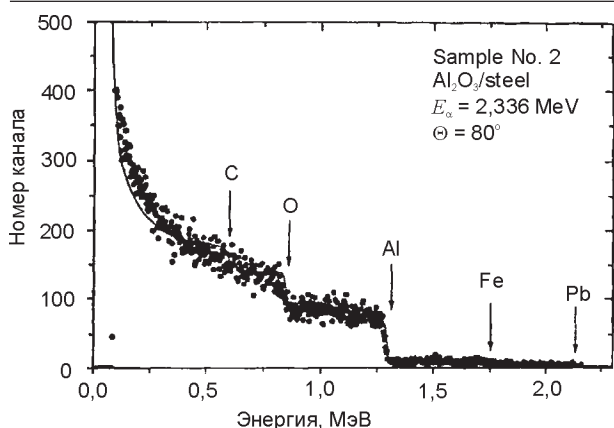


Рис. 4. Энергетический спектр ROP, измеренный для участка № 2 покрытия из Al_2O_3 на подложке из стали.

Для уточнения содержания легких элементов был произведен анализ с помощью УРЯР (рис. 5).

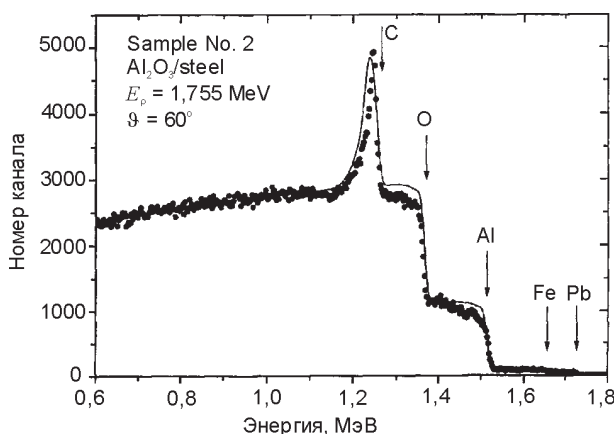


Рис. 5. Энергетический спектр УРЯР, измеренный для участка № 2 покрытия из Al_2O_3 на подложке из ст. 3.

Как видно из данных УРЯР, в покрытии содержатся углерод, кислород, алюминий, железо и свинец, участки спектра, которые отвечают данным элементам, соответственно обозначены на рисунке. Сводные данные об элементном составе, полученные с помощью ROP и УРЯР, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Исследование распределения элементов с помощью методов ROP и УРЯР на участке № 2 покрытия из Al_2O_3 на ст. 3 (массив покрытия)

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат%				
	Pb	Fe	Al	O	C
5266,2	0,08	0,45	35,44	53,17	10,86
9118,5	0,08	0,49	38,61	57,91	2,91
14047,2	0,08	0,49	39,35	59,04	1,04
19022,9	0,08	0,50	39,66	59,48	0,28
108905,9	0,08	0,50	39,77	59,65	0,00
198787,8	0,08	0,50	39,77	59,65	0,00

Присутствие в покрытии Al_2O_3 свинца следует интерпретировать как неконтролируемую примесь. Однако его незначительное содержание не дает оснований к предположению о существенном влиянии свинцовой примеси на свойства покрытия. Также необходимо подчеркнуть, что в двух других исследованиях (при анализе элементного состава на поверхности и на границе раздела покрытие-подложка) присутствие свинца не обнаружено.

Содержание железа почти в 6 раз меньше, чем на границе подложка-покрытие и составляет 0,5 ат % или 1,33 весовых %. Его природу в данном случае, видимо, можно объяснить не только массопереносом из подложки, но и эрозией стального электрода [5] при протекании электрического разряда, образующего плазму. Концентрация железа медленно падает при движении вверх. Этот эффект естественнее всего объяснить удалением от стальной подложки.

Присутствие железа (видимо также возможно присутствие металлического алюминия, восстановленного плазменной струей) и интерметаллидов $AlFe$ (см. далее) благоприятствует релаксации возникающих при напылении покрытия напряжений. Поэтому железо следует рассматривать как примесь, благоприятно влияющую на механические свойства покрытия.

Пиковое содержание углерода на поверхности исследуемого участка (не путать с поверхностью покрытия) значительно выше, чем в предыдущем случае и составляет 10,86 ат.%. Снижение же его концентрации при движении вглубь более резкое, чем в предыдущем случае. Видимо, изменение концентрации углерода, как и в предыдущем случае, свидетельствует о том, что его происхождение связано с загрязнением исследуемой поверхности, а в массиве покрытия его содержание крайне незначительно.

Концентрация кислорода и алюминия возрастает по мере уменьшения содержания других примесей. Усредненная стехиометрия в массиве покрытия составила $-Al_{79}O_{159}Fe$. Как можно заметить, содержание кислорода превышает стехиометрическое соотношение

для Al_2O_3 . Это, видимо, является следствием окислительной атмосферы при напылении. В то же время возможно, что часть железа присутствует в покрытии в виде оксидов.

Очень важным для анализа свойств нанесенного покрытия явилось определение элементного состава на поверхности (рис. 6).

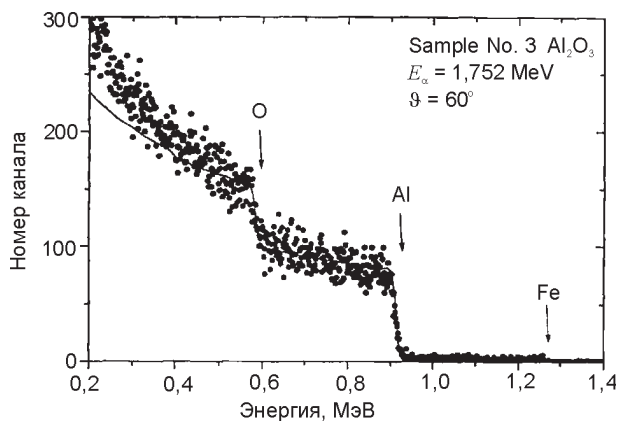


Рис. 6. Энергетический спектр ROP, измеренный для участка №3 покрытия из Al_2O_3 на подложке из ст. 3.

На рис. 6 отчетливо видны кинематические границы железа, алюминия, кислорода, которые соответственно обозначены. Однако для полноты картины не хватает определения концентрации углерода, который, как было показано ранее, очень сильно влияет на эксплуатационные свойства покрытия.

Для определения концентрации углерода, также как и для уточнения концентраций остальных элементов на участке № 3 покрытия из Al_2O_3 на стали 3, был произведен анализ с помощью УРЯР (рис. 7).

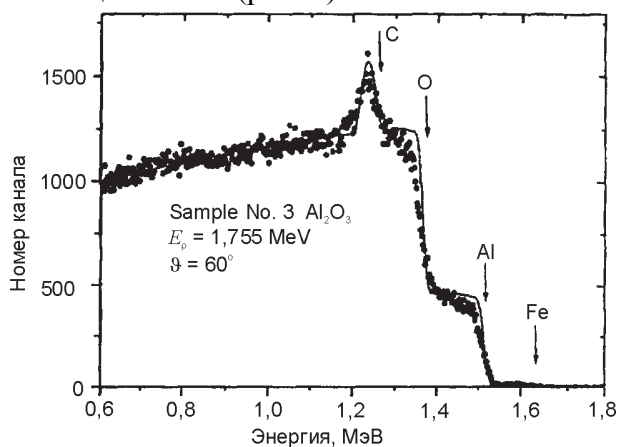


Рис. 7. Энергетический спектр УРЯР, измеренный для участка №3 покрытия из Al_2O_3 на подложке из ст. 3.

На рис. 7 обозначены участки спектра УРЯР, которые отвечают железу, алюминию,

кислороду и углероду. Сводные данные о распределении элементов на поверхности покрытия из Al_2O_3 , полученные с помощью методов ROP и УРЯР, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Исследование распределения элементов по глубине с помощью методов ROP и УРЯР на участке № 3 покрытия из Al_2O_3 на стали 3 (поверхность покрытия)

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат%			
	Fe	Al	O	C
2269,5	0,29	38,08	57,13	4,50
4744,4	0,29	38,30	57,45	3,96
7233,4	0,29	38,49	57,73	3,49
67222,8	0,30	39,88	59,82	0,00
167205,3	0,30	39,88	59,82	0,00

В результате этого исследования было обнаружено еще меньшее содержание железа (около 0,3 ат.% или 0,8 весовых %), что наряду с исследованием двух других участков позволяет сделать вывод о том, что содержание железа в покрытии из оксида алюминия уменьшается по мере удаления от стальной подложки. Также сохраняется тенденция медленного роста его концентрации с увеличением глубины. В то же время совершенно очевидно, что, кроме подложки, другим важным источником железа в покрытии являются продукты эрозии стального электрода плазмотрона.

Углерод присутствует также лишь на поверхности исследуемого участка на глубине порядка десяти мкм. Его пиковая концентрация меньше, чем в случаях двух других измерений. Скорость спада концентрации углерода при движении вглубь занимает промежуточное место между первым и вторым случаями. Хотя, как указывалось ранее, присутствие углерода видимо объясняется загрязнением, информация о проникновении углерода в покрытие важна для оценки поведения покрытия из Al_2O_3 в процессе эксплуатации.

Необходимо заметить, что не обнаружено никакой корреляции между концентрациями углерода и железа. Поэтому можно сделать вывод о том, что они не образовывали соединений. Это тоже явилось следствием окис-

лительной атмосферы при нанесении покрытий.

На поверхности стехиометрия покрытия близка к классической – $Al_{39,9}O_{59,8}Fe_{0,3}$ и влияние примесей минимально.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ ИЗ Al_2O_3 НА СТАЛИ 3

Локальный фазовый и структурный анализ покрытия из Al_2O_3 , проведенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с микродифракцией [10 – 12], показал, что исследуемое покрытие имеет многофазную поликристаллическую структуру. В покрытии присутствуют такие фазы: $\alpha-Al_2O_3$, $\beta-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, $\eta-Al_2O_3$, и интерметаллид $AlFe$ (рис. 8).

