

**Владимирский государственный университет**

**ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ  
И ИЗДЕЛИЙ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

**Монография**

**Владимир 2024**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

# ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Монография



Владимир 2024

УДК 621.79

ББК 34.5

ПЗ7

**Авторы:** И. В. Беляев, А. А. Степнов, А. В. Киреев, А. А. Павлов

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор

*А. И. Христофоров*

Доктор химических наук, профессор, академик РАН

*М. Ф. Чурбанов*

**Плазменное** напыление покрытий и изделий из оксида алюминия : монография / И. В. Беляев [и др.] ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2024. – 72 с.

ISBN 978-5-9984-1711-5

Кратко освещаются технологические особенности нанесения покрытий и изготовления конечных изделий методом плазменного напыления. Приведены экспериментальные данные о фазовом составе, физико-механических и эксплуатационных свойствах плазменнонапылённых покрытий и изделий из чистого оксида алюминия. Показана роль полиморфных превращений оксида алюминия и термической обработки в формировании заданной фазовой структуры и свойств таких покрытий и изделий. Рассмотрена возможность повторного использования отходов порошка оксида алюминия в технологии плазменного напыления.

Предназначена для научных работников и инженеров-исследователей, а также преподавателей, аспирантов и студентов вузов. Может быть полезна специалистам в области материаловедения и технологий машиностроения.

Табл. 13. Ил. 33. Библиогр.: 38 назв.

ISBN 978-5-9984-1711-5

© Коллектив авторов, 2024

© ВлГУ, 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ</b> .....	6
1.1. Метод плазменного напыления в машиностроении .....	6
1.2. Материалы для плазменного напыления.....	8
1.3. Подготовка поверхности подложки для плазменного напыления.....	9
1.4. Полиморфные превращения оксида алюминия.....	10
<b>Глава 2. ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЧИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ</b> .....	14
2.1. Фазовый состав плазменнонапылённых покрытий из оксида алюминия .....	14
2.2. Адгезионная прочность плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия.....	19
2.3. Пористость плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия.....	24
2.4. Твёрдость плазменнонапылённых из чистого оксида алюминия.....	27
2.5. Износостойкость плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия.....	32
2.6. Коррозионная стойкость плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия.....	34
2.7. Создание композиционных покрытий на базе Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35

<b>Глава 3. ПЛАЗМЕННОНАПЫЛЁННЫЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ ЧИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ .....</b>	<b>36</b>
3.1. Технология изготовления плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия.....	37
3.2. Влияние термической обработки на фазовый состав плазменнонапылённого изделия из чистого оксида алюминия.....	39
3.3. Пористость плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия.....	41
3.4. Плазменнонапыленные изделия из чистого оксида алюминия с геттерным покрытием.....	53
3.5. О возможности использования отработанного порошка корунда для задач плазменного напыления.....	57
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>65</b>
<b>СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>67</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Покрытия из оксида алюминия широко применяются в технике для повышения износостойкости, жаростойкости деталей различного назначения, а также для придания этим деталям и изделиям стойкости к агрессивным средам (щелочам, кислотам, солевым и металлическим расплавам) и специальных электроизоляционных свойств. Изделия с покрытиями из оксида алюминия используют в машиностроении, металлургии, в химической, нефтегазовой, текстильной, бумагоделательной, аэрокосмической, судостроительной, оборонной промышленности, что значительно увеличивает эксплуатационный ресурс этих изделий, придаёт им специальные физические и функциональные свойства. Основным промышленным методом, применяемым для нанесения покрытий из оксида алюминия, в настоящее время является метод плазменного напыления.

Изделия из чистого оксида алюминия, полностью изготовленные методом плазменного напыления, это отдельный класс керамических изделий, обладающих особыми свойствами – высокой точностью геометрических размеров, огнеупорностью, химической инертностью ко многим веществам. В отличие от керамических изделий из оксида алюминия, изготовленных методом шликерного литья, материал плазменнонапылённых изделий не содержит в своём составе никаких связующих веществ. Формообразование этих изделий происходит исключительно за счёт спекания оплавленных в плазме частиц оксида алюминия. Следовательно, этот материал не содержит никаких посторонних примесей, способных загрязнить контактирующие с ним вещества (металлические расплавы, химические растворы, функциональные жидкости и т. п.). В связи с этим плазменнонапылённые изделия из чистого оксида алюминия используют в качестве сосудов и технологической оснастки в химической промышленности, электрометаллургии (в том числе в спецэлектрометаллургии), технологии непрерывного литья, медицине, биологии, при построении экологически чистых процессов и производств.