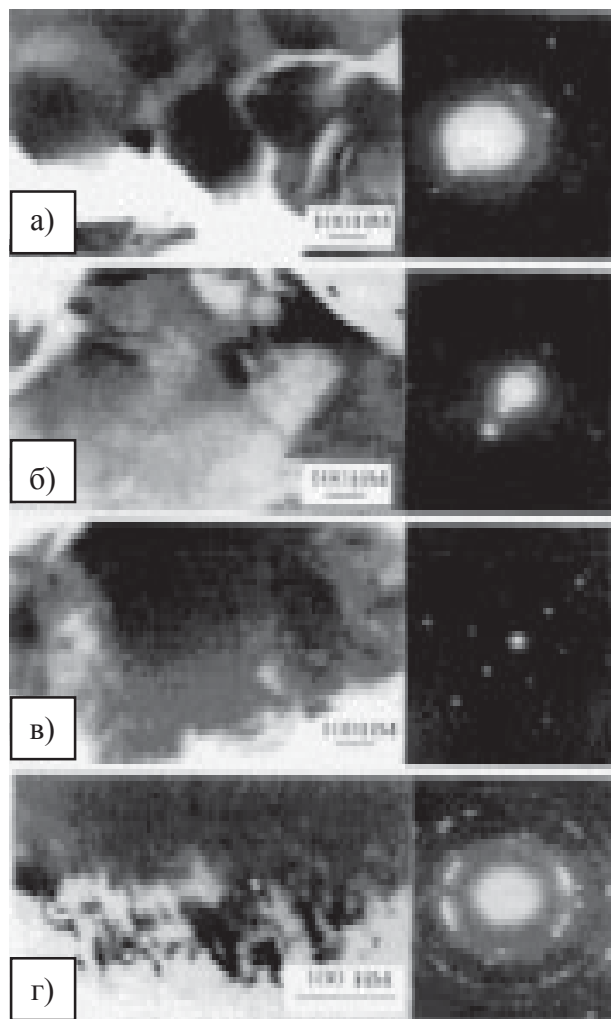


Рис. 8. ПЭМ изображения с дифракцией покрытия из Al_2O_3 , нанесенного на сталь 3:
а) – $\alpha-Al_2O_3$, б) – $\beta-Al_2O_3$, в) – $\gamma-Al_2O_3$, г) – $AlFe$.

$\alpha-Al_2O_3$ присутствует в виде поликристаллов с кристаллами, средним размером около 150 нм. Его кристаллиты не содержат дислокаций (по крайней мере в значимом для свойств покрытия количестве) и имеют правильную огранку (рис. 8а), $\beta-Al_2O_3$ присутствует в виде поликристаллов с размерами кристаллов от 100 до 300 нм (рис. 8б). Внутри этих кристаллов наблюдается дефектная субструктура в виде отдельных дислокаций (если мы будем судить по контрасту). На рис. 8в можно увидеть кристаллы $\gamma-Al_2O_3$ с размерами кристаллов от 100 до 300 нм. Внутри них наблюдается высокодефектная субструктура со средней скалярной плотностью дислокаций $3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-2}$.

На границе между покрытием из Al_2O_3 и подложкой из стали 3 образуется переходный слой, толщиной 10 – 20 мкм (см. рис. 1). Этот переходный слой состоит из поликристаллов интерметаллида $AlFe$ с размерами кристаллов 20 – 40 нм (рис. 8г). Свойства этого слоя во многом являются определяющими для адгезионных характеристик покрытия.

В целом этот слой высокодефектен. Скалярная плотность дислокаций в нем составляет $7 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-2}$. Высокая плотность дислокаций, также как и небольшие размеры кристаллов $AlFe$, обусловлены ударным воздействием при плазменно-детонационном нанесении покрытий и высокими скоростями нагрева и охлаждения. Как будет показано дальше, есть основания полагать, что состояние переходного слоя во многом определяется толщиной наносимого покрытия (точнее говоря – количеством наносимых на подложку слоев).

Необходимо также отметить то, что из-за высоких ударных нагрузок, возникающих при напылении, и высокой температуры плазменной струи, падающей на подложку, было замечено некоторое несоответствие параметров кристаллических решеток покрытия и соответствующих данным фазам табличных величин (что было обнаружено при исследовании дифракции электронов).

Рентгеноструктурный анализ, дающий интегральную информацию о слое толщиной в несколько микрон, также показал наличие в

покрытии примерно 60%- γ -фазы, 30%- α -фазы, остальное приходится на β - и δ -модификации Al_2O_3 , β -, η - и δ -фазы, которые без специального термического отжига трудно выделить из спектров РСА. Таким образом, рентгеноструктурный анализ, результаты которого совпадают и взаимодополняют результаты, полученные с помощью ПЭМ, показал наличие в покрытии кроме α - и γ -фаз наличие также переходных (метастабильных) фаз.

Исходный напыляемый порошок состоял из α -фазы Al_2O_3 (корунда). Поэтому появление γ -фазы и промежуточных метастабильных фаз следует отнести к структурно-фазовым превращениям, протекающим в напыляемом материале под воздействием высоких температур и ударных нагрузок. При этом, есть основания полагать кристаллы α -фазы (по крайней мере наноразмерные) вторичными, т. е. претерпевшими $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ превращение.

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, нанесенного плазменно-детонационным методом.

Вместе с тем известно, что полиморфное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ в Al_2O_3 при нагреве в интервале температур 950 – 1200°C 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 имеет толщину более 300 мкм.

В нашем случае наличие нескольких фаз создает градиент релаксирующих напряжений, препятствующих образованию трещин в покрытии. Кроме этого, многофазное нанодисперсное состояние покрытия обеспечивает хорошую адгезию и когезию. Следует

заметить, что такое структурно-фазовое состояние, возможно, существует не во всем покрытии.

В самом деле, высокая температура и ударная нагруженность реализуются лишь на границах напыляемых порошинок и в местах их контакта с подложкой. Но именно состояние этих переходных зон (как наиболее слабого звена) и определяет служебные характеристики покрытий.

Поэтому, несмотря на незначительное содержание промежуточных фаз в покрытии, их влияние на адгезионные и механические характеристики очень велико, т. к. они располагаются на границах напыленных частиц. Свойства слоев из смеси фаз оксида алюминия определяют условия контакта между частицами покрытия и, таким образом, положительно влияют на сплошность, микротвердость и адгезию.

Следует также рассмотреть особенности теплофизических процессов, протекающих в покрытии в процессе напыления. В результате различия в размерах (а напыляемый порошок Al_2O_3 имеет диаметр частиц от 20 до 45 мкм) будет происходить расслоение напыляемого оксида алюминия в плазменной струе.

Наиболее мелкие частицы приобретут большую скорость, вследствие большего значения отношения площади поверхности к массе, т. к. масса возрастает пропорционально третьей степени их размера, а площадь – пропорционально второй (закон квадратакуба). Также в силу более мелких размеров они интенсивнее нагреются. Их больший нагрев будет объясняться, кроме размеров, также и большим временем взаимодействия с высокотемпературной плазменной струей.

Таким образом, в каждом напыляемом слое покрытия из Al_2O_3 , образуется ряд зон с существенно различными условиями образования. В условиях быстрого охлаждения формируются области с повышенным содержанием γ -фазы. При меньших скоростях нагрева начинается цепь полиморфных превращений, которые через ряд промежуточных фаз заканчиваются выделением α -фазы.

Средняя плотность полученных плазменно-детонационных покрытий была равна

3,90 г/см², что немного ниже величины плотности α -Al₂O₃, плотность которой, согласно литературным данным [2, 4], составляет 3,98 г/см². Исходя из такого значения плотности, можно прийти к заключению, что в массиве покрытия содержится значительно большее количество α -Al₂O₃, чем в слое, который был проанализирован с помощью РСА.

Такая ситуация возможна, т. к. в процессе взаимодействия с плазменной струей интенсивно нагреваются лишь периферийные области порошинок, а их центральная часть, состоящая из α -Al₂O₃, не всегда успевает нагреться до температур, при которых происходят интенсивные фазовые превращения. Это происходит из-за малого времени взаимодействия плазменной струи и напыляемого порошка. Кроме этого, наличие интенсивных сжимающих напряжений (а они неизбежно возникают в результате ударного нагружения напыляемого материала, что подтверждается и нашими исследованиями), согласно правилу Ле-Шателье, также будет приводить к увеличению выхода α -фазы.

Поэтому есть основания предполагать в покрытии значительно более высокое содержание α -фазы, чем на исследуемом участке.

Из-за того, что погрешность измерения плотности составляет порядка 2,5%, столь категорично сделать такой вывод нельзя. Но в то же время измерение плотности покрытия, несмотря на большую погрешность, позволяет хорошо оценить пористость покрытия из оксида алюминия. По литературным данным, пористость покрытия наносимого с помощью подобных технологий, обычно не превышает 1,5%.

Кроме этого, если предположить, что содержание γ -фазы в массиве покрытия не превышает 20%, можно сделать вывод о том, что содержание пор не превышает 2%. Если же фазовый состав в массиве покрытия более близок к фазовому составу проанализированного участка, то содержание пор в покрытии пренебрежимо мало.

Другим важным фактором, свидетельствующим о высоком содержании в покрытии α -фазы Al₂O₃ и о низком содержании в нем

пор, являются результаты измерения теплопроводности. По результатам эксперимента теплопроводность составила 38 Вт/м·К, что по величине близко к соответствующим значениям для α -Al₂O₃ [2, 4]. Тем не менее, данный факт труднее интерпретировать, т. к. теплопроводность зависит не только от объемного содержания различных фаз и пор, но и от их формы и расположения. А форма и размеры пор априорно неизвестны. Другим важным фактором, значительно затрудняющим интерпретацию данной информации, является достаточно большая погрешность измерения (10%).

О влиянии всех вышеприведенных факторов на механические характеристики покрытия, можно судить по результатам измерения микротвердости (табл. 4).

Таблица 4

Результаты измерений микротвердости в покрытии из Al₂O₃ на стали 3

Номер испытания	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Микротвердость, ГПа	14,8	15,6	17,4	15,5	15,7	14,7	19,8	16,5	14,9	16,0

В то время, как максимальная микротвердость покрытия, полученного плазменно-детонационным способом, достигала значения 19,8 ГПа, ее среднее значение составило 16,1 ГПа.

Обращает на себя внимание разброс в значениях микротвердости от точки к точке. Это может свидетельствовать как о фазовой, так и о структурной неоднородности покрытия. Одним из объяснений данного явления может быть возникновение пятнистости, как результат неодинаковости физических условий в центре и на периферии пятна напыления (под пятном напыления понимается участок, на который покрытие наносится за один импульс).

В общем микротвердость при движении по покрытию достаточно стабильна, а ее колебания не превышают 15%. Пиковое значение микротвердости близко к значению твердости корунда.

Другой важнейшей характеристикой наносимого покрытия является адгезия, т. к. ее значение определяет уровень нагрузок, при которых покрытие сохраняет целостность с подложкой, на которую нанесено. При подборе параметров напыления сознательно был выбран такой режим напыления, который обеспечивал максимальное значение адгезии (при незначительном ущербе для твердости).

Адгезия у покрытия из Al_2O_3 на стали 3 была измерена методом скрайбирования алмазной пирамидкой. Существенной особенностью для данного покрытия явилась выявленная зависимость адгезии от количества нанесенных слоев.

Сравнивая результаты измерений, представленных в табл. 5 и 6, мы можем заметить, что адгезия у однослойного покрытия из Al_2O_3 , нанесенного на подложку из стали 3, значительно выше, чем адгезия у такого же многослойного покрытия толщиной 800 мкм.

Таблица 5

Результаты измерений адгезии покрытия из Al_2O_3 , нанесенного на стальную подложку, для однослойного покрытия

Номер испытания	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Адгезия, МПа	153	185	206	168	192	197	167	179	171	161

Таблица 6

Результаты измерений адгезии покрытия из Al_2O_3 , нанесенного на стальную подложку, для покрытия толщиной 800 мкм

Номер испытания	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Адгезия, МПа	88	74	53	168		95	82	61	99	77

Средняя адгезия у однослойного покрытия составляет 177,9 МПа, а средняя адгезия у многослойного покрытия 76,5 МПа. Другим важным фактором является стабильность адгезии. Если у однослойного покрытия разброс у данного параметра составляет 12,5%, то у многослойного – более 30%.

Данная зависимость адгезии от количества нанесенных слоев объясняется накоплением напряжений в переходном слое между покрытием и подложкой в результате многократ-

ного ударного нагружения при нанесении покрытий. Важным фактором, снижающим адгезию, служит охрупчивание прилегающих к границе раздела покрытие-подложка слоев стали в результате быстрого охлаждения.

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 свойств высокодисперсной смеси из кристаллов $\beta-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$ и $\eta-Al_2O_3$) и высокие физико-механические свойства (за счет высокого содержания α -фазы).

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЯ ИЗ $\alpha-Al_2O_3-Cr_2O_3$ НА СТАЛИ 3

Для нанесения покрытия из оксида алюминия совместно с оксидом хрома использовалась установка “Импульс-3”, которая работала в специально рассчитанном режиме.

Суммарный расход компонентов горючей смеси составлял 2 м/ч. Частота инициирования – 4 Гц. Емкость зарядного устройства – 400 мкФ при напряжении 3,5 кВ. Длина газопорошковой струи, ограниченной цилиндрическим стволом, составляла 350 мм, а дистанция напыления составляла 40 мм. Скорость плазменной струи составляла 8000 м/с, при температуре плазмы в струе в 30000 К. Плотность мощности импульсной плазменной струи достигала $5 \cdot 10^1$ Вт/см².

Порошок состоял из оксида алюминия с 30 весовыми % оксида хрома. Подложкой для напыления служила пластинка из стали 3 толщиной 3 мм.

Фазовый анализ [10, 15], проведенный с помощью ПЭМ с микродифракцией, показал наличие следующих фаз: $\alpha-Al_2O_3$, $\beta-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$; Cr_2O_3 и Cr_3O (рис. 9а – д) $\alpha-Al_2O_3$ присутствуют в виде поликристаллов без видимых дефектов со средним размером кристаллитов около 50 нм (рис. 9а). Кристаллы $\beta-Al_2O_3$ в покрытии имеют размеры в 100 – 150 нм (рис. 9б), $\gamma-Al_2O_3$ представляет собой участок с кристаллитами, размеры которых составляют 20×30 нм (рис. 9 в) и скалярной плотностью дислокаций $6 \cdot 10^{10}$ см⁻². Микроэлектронограммы имеют кольцевое строение

(рис. 9в).

Cr_2O_3 -фаза имеет средний размер кристаллитов около 150 нм (рис. 9 г). Дефектов типа дислокации не содержит (рис. 9 г). Участки покрытия, состоящие из Cr_3O , имеют достаточно большие включения с размером кристаллов около 500 нм. Они также не содержат дислокаций (рис. 9д).

Интересно проследить, как влияет на свойства покрытий из Al_2O_3 добавка из Cr_2O_3 . Сравнивая структурно-фазовый состав, мы

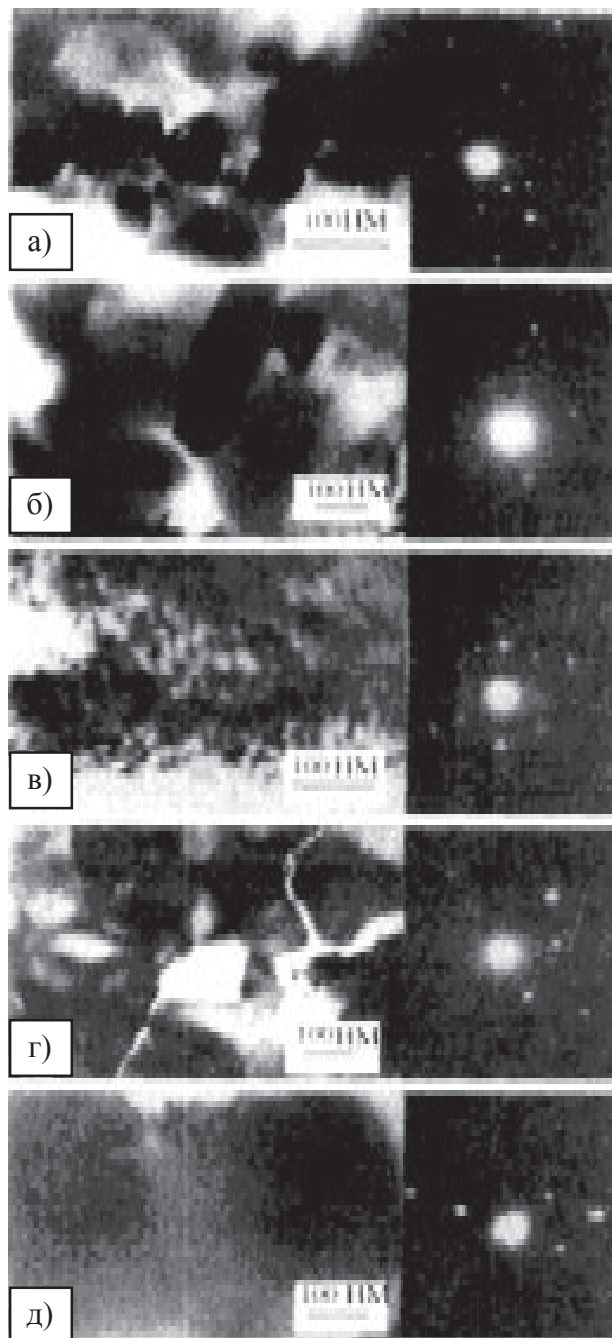


Рис. 9. ПЭМ изображения с дифракцией покрытия из $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ на стали 3. а) – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б) – $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, в) – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, г) – Cr_2O_3 , д) – Cr_3O .

можем прийти к таким выводам. Кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытии из оксида алюминия более крупные, чем у покрытия из оксида алюминия с добавкой оксида хрома.

Общим для обоих случаев является их малодефектность (на фотографиях не заметно дислокаций) и правильная огранка.

Кристаллы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ более чем в 5 раз более крупные в случае покрытия из Al_2O_3 . Тот факт, что кристаллы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют меньшие размеры, чем кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, также как высокая дефектность участков с γ -фазой и малая дефектность у участков с α -фазой, говорит о том, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образовывался из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. О том же свидетельствует правильная огранка кристаллов α -фазы.

Кристаллы $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ более мелкие для покрытия из оксида алюминия с добавкой оксида хрома, что подтверждает общую тенденцию. Но в покрытии из смеси оксидов присутствуют фазы, (источником которых служит первичный Cr_2O_3) которых нет в покрытии из оксида алюминия. Они во многом ответственны за отличия в свойствах покрытий.

Прежде всего это кристаллы Cr_2O_3 . Они по размерам не сильно отличаются от кристаллов различных фаз оксида алюминия. Значительно более интересно присутствие в покрытии из $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ фазы Cr_3O . Обращают на себя внимание большие размеры кристаллов данной фазы – 500 нм. Поскольку эта фаза явно вторичная, то столь большие размеры ее кристаллитов (относительно размеров кристаллов других фаз) говорит об интенсивных процессах восстановления оксида хрома, протекающих в материале напыляемого порошка при нанесении покрытия.

Поэтому есть основания полагать, что в покрытии возможно наличие карбидов хрома, особенно на границе со сталью 3. Кроме того, оксид хрома восстанавливался не только при нагреве плазменной струей, но и образовавшимся алюминием. Поэтому мы можем предположить уменьшение в покрытии и в переходном слое содержания интерметалл ид а FeAl . Это приводит к увеличению твердости, но также и хрупкости и неоднородности, снижению адгезии. Данные выводы иллюст-

рируются результатами измерения микротвердости (табл. 7) и адгезии (табл. 8).

Таблица 7
Результаты испытаний образца с покрытием из Al_2O_3 - Cr_2O_3 , нанесенного на сталь 3

Номер испытания	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Адгезия, МПа	21,2	16,5	19,5	13,3	17,4	15,7	21,8	13,2	16,6	17,8

Следует заметить, что покрытие, полученное из смеси порошков Al_2O_3 и Cr_2O_3 имело более высокое максимальное значение микротвердости >(21 – 22) ГПа. Выросло также и среднее значение микротвердости до 17,3 ГПа. Но уменьшилось минимальное значение микротвердости и значительно возрос ее разброс, что свидетельствует о значительно большей неоднородности покрытия.

Это дает основание полагать, что к увеличению микротвердости в покрытии приводит добавка в порошок фракции оксида хрома. Однако по этой же причине структурная неоднородность покрытия, также как и неоднородность механических свойств, возрастают.

Таблица 8
Результаты измерений адгезии покрытия из Al_2O_3 - Cr_2O_3 к подложке

Номер испытания	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Адгезия, МПа	34	52	43	61	37	61	59	55	47	52

Испытания по измерению адгезии выявили, что при одинаковой толщине покрытия (около 0,8 мм), адгезия у покрытия из Al_2O_3 значительно выше, чем у смешанного покрытия, состоящего из оксида алюминия и оксида хрома. Средняя адгезия у смешанного покрытия составляет 50,1 МПа, тогда как у покрытия из оксида алюминия средняя адгезия составляет 76,5 МПа (см. табл. 6).

Данный факт мы можем интерпретировать как следствие плохой сцепляемости между оксидом алюминия и оксидом хрома, а с другой стороны большое значение имеет

процесс частичного, а возможно и полного восстановления первичного оксида хрома.

К снижению адгезии может приводить взаимодействие хрома с материалом подложки. Выпадение карбидов хрома по границам зерен в областях прилегания покрытия к стали 3 совпадает с зоной действия остаточных напряжений. При многократном ударном нагружении (оно реализуется при напылении каждого нового слоя) это может приводить к локальным отслоениям и общему снижению адгезии.