Широкое применение такие изделия нашли в технологии изготовления монокристаллических постоянных магнитов, где их используют в качестве огнеупорных контейнеров для выращивания монокристаллов многокомпонентных магнитных сплавов и в качестве других видов литейно-металлургической оснастки [1 – 4]. Метод плазменного напыления – единственный метод изготовления таких изделий.

## **Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ**

### **1.1. Метод плазменного напыления в машиностроении**

Плазменное напыление как метод нанесения покрытий в машиностроении используется с начала 1960-х годов. Техника и технологии нанесения покрытий методом плазменного напыления, а также применяемое для этого оборудование, достаточно подробно описаны в монографиях [8-10]. Этот метод используется как для нанесения собственно покрытий различного назначения, так и для восстановления изношенных поверхностей деталей машиностроительных изделий. Использование плазменнонапылённых покрытий увеличивает срок службы деталей (изделий) и придаёт им новые качества (повышенную износостойкость, жаростойкость, термобарьерные свойства, электроизоляционные свойства и др.). Метод позволяет наносить на поверхности различных изделий (деталей) тугоплавкие металлы и химические соединения. При этом покрытие может иметь такую толщину, при которой оно выступает уже не в роли поверхностного слоя, а выполняет функцию самостоятельного изделия или детали, получение которых другими способами невозможно или крайне затруднительно (вольфрамовые сопла, тигли, изделия из чистого оксида алюминия). Процесс формирования покрытий и изготовления изделий методом плазменного напыления заключается в пропускании движущихся с высокой скоростью частиц корунда (альфа-модификация оксида алюминия) через поток плазмы и последующим их нанесением на поверхность обрабатываемой детали (в случае нанесения покрытия) или на поверхность вращающейся формообразующей оправки (в случае изготовления изделия).

Для реализации метода плазменного напыления обычно используется схема, приведённая на рис. 1.

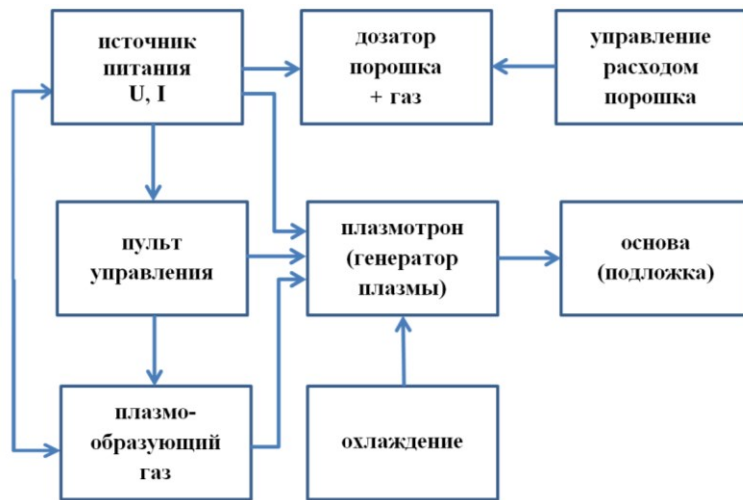


Рис. 1. Блок-схема процесса плазменного напыления [10]

В настоящей работе данная схема была реализована при помощи автоматизированной установки УПН-350 (Россия), оснащённой плазмотроном водяного охлаждения с поперечно обдуваемой дугой. Подачу порошкового материала осуществляли в прикатодную зону при помощи тарельчатого питателя-дозатора Д-40ПН. Плазмообразующим газом являлся сжатый воздух. Режимы напыления во всех случаях (кроме особо оговоренных случаев) были одинаковыми: величина тока дуги плазмотрона составляла 125-130А, напряжение – 200 – 210 В, давление плазмообразующего газа (воздуха) – 0,4-0,6 МПа, дистанция напыления – 200 мм, производительность напыления (расход порошка  $Al_2O_3$ ) – 6-7 кг/ч, скорость вращения оправки – 200 об/мин, скорость перемещения плазмотрона относительно напыляемой поверхности – 20 мм/с. Схема процесса напыления приведена на рис. 2.

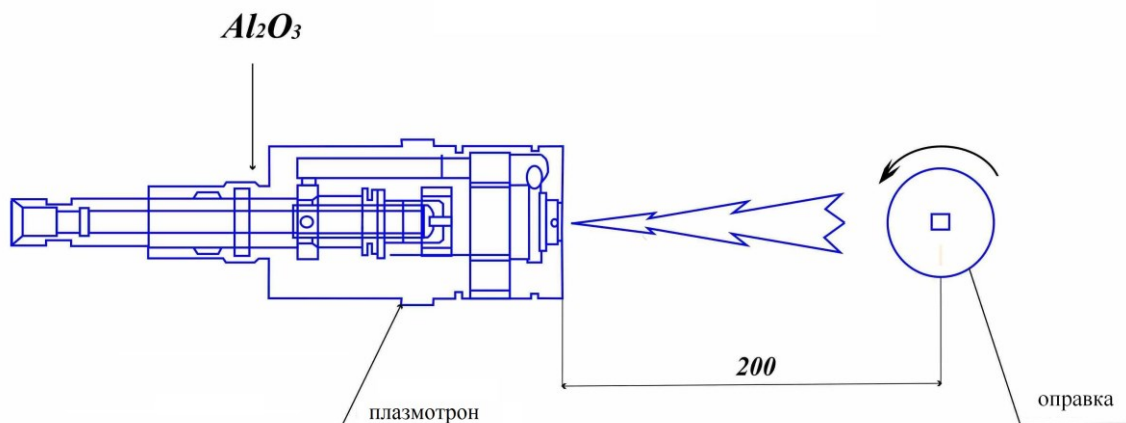


Рис. 2. Схема процесса напыления установки УПН-350



Плазменнонапылённые изделия подвергали термической обработке в камерной печи сопротивления марки LH 30/13 фирмы «Nabertherm» (Германия). Температурно-временной режим термической обработки задавали и поддерживали при помощи специального программируемого устройства, входящего в комплектацию печи.

## 1.2. Материалы для плазменного напыления

Материалом для нанесения покрытий и изготовления изделий методом плазменного напыления могут быть любые металлы, сплавы и химические соединения не диссоциирующие при высокотемпературном нагреве. В данной работе в качестве материала для плазменного напыления использовали альфа-модификацию оксида алюминия – электрокорунд белый марки 25А по ГОСТ Р 52381-2005 в виде порошка со средним размером зерна 32 мкм. Примеси, входящие в состав электрокорунда, % масс.: Pb - 0,24; Cu - 0,15; Zn - 0,05; Fe - 0,3; Zr - 0,24. Внешний вид частиц порошка корунда, предназначенного для плазменного напыления, приведён на рис. 3.