Таким образом, добавка в напыляемый порошок из Al_2O_3 оксида хрома Cr_2O_3 приводит к возрастанию максимальной и средней микротвердости. В то же время ухудшается однородность механических свойств и, что очень важно, существенно снижается адгезия.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ ИЗ ВК-12, НАНЕСЕННОГО НА МЕДНУЮ ПОДЛОЖКУ

Методом плазменно-детонационного нанесения покрытий с помощью специально рассчитанного режима работы плазмотрона на медную плиту кристаллизатора было нанесено покрытие из порошка ВК-12 (WC – 88%, Co – 12%) [91,135,136].

Использовались следующие параметры: температура струи достигала 24000 К, скорость струи составляла около 7 км/сек, плотность мощности достигала 10 Вт/см², расстояние от среза сопла до обрабатываемой детали – 30 мм. При нанесении покрытия из твердого сплава ВК-12 длина ствола $L = 300$ мм. Размер напыляемого порошка изменялся от 35 до 56 мкм.

Подача компонентов горючей смеси, газовой смеси и порошкового материала в плазмотрон осуществлялась непрерывно. Длительность импульса достигала 0,3 мс.

Для измерения концентрации составляющих покрытие элементов использовался метод Резерфордского обратного рассеяния совместно с УРЯР (рис. 10).

На рис. 10 отмечены пики вольфрама, кислорода и стрелкой обозначена кинематическая граница Co. В поверхностном слое тол-

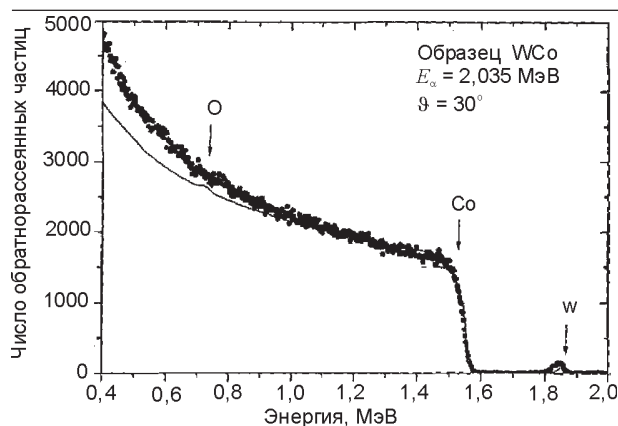


Рис. 10. Энергетический спектр Резерфордского обратного рассеяния ионов He^{2+} , измеренный для покрытия из ВК-12, нанесенного на медную подложку.

щиной до 2,8 мкм содержание Co , W , C , O находятся в следующих отношениях: $\text{W}:\text{C}_{89}:\text{Co}_8:\text{O}_2$. Обращает на себя внимание то, что на поверхности покрытия концентрация вольфрама очень мала, около 1 ат %, а концентрация углерода достигает 30 ат %.

Исходя из приведенных выше данных мы можем судить о процессах переноса элементов по глубине. Этот вопрос представляется исключительно важным, ввиду особенностей процессов, протекающих при плазменно-детонационном способе нанесения покрытий. Под действием плазменной струи, которая имеет температуру порядка десятков тысяч градусов Кельвина, вещества, составляющие горючую смесь, а также испарившиеся с частиц диссоциируют до атомов.

При охлаждении на подложке они вновь вступают в реакции. Однако предсказать их результат теоретически затруднительно, ввиду многокомпонентности смеси и неравновесности условий протекания реакций.

Наличие кислорода в поверхностном слое толщиной около 240 нм мы можем объяснить захватом кислорода из атмосферы в процессе нанесения и остывания покрытия. На такую его природу указывает полное его отсутствие в глубине покрытия, что является свидетельством того, что кислород в покрытии не связан с кислородом, восстановленным плазменной струей из продуктов сгорания. Его неизменная концентрация по глубине может быть признаком образования кислородом стабильных соединений.

Отсутствие кислорода на большой глуби-

не, также как и падение на больших глубинах концентрации углерода, свидетельствует о том, что источником этих элементов в приповерхностном слое явилась остаточная атмосфера плазменной струи, а время диффузии из атмосферы в верхние слои покрытия лимитировалось временем пребывания покрытия в нагретом состоянии.

Углерод в покрытии присутствует в виде карбида вольфрама, а также более сложных карбидов. Его отсутствие на больших глубинах, также как и возрастание концентрации кобальта с глубиной, может свидетельствовать с одной стороны о сепарации частиц порошка плазменной струей и их перераспределении, а с другой о заполнении больших участков покрытия вяжущей добавкой кобальта.

Данные РОР и УРЯР представляют особый интерес для оценки структуры покрытия. Рассматривая процесс напыления, мы видим, что в момент соударения плазменной струи с подложкой происходит сжатие газа. Впоследствии он может быть захвачен в поры, и таким образом в них может сохраняться повышенное давление остаточных газов. В дальнейшем это может происходить разгрузка подобного напряженного состояния путем образования каналов, соединяющих поры друг с другом и с поверхностью. Такие процессы способствуют сквозному порообразованию, а наличие сквозных пор существенно снижает область применения покрытия.

Однако данные о содержании элементов в поверхностном слое покрытия свидетельствуют о том, что на поверхности формируются протяженные области с преимущественным содержанием кобальта. Анализируя условия напыления, мы приходим к выводу, что кобальт в процессе нанесения покрытия расплавляется, и зоны с его повышенным содержанием на поверхности формируются в результате вытеснения металлического расплава на внешнюю границу напыленного слоя.

Тогда можно сделать такие выводы о структуре и свойствах покрытия из ВК-12 на меди. Наличие кобальта на границах напыляемых слоев способствует хорошей когезии и адгезии. Также это должно приводить к хорошему контакту между зернами карбида

виду присутствия на их границах, в момент нанесения покрытия, расплавленного кобальта. В результате этого покрытие формируется высокоплотным и низкопористым. Еще более важно то обстоятельство, что если поры и существуют, то они локализованы в отдельных слоях покрытия. Такая структура покрытия препятствует образованию сквозных пор.

Анализ фазового состава поверхностного слоя покрытия производился с помощью установки ДРОН-3 (K_{α} -Cu). Его результаты представлены на рис. 11.

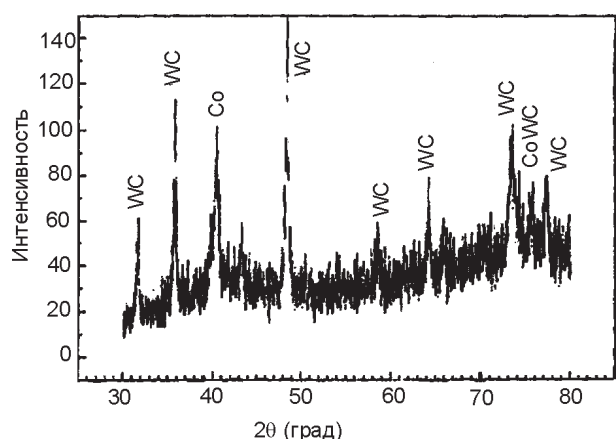


Рис. 11. Фрагмент дифрактограммы, снятой для покрытия из ВК-12, нанесенного импульсной плазменной струей на плиту медного кристаллизатора (K_{α} -Cu).

Результаты фазовых анализов показывают, что основной фазой покрытия является WC с ГПУ решеткой (гексагональная плотноупакованная). О наличии других фаз судим по рефлексам в интервале от 37 до 47°.

В этом интервале имеет место перекрытие ряда линий, что затрудняет фазовый анализ. Рассчитанные межплоскостные расстояния по рефлексам, которые удалось выделить, позволяют говорить о наличии в покрытии следующих фаз: W_2C , Co_7W_6 , Co_3W , W и Co. Сложные фазы в межкристаллитном пространстве могут иметь аморфное состояние. Это состояние объясняется высокотемпературным циклом при формировании покрытия.

Структурно-фазовый анализ металлокерамического покрытия (WC-Co), проведенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ с микродифракцией (рис. 12), показал, что структура покрытия

поликристаллическая, представленная кристаллитами WC с гексагональной плотноупакованной решеткой, кристаллитами a- и b-Co и WC с кубической решеткой. Средний размер кристаллов WC с ГПУ решеткой составляет 0,15 мкм, а кобальта – порядка 25 нм (рис. 12 а). По границам кристаллитов наблюдаются частицы фаз W_3Co_3C размером около 15 нм (рис. 12 б). Внутри кристаллитов WC с ОЦК решеткой наблюдается дислокационная субструктура (рис. 12 в).

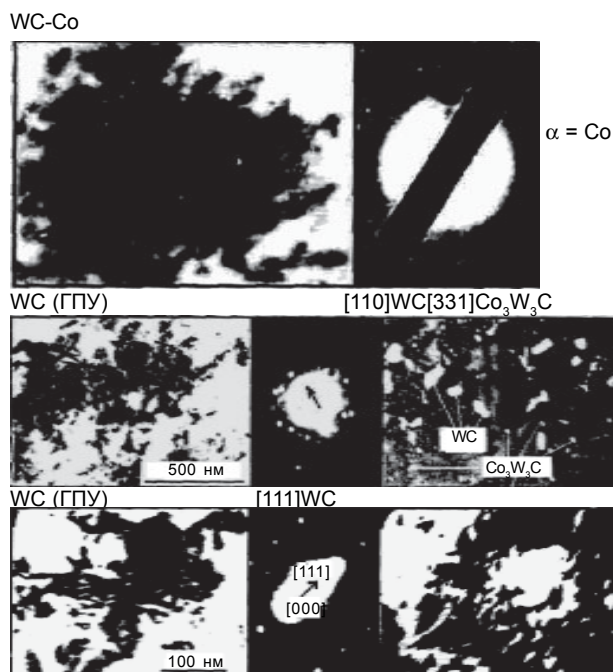


Рис. 12. Структура и фазовый состав покрытия из ВК-12 на меди.

Анализируя данные ПЭМ, следует обратить внимание на месторасположение и соотношение размеров кристаллов кобальта и интерметаллидов с одной стороны, и кристаллов карбида вольфрама – с другой.

То, что кристаллы кобальта и W_3Co_3C на порядок мельче кристаллов карбида вольфрама, а также располагаются на их границах, подтверждает гипотезу о расплавлении значительной доли кобальта. Эти данные хорошо соответствуют данным РОР.

С другой стороны расположение ультрамелких металлических кристаллов на границах карбидных зерен должно приводить к повышению сплошности покрытия, увеличению его прочности, межслойной когезии и адгезии. Таким образом подобная структура

способствует проявлению покрытием из ВК-12 оптимальных механических свойств.