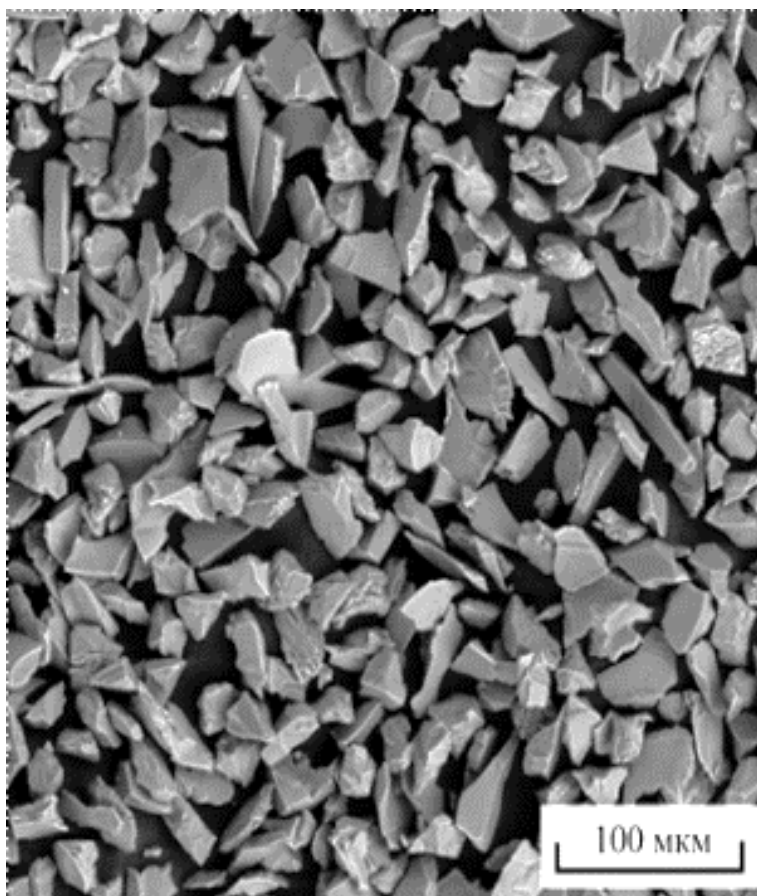


Рис. 3. Внешний вид частиц порошка корунда, предназначенного для плазменного напыления. Растровая электронная микроскопия

### 1.3. Подготовка поверхности подложки для плазменного напыления

Методики подготовки поверхности подложки для нанесения покрытий и для изготовления изделий методом плазменного напыления отличаются друг от друга. Обязательной операцией подготовки поверхности перед нанесением покрытия методом плазменного напыления является наведение шероховатости на напыляемую поверхность подложки. Это делается для обеспечения возможности механического закрепления напыляемого материала на этой поверхности. Для создания такой шероховатости напыляемую поверхность подложки подвергают струйно-абразивной обработке. В качестве абразива обычно используют кварцевый песок или корунд. Весьма эффективным методом наведения шероховатости является лазерное скрабирование.

В некоторых случаях целесообразна дробеструйная обработка напыляемой поверхности чугунной дробью. Её применяют, в частности, в тех случаях, когда требуется насытить материал напыляемой поверхности углеродом перед напылением карбидообразующих или керметных покрытий. При плазменном напылении чистого оксида алюминия наиболее оправдана струйно-абразивная обработка поверхности корундом. В настоящей работе использовали именно этот метод подготовки поверхности.

При формировании покрытий методом плазменного напыления для обеспечения более надёжного сцепления материала покрытия с материалом подложки перед нанесением основного покрытия на поверхность подложки в некоторых случаях наносят промежуточный подслои из материала, способного взаимодействовать как с материалом подложки, так и с материалом покрытия. Наиболее часто для этих целей используют никель или сплавы на его основе. Такой подслои, как правило, обеспечивает достаточно высокую адгезионную прочность сцепления покрытия с подложкой, но в то же время приводит к существенному удорожанию покрытия.

При изготовлении плазменнонапылённых изделий из керамики, в том числе и из чистого оксида алюминия, напыляемую поверхность не подвергают дополнительной обработке для наведения шероховатости. Наоборот, оправку для напыления подвергают закалке, для увеличения её твёрдости и шлифуют, для уменьшения шероховатости. Это необходимо, чтобы формообразующая оправка после завершения процесса напыления легко отделялась от уже сформированного изделия. Обязательной дополнительной мерой, применяемой для гарантированного отделения напылён-

ного изделия от формообразующей оправки, является создание промежуточного слоя между поверхностями оправки и плазменнонапылённого изделия, способного легко удаляться. Для этого перед началом напыления на поверхность формообразующей оправки наносят специальный подслоя из водорастворимого вещества. После завершения процесса напыления сформированное изделие вместе с оправкой помещают в ёмкость с проточной водой. После полного растворения материала подслоя в воде изделие легко отделяется от формообразующей оправки. Подбор толщины водорастворимого подслоя производится экспериментально для каждого конкретного изделия.

#### 1.4. Полиморфные превращения оксида алюминия

Известно, что оксид алюминия имеет целый ряд полиморфных модификаций [11 – 13]. Наиболее распространённой модификацией оксида алюминия является  $\gamma$ -оксид алюминия – глинозём. Это наиболее химически активная модификация оксида алюминия. Она способна спекаться и взаимодействовать с другими веществами с образованием самостоятельных промежуточных химических соединений. Строение  $\gamma$ -оксида алюминия близко к структуре шпинели и может содержать в своём составе водород и кислород. Доступность водорода и кислорода на поверхности оксида обуславливает высокую химическую активность  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13].

Обычно глинозём получают из его гидратов. Тригидрат глинозёма ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ), который имеет название гидраргиллит (или гиббсит), является устойчивым соединением при температурах ниже  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , но при нагревании теряет часть химически связанной воды и превращается в моногидрат глинозёма бёмит ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ). При дальнейшем нагревании до температур выше  $450\text{ }^\circ\text{C}$  происходит дегидратация бёмита с образованием не водосодержащего (безводного) глинозёма ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и ряда промежуточных (переходных) форм оксида алюминия, которые в итоге переходят в его единственную устойчивую форму – корунд ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Последовательность полиморфных превращений водосодержащих модификаций глинозёма при их дегидратации с образованием промежуточных форм оксида алюминия при повышении температуры в виде схемы приведена на рис. 4.

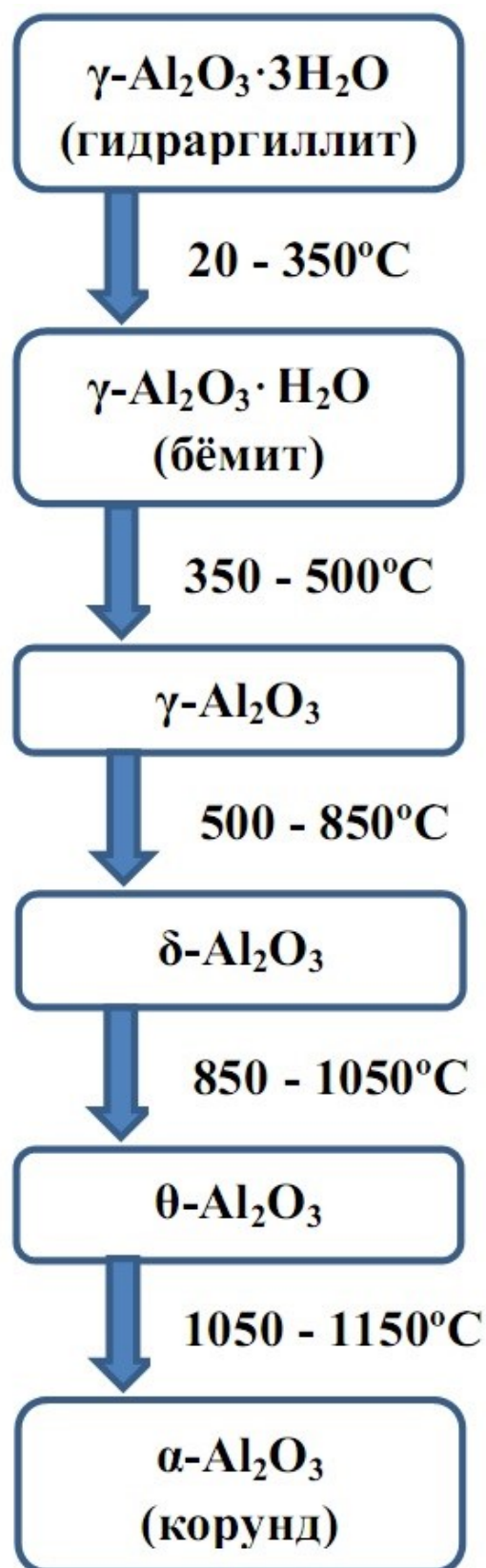


Рис. 4. Последовательность полиморфных превращений водосодержащих модификаций глинозёма при нагреве [11-13]

Различные модификации оксида алюминия отличаются друг от друга типом и размерами кристаллической решётки, а также значениями плотностей. Имеющиеся в технической литературе данные об этом приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные о характеристиках некоторых структурных модификаций оксида алюминия [7, 11-13,35]

Модификации оксида алюминия	Тип кристаллической решётки	Параметр решётки, нм	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГПУ	a=0,4754; c=0,1299; c/a=2,73	3,99-4,0
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГЦК	a=0,790	3,6-3,65
$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ОЦГ*	a=0,57; в=0,290; c=1,18; c/a=2,07	2,4

\*Объёмно-центрированная гексагональная

Переход из одной структурной модификации в другую всегда сопровождается изменением объёма. По данным [11,13] при переходе из  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменение объёма может составлять 14-18 %.