Результаты измерения микротвердости (ГПа) приведены в табл. 9.

Таблица 9
Результаты испытаний покрытия из сплава ВК-12 на микротвердость

Номер испытания	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Адгезия, МПа	9,8	8,5	10,9	12,2	11,5	8,3	9,7	10,0	9,1	12,0

Среднее значение микротвердости составило 10,1 ГПа. В то же время обращает на себя внимание некоторый разброс микротвердости. Колебания вокруг среднего значения твердости составляет 20%.

Наглядно представить себе различие в свойствах покрытия и подложки можно с помощью фотографии поперечного шлифа (рис. 13).

На снимке видны отпечатки от алмазной пирамидки (при одинаковой нагрузке), по мере движения от медной подложки к покрытию из ВК-12. Можно заметить значи-



Рис. 13. Фотография поперечного шлифа покрытия из ВК-12 на медной подложке.

тельный рост микротвердости, который визуально определяется как уменьшение площади отпечатка. Очевидно, что это связано с ростом толщины покрытия при движении по косому шлифу.

При напылении покрытия под действием высокой температуры происходит восстановление карбида вольфрама по схеме $WC \rightarrow W_2C \rightarrow W$. При этом восстановившейся вольфрам вступает в реакцию с кобальтом с образованием интерметаллических фаз Co_7W_6 и Co_3W . Также образуются сложные карбиды W_3Co_3C . Как известно, W_2C превосходит по твердости WC . Однако твердость должна снижаться из-за наличия интерметаллических фаз и вольфрама. Напыление производилось в восстановительной атмосфере, поэтому верхние слои покрытия нагружены. Это также может быть причиной повышения микротвердости. Однако углерода недостаточно для образования самостоятельной графитовой фазы, которая, как известно, существенно бы снизила показатели микротвердости.

В то же время такая неоднородность может способствовать разгрузке остаточных напряжений. В сочетании с другими факторами это способствовало хорошей адгезии.

Таблица 10
Результаты измерений адгезии покрытия из ВК-12, нанесенного на медную подложку

Номер испытания	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Адгезия, МПа	225	253	274	278	210	222	260	250	268	260

У покрытия из ВК-12 среднее значение адгезии составляет около 250 МПа, минимальное значение – 210 МПа, максимальное значение – 278 МПа.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ ИЗ КХН-30, НАНЕСЕННОГО НА МЕДНУЮ ПОДЛОЖКУ

С помощью специально рассчитанных режимов работы установки “Импульс-5” были нанесены покрытия из карбида хрома с никелем на медную пластину. Для нанесения покрытий из карбида хрома с 30 весовыми % никеля

использовались следующие параметры [137].

Частота инициирования актов напыления – 4 Гц. Емкость конденсатора – 600 мкФ. Длина ствола плазмотрона – 380 мм. Расстояние от сопла плазмотрона до подложки – 40 мм. Скорость перемещения плазмотрона – 0,6 см/с. Температура плазменной струи составляла 25000 К. Скорость плазменной струи – 7,2 км/с. Размер напыляемого порошка колебался в пределах от 25 до 56 мкм. Толщина покрытия – 120 мкм.

Методами рентгеноструктурного анализа (РСА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) с микроанализом, измерения микротвердости и адгезии были исследованы покрытия из $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, нанесенных высокоскоростной импульсной плазменной струей.

Рентгеноструктурный анализ был на установке ДРОН-3 в кобальтовом излучении. Фазовый анализ поверхности покрытия показал, что в покрытии имеются такие соединения: CrO , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr , Ni , Cr_3Ni_2 . На поверхности образуется твердый раствор на основе Ni с периодом решетки $a = 0,3525$ нм (табличные данные для Ni $a = 0,3524$ нм).

Наличие никеля (как будет показано ниже в никелевой фазе присутствуют разнообразные примеси), также как и Cr_3C_2 может быть объяснено их присутствием в первичном порошке. Однако все остальные соединения носят явно вторичный характер.

Под воздействием высокотемпературной плазменной струи происходило разложение карбида хрома Cr_3C_2 на составляющие. Этим процессом можно объяснить наличие в покрытии металлического хрома. Карбид хрома Cr_3C_7 , вероятнее всего, образовывался при реакции хрома с углеродом. Хром также реагировал с никелем с образованием интерметаллида Cr_3Ni_2 и кислородом с образованием оксида хрома CrO .

Т.к. частицы карбида хрома перед напылением были плакированы никелем, то такие результаты фазового анализа говорят о том, что в процессе напыления никель почти полностью расплавлялся и в таком виде принимал участие в формировании покрытия. Очевидно присутствие столь значительной металлической фракции способствовало увеличению адгезии и когезии, а также релаксации

возникающих напряжений. Однако большое разнообразие образующихся в результате напыления соединений предопределило значительную неоднородность механических свойств покрытия.

Образование оксида хрома CrO произошло в результате реакции расплава с высоким содержанием хрома с кислородом. Процесс окисления шел вопреки восстановительной атмосфере при напылении, призванной воспрепятствовать проникновению кислорода в покрытие.

Присутствие в покрытии большого количества соединений не является желательным, ввиду того, что может приводить к неоднородности структуры и значительным колебаниям механических свойств. Как будет показано ниже, так оно и есть на самом деле. С другой стороны сложный химический состав существенно затрудняет нахождение оптимальных условий напыления. Однако макроструктура покрытия (рис. 14) значительно более однородна.

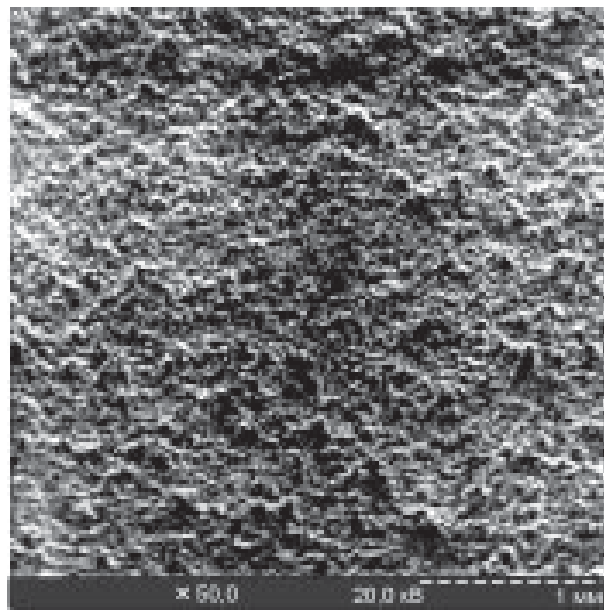


Рис. 14. Морфология поверхности из покрытия из КХН-30, полученная с помощью растрового электронного микроскопа.

Поэтому при измерении микротвердости проводилось одновременное визуальное оценивание участков покрытия, на которых производилось вдавливание пирамидки. Также производились измерения микротвердости покрытия по глубине на косом шлифе.

Рассматривая результаты измерения микротвердости мы можем сделать ряд выводов.

Анализируя изменения значения микротвердости в зависимости от приложенной нагрузки, мы можем сделать вывод, что характерный масштаб неоднородности покрытия имеет тот же порядок, что и размеры лунки вдавливания.

Микротвердость участков покрытия, в которых производились измерения, определяется в первую очередь их химическим составом. Карбид хрома окрашивает видимый в микроскоп фон в серый цвет. Неоднородность серого поля, видимого в микроскоп, а тем более его светлая окраска, связаны, видимо, с большим присутствием никеля. Чем более светлый фон наблюдался (т.е. чем больше в данном участке покрытия присутствовало никеля), тем меньшую микротвердость данного участка показывали измерения. Данная взаимосвязь, между значением микротвердости и окраской участка покрытия наблюдалась во всех измерениях данной серии без исключения (табл. 11).

Присутствовали и другие характерные особенности микротвердости поверхностного слоя. С увеличением нагрузки микротвердость значительно изменялась. Если твердость при малой нагрузке была высокой, то при больших нагрузках она понижалась, и наоборот. Это, видимо, связано с тем, что характерные размеры кристаллов по порядку величины совпадают с глубиной вдавливания, а кристаллиты карбида хрома и никеля в покрытии распределены достаточно равномерно.

При малых нагрузках средняя прочность поверхностного слоя была более высокой. Одной из возможных причин данного явления могут служить изменения в составе и структуре покрытия, происходящие во время полировки. Кроме изменения фазового и химического состава поверхности во время шлифования и полирования, важную роль для роста микротвердости покрытия при малых нагрузках сыграл тот факт, что с поверхности удалялись дефектные участки покрытия.

Рассмотрим фотографию поверхности покрытия из карбида хрома с никелем во вторичных электронах (рис. 15). Как можно заметить на фотографии, поверхность по ее цвету можно разделить на участки четырех типов. Это светлые участки, серые, серые с

Таблица 11

Результаты измерения микротвердости для покрытия из КХН-30

№ испытания	Нагрузка, г	Микротвердость, ГПа	Примечание
1	50	10,2	Серое поле
	100	8,9	
	200	8,7	
2	50	–	Серое поле
	100	8,7	
	200	8,1	
3	50	–	Серое поле
	100	8,7	
	200	8,4	
4	50	–	Серое поле
	100	10,5	
	200	10,5	
5	50	9,4	Светлое поле
	100	5,6	
	200	8,3	
6	50	11,5	Однородное серое поле
	100	10,8	
	200	9,7	
7	50	9,7	Неоднородное серое поле
	100	8,5	
	200	9,4	
8	50	11,8	Однородное серое поле
	100	10,9	
	200	10,6	
9	50	11,5	Однородное серое поле
	100	10,1	
	200	9,8	
10	50	2,5	Светлое поле
	100	4,8	
	200	1,4	

черными включениями и черные. В четырех точках, соответствующим вышеперечислен-

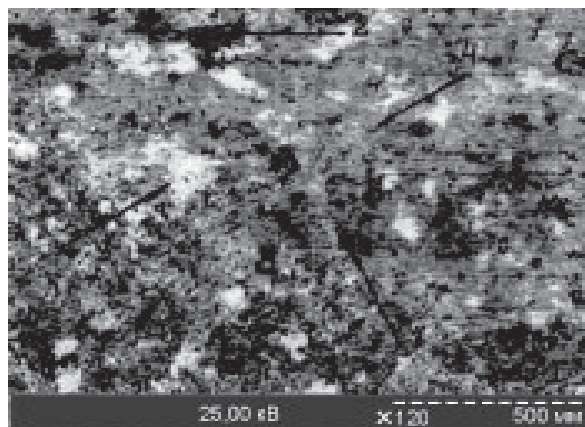


Рис. 15. Фотография поверхности покрытия из КХН-30, нанесенного на медь. В точках 1, 2, 3, 4 производился рентгеновский микроанализ.

Таблица 12
Результаты измерения микротвердости
по глубине

№	Груз, г	Твердость, ГПа	Глубина, мкм
1	50	8,9	15
	100	10,8	15
	200	10,6	15
2	50	7,5	30
	100	6,4	30
	200	6,1	30
3	50	8,9	45
	100	8,4	45
	200	6,2	45
4	50	7,3	60
	100	10,9	60
	200	5,9	60
5	50	8,2	75
	100	10,5	75
	200	10,1	75
6	50	11,8	90
	100	9,8	90
	200	6,4	90
7	50	4,3	105
	100	7,6	105
	200	5,8	105
8	50	6,7	105
	100	8,8	105
	200	5,4	105

ным типам рельефа, был произведен рентгеновский микроанализ.

В точке 1 (рис. 16) из обнаруживаемых элементов содержится 95,65% никеля и 4,35% хрома. Очевидно, что в рассматриваемой точке находится кристалл никеля. Примесь хрома объясняется его диффузией в жидкой фазе. В точке 2 (рис. 17) относительно обнаруженных элементов концентрация хрома составляет 61,17%, никеля – 8,58%, кислорода – 5,59%, меди – 13,27%, алюминия – 5,28%, кремния – 2,07%, серы – 0,85%, кальция –

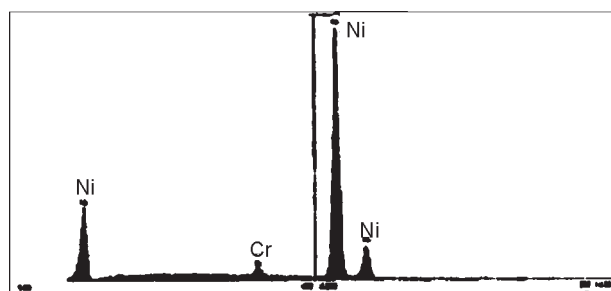


Рис. 16. Спектр рентгеновского микроанализа на участке 1 (рис. 15).

0,55%, железа – 2,64%. Присутствие меди можно объяснить диффузией этого элемента из подложки. Примесь алюминия и железа объясняется их испарением в плазменную струю из элементов плазменно-детонационной пушки. Кремний, сера и кальций выступают как неконтролируемые примеси, но их количественный анализ затруднен.

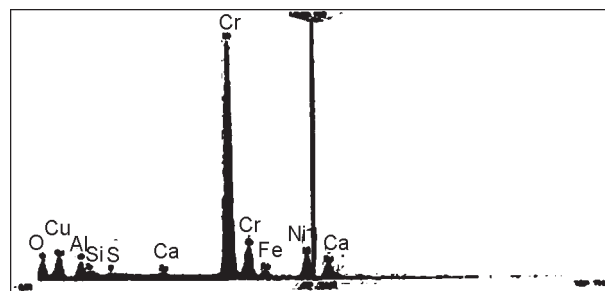


Рис. 17. Спектр рентгеновского микроанализа на участке 2 (рис. 15).

В точке 3 (рис. 18) из обнаруживаемых элементов концентрация хрома составляет – 24,11%, алюминия – 25,95%, железа – 14,95%, кислорода – 4,55%, натрия – 2,28%, кремния – 7,27%, серы – 5,32%, хлора – 2,72%, калия – 4,15%, кальция – 5,45%, титана – 1,54%, никеля – 1,17%, меди – 0,54%.

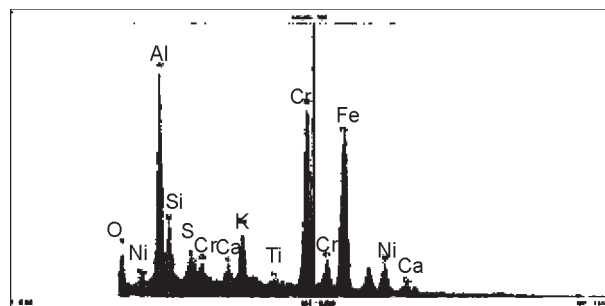


Рис. 18. Спектр рентгеновского микроанализа на участке 3 (рис. 15).

В точке 4 (рис. 19) из обнаруженных элементов содержится такая концентрация элементов: хрома – 55,96%, никеля – 31,96%, кислорода – 3,74%, алюминия – 3,42%, кремния – 2,60%, железа – 2,33%.

ОСОБЕННОСТИ МИКРОТВЕРДОСТИ И АДГЕЗИИ НАПЫЛЕННЫХ КЕРАМИК

Сравнивая результаты по измерению адгезии для различных напыленных керамик, мы можем заметить, что существует большой разброс в значениях данного параметра для раз-

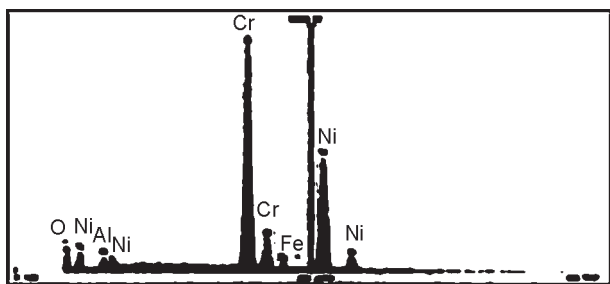


Рис. 19. Спектр рентгеновского микроанализа на участке 4 (рис. 15).

личных случаев. В то время как твердый сплав, наносимый на медную подложку, имеет хорошую сцепляемость с ней (адгезия измеряется сотнями МПа), у оксидных керамик, наносимых на сталь, адгезия на порядок меньше. Кроме этого, если для твердых сплавов не наблюдается ярко выраженной зависимости адгезии от количества напыленных слоев, то для стальной подложки адгезия у однослойного покрытия значительно (в несколько раз) выше, чем для многослойного покрытия.

Данную зависимость, видимо, можно объяснить следующим образом. У медной подложки высокая пластичность. Адгезия у металлокерамических покрытий при толщине напыления в один слой, велика. Это объясняется как высокой пластичностью подложки, так и подплавлением ее нагретыми частицами и плазменной струей, и, следовательно, весьма благоприятными для получения хорошей сцепляемости условиями. При нанесении дополнительных слоев медная подложка демпфирует возникающие ударные нагрузки и термоупругие напряжения.

Для случая оксидных керамик, наносимых на стальную подложку, адгезия у однослойного покрытия также велика, хотя и меньше, чем у покрытий из твердых сплавов, нанесенных на медную подложку.

Это объясняется не только большей твердостью подложки, но и всем сложным комплексом физико-химических процессов, протекающих при плазменно-детонационном нанесении покрытия из оксида алюминия (или покрытия, содержащего оксид алюминия), о чем более подробно писалось ранее. Однако, при нанесении дополнительных слоев в покрытии накапливаются напряжения,

вызванные ударным воздействием плазменной струи и напыляемого порошка. Кроме этого, снижению адгезии способствует фазовое γ - α -превращение в оксиде алюминия, ввиду очень большого объемного эффекта. Поэтому адгезия снижается до уровня в десятки МПа.

Во всех покрытиях при испытании на микротвердость и адгезию было выявлено периодическое изменение данных параметров при изменении поперечной координаты испытываемых участков. Данный факт объясняется возникновением пятнистости в результате различия условий нанесения покрытия в центре и на периферии пятна напыления.

Толстые покрытия формировались в режиме послойного нанесения. Это связано с тем, что если сразу наносить покрытие нужной толщины, то возникает проблема плотности контакта покрытия на границе пятен напыления и значительно увеличивается неоднородность покрытия в результате возникновения «сквозной пятнистости» (в то время как при послойном нанесении формируется всего лишь локальная пятнистость, влияние которой на свойства покрытия не велико).

Другим важным преимуществом послойного нанесения покрытий является возможность изменения параметров напыления от слоя к слою. В самом деле, первый слой керамики наносится на металлическую подложку, а последующие – на ранее нанесенную керамику. Поэтому режим напыления первого слоя выбирался из соображений формирования оптимального переходного слоя с тем, чтобы обеспечить максимальный уровень адгезии.

При нанесении покрытия решается несколько задач. Покрытие должно обладать высокой твердостью, быть малопористым и с небольшим уровнем разброса механических характеристик. С другой стороны оно должно обладать высокой адгезией, т. к. в противном случае изделие будет неработоспособным.

Задача по формированию покрытия с высокой твердостью во многом противоречит задаче нанесения покрытия с высокой адгезией. В нашем случае покрытия наносились

в режиме достижения максимальной адгезии, т.к. при этом некоторое снижение микротвердости не было критичным. В то же время в режиме напыления покрытий с максимальной твердостью адгезия снижалась до недопустимо низкого уровня.

При нанесении покрытий из оксида алюминия на сталь, алюминий, в процессе напыления, частично восстанавливался. Это обстоятельство благоприятно сказывалось на состоянии переходного слоя. В частности, алюминий восстанавливал оксидную пленку на поверхности стали.

Благодаря этому обеспечивался хороший контакт между покрытием и подложкой. С другой стороны формировался переходный слой с высоким содержанием интерметаллида AlFe.

Однако при нанесении покрытия из оксида алюминия с добавкой оксида хрома происходит восстановление кроме алюминия также и хрома. Содержание хрома еще более увеличивается в результате восстановления оксида хрома металлическим алюминием. Таким образом переходный слой, который формировался между покрытием из Al_2O_3 - Cr_2O_3 и подложкой из стали 3, оказывался обогащенным хромом. Это приводило к охрупчиванию переходного слоя и привело к ухудшению адгезии у покрытия из оксида алюминия с примесью оксида хрома, по сравнению с покрытием из одного оксида алюминия, напыленных при близких параметрах.

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В наших экспериментах по напылению керамических покрытий составляющая металлических добавок последовательно возрастала от десятых долей атомного процента для покрытий из оксида алюминия и смеси оксидов алюминия и хрома, до 12 весовых процента у покрытия из ВК-12 и 30 у покрытия из КХН-30. Представляется интересным и нужным проследить влияние металлических добавок на структуру и свойства керамических покрытий. Кроме этого, необходимо установить оптимальный фазовый состав и струк-

турное расположение металлических добавок, которые призваны увеличивать адгезию и однородность покрытия, а также призваны способствовать релаксации возникающих в процессе напыления напряжений.