Результаты многочисленных исследований различных авторов показывают, что количество промежуточных (переходных) структурных модификаций оксида алюминия при его превращении из  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> весьма велико ( $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\iota$ ,  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $\rho$ ,  $\chi$ ). Оно зависит от методов и условий получения оксида алюминия; от режимов его термической обработки; от того проводилась ли термическая обработка в вакууме, в защитной атмосфере или на открытом воздухе; от наличия влаги в атмосфере; от величины давления и градиентов температуры, воздействующих на частицы оксида алюминия при использовании его в различных установках для напыления (в установках напыления взрывом, в установках плазменного напыления, при лазерном напылении) и т.д. Большинство из этих промежуточных структурных модификаций имеют довольно ограниченные температурные интервалы устойчивости. Это, по-видимому, является одной из главных причин их малой изученности. Общей особенностью промежуточных форм оксида алюминия является их высокая реакционная способность.

Как уже было сказано выше, в качестве материала для плазменного напыления оксида алюминия обычно используют единственную его ста-

бильную модификацию  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – корунд. Проходя через поток плазмы частицы корунда частично или полностью расплавляются и при попадании на металлическую подложку при затвердевании также могут образовывать ряд промежуточных структурных модификаций, отличающихся от своих низкотемпературных аналогов, в том числе образований со структурой шпинели [13-15]. Схема дальнейших превращений этих структурных модификаций в корунд при их нагреве приведена на рис. 5.

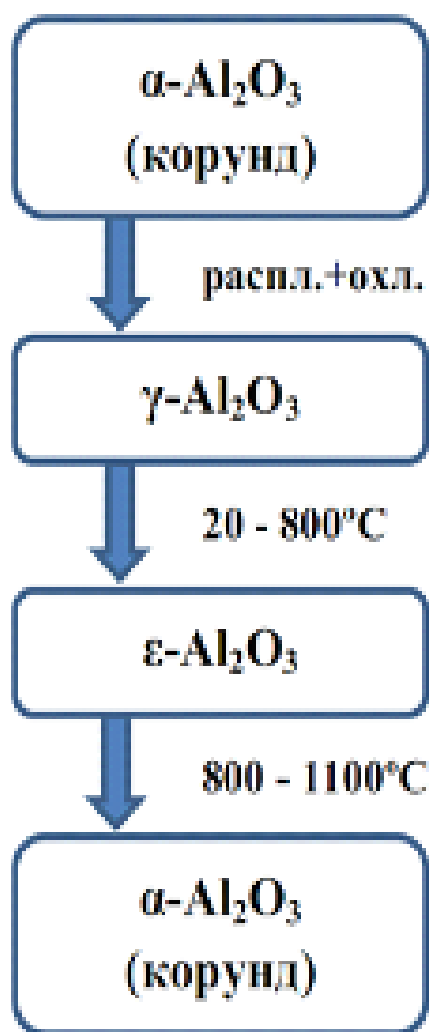


Рис. 5. Последовательность полиморфных превращений промежуточных модификаций оксида алюминия, образовавшихся при переходе через плазму частиц корунда при их нагреве [13-18]

## Глава 2. ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЧИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

### 2.1. Фазовый состав плазменнонапылённых покрытий из оксида алюминия

Процесс формирования плазменнонапылённых покрытий и изделий из чистого оксида алюминия предполагает прохождение движущихся с высокой скоростью частиц напыляемого материала (корунда) через поток плазмы. При этом они (частицы корунда) могут расплавляться частично или полностью. Попадая на поверхность подложки или формообразующей оправки расплавленный оксид алюминия затвердевает с высокой скоростью. Приводит ли это к изменению фазового состава напыляемого материала? Имеющиеся в технической литературе данные свидетельствуют о том, что фазовый состав покрытия при этом может сильно отличаться от фазового состава исходного порошка [11-18].