Для покрытия из оксида алюминия такой добавкой являлись с одной стороны продукты эрозии электрода плазмотрона, а с другой стороны в покрытие проникал металл из подложки. Однако за счет эрозии стального электрода содержание интерметаллида AlFe в верхних слоях покрытия не превышало 0,3 ат %. Следует заметить, что 0,3 ат % железа соответствует 0,8 весовым %.

Тем не менее, поскольку данная примесь содержалась в виде нанодисперсных частиц, которые были равномерно распределены в покрытии, то она способствовала релаксации напряжений и большей стойкости покрытий к трещинообразованию и отслаиванию. Хотя экспериментально это не исследовалось, но учитывая закономерности нанесения покрытия, мы имеем все основания предположить, что данные примеси располагались на границах зерен оксида алюминия. Такое их местоположение также способствовало повышению Прочности покрытия.

Значительно более важную роль металлические примеси играют в переходном слое между покрытием из Al_2O_3 и сталью 3. Образование переходного слоя из интерметаллида AlFe толщиной 10 – 20 мкм, размерами зерен AlFe 20 – 40 нм и скалярной плотностью дислокаций $7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ является определяющим для адгезионных свойств покрытия. Существование столь значительного по толщине переходного слоя связано видимо с расплавлением плазменной струей поверхности стали 3 до подлета первых частиц Al_2O_3 .

Затем происходило дополнительное внедрение частиц оксида алюминия в подложку за счет их кинетической энергии. Этому способствовал также тот факт, что поверхность внедряемых частиц была нагрета выше температуры плавления стали. Полости между частицами Al_2O_3 заполнялись расплавленным и вытесненным материалом подложки, который к этому времени содержал большее количество алюминия, попавшего в

него из плазменной струи и за счет массопереноса из частиц покрытия.

Из-за формирования переходного слоя и “заплавления” частиц из первого слоя металлом подложки, адгезия у однослойных покрытий из Al_2O_3 на стали 3 составляет 177,9 МПа. Однако напыление следующих слоев приводит к накоплению напряжений в переходном слое за счет ударного воздействия и термоупругих напряжений.

Одним из способов улучшения адгезионных свойств многослойных покрытий является термообработка. Выдерживание образцов в печи при температуре в $850^\circ C$ в течении 30 мин, после напыления первых 4-х слоев, приводило к увеличению адгезии. Результаты сравнительных испытаний приведены в табл. 13.

Таблица 13
Зависимость адгезии покрытий из Al_2O_3 от термообработки

№ испытания	Адгезия у покрытий, из Al_2O_3 на стали 3 без отжига, МПа	Адгезия у покрытий, из Al_2O_3 на стали 3 после отжига, МПа
1	52	88
2	57	68
3	61	75
4	59	71
5	55	81

Средняя адгезия у отожженного образца – 76,6 МПа, а у неотожженного – 56,8 МПа. Однако данный подход технологически неприемлем, ввиду низкой производительности и высокой энергоемкости. Поэтому единственным возможным способом повышения адгезии и уменьшения хрупкости является создание высокодисперсной смеси фаз оксида алюминия, в соответствии с рекомендациями.

Эксперименты по влиянию отжига на адгезию покрытия из Al_2O_3 очень интересны в том смысле, что в них дифференцированно отслеживается влияние состояния переходного слоя, и слоев стали, примыкающих к покрытию, на адгезию. В самом деле, выдерживание образца при температуре $850^\circ C$ приводит к исчезновению напряжений в стали 3 и в интерметаллическом переходном слое, но при этом температура недостаточно

высока для инициирования полиморфных превращений в оксиде алюминия.

Формирование глубокого переходного слоя в результате расплавления верхних слоев металлической подложки плазменной струей является отличительной особенностью (и зачастую ценным технологическим преимуществом) плазменно-детонационного метода нанесения покрытий. При детонационном нанесении покрытий большую роль для расплавления верхней части подложки играет нагретость частиц наносимой керамики выше температуры плавления металла основы. В случае применения плазменно-детонационной технологии более существенным является влияние плазменной струи.

Это связано с большей температурой плазменной струи, ее большей энергоемкостью (по сравнению со струей продуктов сгорания при детонационном напылении) и большим опережением плазменной струей напыляемого порошка (их скорости различаются на порядок).

Импульсное кратковременное расплавление тонкого поверхностного слоя как раз перед подлетом напыляемого порошка несомненно способствует повышению адгезии. При этом не нужно проводить подогрев металлической подложки (распространенный технологический прием) и это преимущество плазменно-детонационной технологии. Но под воздействием высокоскоростного охлаждения происходит повышение твердости и хрупкости прилегающих к покрытию слоев стали, а в дальнейшем под влиянием ударных нагрузок это приводит к значительному снижению адгезии.

При нанесении покрытия из металлокерамики ВК-12 содержание металлических добавок (даже без учета продуктов эрозии электрода в камере плазматрона) в покрытии составило 12 %, в основном кобальта. Ввиду того, что подложкой является медь, материал с хорошей теплопроводностью и высокой пластичностью, следует ожидать глубокого внедрения частиц покрытия в материал основы и образования переходного слоя большой толщины. Пластичность подложки, а также наличие большой примеси кобальта в

керамическом покрытии приводит к тому, что адгезия слабо зависит от толщины покрытия.

Роль кобальта (а также интерметаллических соединений и продуктов эрозии электрода плазмотрона) состоит в том, что он заполняет все полости и промежутки в покрытии, “обволакивая” частицы карбида вольфрама. Это приводит к уменьшению пористости и релаксации напряжений, возникающих в результате ударных нагрузок и больших градиентов температур.

Поскольку перед актом напыления каждого следующего слоя на покрытие воздействует плазменная струя, на миллисекунды обгоняющая напыляемый порошок, то можно предположить образование на поверхности каждого из напыленных слоев переходного подслоя из кобальта и интерметаллидов. Об этом, в частности, можно судить по результатам РОР анализа поверхности покрытия WC-Co.

Свойства покрытия, такие как прочность, пористость, уровень механических напряжений и адгезия определяются не только количеством металлических добавок, но также их фазовым составом, размером кристаллических зерен и их местоположением.

Как видно из фотографий, полученных с помощью ПЭМ, частицы интерметаллидов во первых ультрамелкодисперсны, а во вторых располагаются на границах зерен. Это во многом объясняет высокие механические и адгезионные свойства покрытий из ВК-12.

В покрытиях из карбида хрома с никелем роль металлической добавки еще более возрастает, т.к. увеличивается удельное содержание никеля до 30 % от массы металлокерамического покрытия из КХН-30.

Рассматривая физические процессы при нанесении покрытий из металлокерамики, необходимо обратить внимание на такие особенности. Теплопроводность металлических добавок значительно выше теплопроводности керамики, а температура плавления меньше. Также важно то обстоятельство, что в исходном состоянии никель располагается на поверхности напыляемых карбидных порошков.

Это приводит к расплавлению никеля, в

то время как карбид хрома лишь нагревается по поверхности. Расплавленный никель с одной стороны заполняет пустоты, способствует улучшению адгезии и когезии. Как видно из рис. 19 поверхность покрытия в основном состоит из участков с высоким содержанием никеля, что объясняется вытеснением его расплава на поверхность после формирования каждого из напыляемых слоев.

Исходя из такой картины влияния металлических добавок на структуру покрытий, к металлические добавки должны обладать такими свойствами:

- металлические добавки должны обладать высокой пластичностью;
- м.д. должны хорошо смачивать керамическую основу покрытия;
- температура плавления м.д. должна быть меньше температуры плавления керамической основы покрытия;
- м.д. должны хорошо растворять и смачивать материал подложки;
- м.д. и продукты их реакции с керамикой и подложкой должны иметь близкие коэффициенты термического расширения и небольшой объемный коэффициент фазового превращения.

Следует отметить, что в случае нанесения покрытия из КХН-30, как и для покрытия из ВК-12, наблюдается очень высокая адгезия в сочетании с высокими механическими характеристиками. Исходя из данных об изменении микротвердости с глубиной, а также, памятуя о содержании меди в поверхности покрытия, мы можем сделать вывод о формировании глубокого (25 – 30 мкм) переходного слоя между покрытием и медной подложкой.

Глубина переходного слоя, который играет первоопределяющую роль для сцепляемости покрытия и подложки, определяется теплофизическими свойствами основы (в первую очередь теплопроводностью) и ее пластичностью. Это одна из причин высокой адгезии у покрытий из ВК-12 и КХН-30.

Проанализировав приведенные ранее экспериментальные данные, можно выделить такие закономерности влияния металлических добавок на структуру и свойства керамических покрытий:

- металлические добавки способствуют релаксации напряжений, возникающих в результате формирования керамических покрытий;
- при нанесении покрытий плазменно-детонационным способом образуется глубокий переходный слой в результате расплавления поверхности металлической подложки плазменной струей (глубина переходного слоя определяется теплопроводностью и пластичностью металлической подложки);
- для получения оптимальных эксплуатационных характеристик необходимо, чтобы металлические добавки в процессе нанесения покрытий полностью расплавились;
- расположение металлических добавок и интерметаллидов в виде нанодисперсных кристаллов на границе керамических зерен способствует повышению прочности и адгезии;
- на поверхности каждого из напыляемых слоев металлокерамики образуется металлическая пленка, которая препятствует образованию сквозных пор и улучшает межслойную когезию.

ВЫВОДЫ

1. Применение плазменно-детонационной технологии для напыления покрытия из Al_2O_3 позволяет получить плотные многофазные покрытия со средней микротвердостью в 16,1 ГПа. В поверхностном слое покрытия содержится примерно 60%- γ -фазы, 30%- α -фазы, остальное приходится на β -, η -, θ -, и d -модификации Al_2O_3 . В покрытии методом POP обнаружена примесь железа (от 3 до 0,3 ат %), происхождение которой связано с эрозией стального электрода и с диффузией железа из подложки. Обнаружено формирование переходного слоя между покрытием и подложкой толщиной 10 – 20 мкм. Переходный слой состоит из кристаллов интерметаллида FeAl с размерами кристаллов в 20 – 40 нм. В переходном слое наблюдается высокая плотность дислокаций.

2. Покрытия из Al_2O_3 - Cr_2O_3 обладают повышенной, по сравнению с покрытиями из

Al_2O_3 микротвердостью, но меньшим значением адгезии. Фазовый состав покрытия из Al_2O_3 , проведенный с помощью ПЭМ с дифракцией, указал на наличие таких фаз: α - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , и интерметаллида AlFe. Кристаллы α - Al_2O_3 имеют средний размер в 250 нм, они малодефектны и имеют правильную огранку. Размеры кристаллов β - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 составляют от 100 до 300 нм. В покрытии из Al_2O_3 - Cr_2O_3 дополнительно присутствуют фазы CrO_3 и Cr_2O_3 . Если размер кристаллов CrO_3 составляет в среднем 150 нм, то кристаллы Cr_2O_3 имеют более крупные размеры – до 500 нм.

3. В покрытии из твердого сплава ВК-12 обнаруживаются, кроме карбида вольфрама, содержание фаз W_2C , Co_7W_6 , Co_3W , W и Co. Структурно-фазовый анализ, проведенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ с дифракцией, показал, что структура покрытия поликристаллическая, представленная кристаллитами WC с ГПУ решеткой, кристаллитами α - и β -Co и WC с кубической решеткой. Средний размер кристаллов WC с ГПУ решеткой составляет 0,15 мкм, а кобальта – порядка 25 нм. На границах кристаллитов наблюдаются частицы фаз W_3Co_3C с размерами около 15 нм. Внутри кристаллитов WC с кубической решеткой наблюдается дислокационная субструктура.

4. Среднее значение микротвердости покрытия из ВК-12 на меди составило 10,1 ГПа. Различие между минимальным и максимальным значением микротвердости составляет более 50 %. Среднее значение адгезии составляет около 250 МПа, минимальное значение 210 МПа, максимальное значение достигает 280 МПа.

5. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в покрытии из Cr_3C_2 -Ni таких соединений: CrO, Cr_3C_2 , Cr_3Ni_2 , Cr_7C_3 , Cr, Ni. С помощью рентгеновского микроанализа установлено присутствие в поверхностном слое Ni, Cr, O, Fe, Al, Cu и в незначительных количествах неконтролируемые примеси. Наибольшая твердость покрытия из карбида хрома составляет 11,8 МПа для участков с карбидом хрома, а наименьшая – 1,4 ГПа для участков с преимущественным содержанием

никеля. Адгезия покрытия к подложке сильно колеблется и составляет от 25 до 300 МПа.

6. Металлические добавки, вносимые в состав наносимых керамических покрытий из атмосферы плазменной струи, либо присутствующие там изначально, существенно влияли на физико-механические свойства покрытий. Во всех покрытиях металлические соединения присутствовали в виде нанокристаллических образований на границах более крупных керамических зерен. Их наличие приводило к релаксации возникающих при напылении напряжений, уменьшению пористости и увеличению адгезии. В то же время уменьшалась микротвердость покрытий.

7. Адгезия у покрытий из твердых сплавов, нанесенных на медную подложку, значительно выше, чем у покрытий из оксидной керамики, нанесенных на стальную подложку. Для покрытий из твердых сплавов, нанесенных на медную подложку, не обнаруживается зависимости между количеством нанесенных слоев и адгезией. У покрытий из оксидных керамик, нанесенных на сталь 3, адгезия существенно снижалась с ростом числа напыленных слоев. Различие адгезии объясняется большей пластичностью и теплопроводностью медной подложки по сравнению со стальной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Олемской А.И., Кшнякин В.С. Стабилизация высокодисперсной смеси фаз в покрытиях из оксида алюминия // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2002. – №13. – С. 39-47.
2. Борисова А.Л., Адева Л.И., Сладкова В.Н. Фазовые превращения в газотермических покрытиях из оксида алюминия // Автоматическая сварка. – 1997. – № 1. – С. 26-32.
3. В.С. Постников, А.И. Олемской, В.И. Белявский. Диспергирование металлических сплавов // ФХОМ. – 1978. – № 1. – С. 89-90.
4. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов: Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 471 с.
5. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Иванов Ю.Ф., Кобзев А.П., Кульментьева О.П., Ильяшенко М.В. Получение и исследование структуры и свойств плазменно-детонационных покрытий из Al_2O_3 // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, Вып. 21. – С. 53-60.
6. Головин Ю.И., Тюрин А.И. Недислокационная пластичность и ее роль в массопереносе и формировании отпечатка при динамическом индентировании // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 10. – С. 1818-1820.
7. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. – М: Наука, 1981. – 296 с.
8. Погребняк О.Д., Ильяшенко М.В., Кшнякин В.С., Скиба Ю.А. Можливість термодинамічної стабілізації високодисперсного стану в твердому тілі // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2002. – № 5. – С. 106-110.
9. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кшнякин В.С. Стабилизация высокодисперсного состояния под действием примесей поверхностно активных веществ // Труды XII Международной конференции “Радиационная физика твердого тела” (Севастополь). – 2002. – С. 356-361.
10. Pogrebnyak Alexander D., Ilyashenko Maxim, Kulmenfeva Olga P., Kshnjakin Vladimir S., Kobzev Alexander P., Tyurin Yurii N., Kolisnichenko Oleg. Structure and properties of Al_2O_3 and $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ coatings deposited to steel 3 (0,3 wt% C) substrate using pulsed detonation technology // Vacuum. – 2001. – Vol.62. – P. 21-26.
11. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Кульментьева О.П., Кшнякин В.С., Колисниченко О.В. Упрочнение и массоперенос при импульсной плазменно-детонационной обработке сталей // ФХОМ. – 2002. – №2. – С. 40-48.
12. Pogrebnyak A.D., Ilyashenko M., Kshnyakin V.S. Structure and properties of $Cr_3C_2 + Ni$ coatings deposited on metallic workpieces using high-rate plasma jets // 4th International Conference Nuclear and radiation physics. – 2003. – P. 220.
13. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Кульментьева О.П., Кшнякин В.С., Кобзев А.П., Колисниченко О.В. Массоперенос и процесс легирования при импульсном плазменном воздействии на поверхность α -Fe и стали // Труды 6-й Международной конференции “Пленки и покрытия ‘2001’” под ред. В.С. Клубника. – СПб.: Изд-во СПбГТУ. – 2001. – С. 82-87.
14. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кульментьева О.П., Тюрин Ю.Н., Кобзев А.П., Иванов Ю.Ф., Иваний В.С., Кшнякин В.С.

- Структура и свойства твердого сплава, нанесенного на медную подложку с помощью импульсно-плазменной технологии//ЖТФ. – 2001. – Т. 71, № 7. – С. 111-118.
15. Pogrebnjak Alexander D., Ilyashenko Maxim, Kulment'yeva Olga P., Kshnjakin Vladimir S., Kobzev Alexander P., Tyurin Yurii N., Kolisnichenko Oleg. Structure and properties of Al_2O_3 and $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ coatings deposited by pulsed detonation technology//Труды 6-й Международной конференции “Пленки и покрытия ‘2001” / под ред. В.С. Клубника. – СПб.: Изд-во СПбГТУ. – 2001. – С. 324-329.
 16. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кшнякин В.С., Тюрин Ю.Н., Иванов Ю.Ф. Структура и свойства покрытия из твердого сплава, нанесенного высокоскоростной импульсной струей на медную подложку // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, № 17. – С. 82-87.
 17. Pogrebnjak A., Tyurin X., Ilyashenko M., Kolisnichenko O. Structure and properties of a hard alloy coating deposited by high-velocity pulsed plasma jet onto a copper substrate// Second international conference «Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization», (Katsiveli, Crimea), Ukraine. – 2002. – P. 59.
 18. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кшнякин В.С., Понарядов В.В., Рузимов Ш.М., Тюрин Ю.З. Структура и свойства покрытия из Cr_3C_2-Ni , нанесенного на медь высокоскоростной плазменной струей//Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 2. – С. 35-41.

**ФИЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
КЕРАМІЧНИХ ТА МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ
ПОКРИТТІВ, НАНЕСЕНИХ ПЛАЗМОВО-
ДЕТОНАЦІЙНИМ СПОСОБОМ**

**О.Д. Погребняк, М.В. Ильяшенко,
С.М. Братушка, В.В. Понарядов,
Н.К. Єрдибаєва**

В огляді представлені результати досліджень структури та властивостей покриттів на основі $Al_2O_3-Cr_2O_3$, Cr_3C_2-Ni та WC-Co, нанесених на підкладку з металів за допомогою плазмово-детонаційної технології. Доведено, що в покриттях із Al_2O_3 утворюється 60% γ -фази Al_2O_3 , 30% α -фази, решта – метастабільні та аморфні фази (β , η , θ та σ -модифікації Al_2O_3). Перехідний шар складається із інтерметалідів FeAl з розмірами кристалів (20 – 40) нм. В складі покриття зі змішаної кераміки утворюються α -, β -, γ - Al_2O_3 та інтерметалід FeAl. Середній розмір кристалів від 150 до 500 нм. В покриттях із WC-Co виявлено формування наступних фаз: W_2C , Co_7W_6 , Co_3W , W та Co. Середній розмір кристалів WC з ГЦУ-решіткою складає 150 нм, а кобальта 25 нм. На межах кристалів спостерігаються частинки фаз W_3Co_3C . В покритті на основі металокераміки (твердий сплав Cr_3-C_2-Ni) виявлено формування фаз CrO, Cr_3C , Cr_3Ni_2 , Cr_7C_3 , Cr, Ni. Твердість покриттів із твердих сплавів складає від 10,1 (Cr_3-C_2-Ni) до 19,8 ГПа для WC-Co-покриття.

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMIC AND METAL-CERAMIC COATINGS DEPOSITED USING PLASMA DETONATION

**A.D. Pogrebnjak, M.V. Il'yashenko,
S.N. Bratushka, V.V. Ponaryadov,
N.K. Kerdybayeva**

The review presents the investigation results on the structure and properties of $Al_2O_3-Cr_2O_3$, Cr_3C_2-Ni and WC-Co coatings which were deposited to a metal substrate using the plasma-detonation technology. It was demonstrated that 60% of Al_2O_3 γ -phase, 30% of α -phase, and metastable and amorphous phases (β , η , θ , and σ -modifications of Al_2O_3) as the rest were formed in Al_2O_3 coatings. The transition layer was composed of intermetallics FeAl with crystallite dimensions 20 to 40nm. In the mixed ceramic coatings Al_2O_3 α -, β -, γ - Al_2O_3 and AlFe intermetallic were formed. The average crystal dimensions were 100 to 350nm. In the coating phases Cr_2O_3 and CrO_3 phases were also present, the crystallites dimensions varying from 150 to 500 nm. The following phases were found in the coating: W_2C , Co_7W_6 , Co_3W , W and Co. The average W crystals dimension with the fcc-lattice was 150nm, and 25nm for cobalt. Near the crystallite boundaries the particles of W_3Co_3C phases of about 15nm dimension were observed. The formation of CrO, Cr_3C_2 , Cr_3Ni_2 , Cr_7C_3 , Cr, and Ni phases was found in the coatings on the metal-ceramic base (a hard Cr_3-C_2-Ni alloy). The hardness of the hard-alloy coatings was from 10.1GPa for Cr_3C_2-Ni and 19.8 GPa for WC-Co coating.