В настоящей работе проводили собственное экспериментальное исследование изменения фазового состава расплавленного корунда при его последующем охлаждении в различных охлаждающих средах и на воздухе на поверхности массивных плит из материалов с различной теплопроводностью. Для этого корундовый стержень диаметром 10 мм и длиной 100 мм расплавляли в потоке плазмы. Полученный расплав выливали (скапывали) в воду, в масло, на массивную медную плиту, на массивную стальную плиту, на керамическую плиту из плавленного корунда. Все охлаждающие жидкости и плиты находились при комнатной температуре. Капля расплава была весьма объёмной и после затвердевания представляла собой бесформенное образование толщиной примерно 3 мм. Фазовый состав полученного материала, после дробления и помола в стальной ступке, исследовали при помощи рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» (Bruker AXS, Германия). Измерения проводили в излучении  $\text{CoK}\alpha$ . Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фазовый состав материала образцов, полученных методом быстрого охлаждения расплава чистого оксида алюминия в различных охлаждающих средах.

№ п/п	Охлаждающая среда (жидкость, поверхность)	Фазовый состав, % мас.		
		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Вода	77,6±0,9	18,2±1,1	4,2±1,0
2	Масло	98,6±0,4	1,4±0,3	-
3	Медная плита	99,8±0,1	-	0,2±0,1
4	Стальная плита	97,5±0,2	0,9±0,2	1,5±0,2
5	Керамическая плита	95,8±0,2	2,3±0,3	2,4±0,2

Из экспериментальных данных табл. 2 можно сделать следующие выводы:

1. После расплавления в плазме и последующего затвердевания по любому из вариантов 1-5 фазовый состав  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунда) изменяется. В зависимости от типа охлаждающей среды или теплопроводности материала подложки этот материал представляет собой тот или иной набор структурных модификаций оксида алюминия. Во всех случаях помимо  $\alpha$ -модификации оксида алюминия (корунда) материал образцов содержит и другие модификации оксида алюминия, в частности его  $\gamma$  и  $\delta$ - модификации.

2. Скорость охлаждения влияет на фазовый состав полученного материала, но влияние – это не велико. Снижение скорости охлаждения расплава оксида алюминия при переходе от варианта 2 к варианту 5 приводит к незначительному увеличению  $\gamma$  и  $\delta$ - модификаций оксида алюминия в материале образцов. Количество  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при этом немного снижается.

3. Значительные изменения фазового состава расплавленного  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунда) при его затвердевании в воде связаны, вероятно, не со скоростью охлаждения, а со стабилизирующим воздействием воды на  $\gamma$ -модификацию оксида алюминия, как указывалось в работе [13].

Здесь следует ещё раз подчеркнуть, что эксперимент проводили с довольно крупными каплями расплава корунда, которые после затвердевания имели толщину примерно 3 мм.



Для оценки влияния дисперсности (размера частиц) исходного порошка корунда на фазовый состав плазменнонапылённого покрытия на массивную стальную плиту, находящуюся при комнатной температуре, наносили покрытия из порошков корунда различных фракций. Средний размер фракции порошка напыляемого материала составлял  $32,8 \pm 1,5$ ;  $53 \pm 3,0$ ;  $109 \pm 5,0$  мкм. Режимы напыления во всех случаях были одинаковыми (приведены выше). Напыление проводили без какого-либо принудительного охлаждения подложки. Толщина напылённого слоя во всех случаях составляла примерно 1,5 мм. Реальный фазовый состав плазменнонапылённого покрытия определяли методом количественного фазового анализа при помощи рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» фирмы Bruker AXS (Германия). Исследования проводили в излучении  $\text{CoK}\alpha$ . Для проведения измерений напылённый слой оксида алюминия отделяли от подложки и размалывали в стальной ступке. Количественный фазовый анализ проводили в программе TOPAS. Результаты анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3

Данные количественного рентгенофазового анализа материала плазменнонапылённых покрытий из порошка корунда различных фракций

№ п/п	Размер фракции исходного порошка корунда, мкм	Фазовый состав, % масс.		
		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
1	$32,8 \pm 1,5$	$8,0 \pm 0,1$	$63,3 \pm 0,4$	$28,7 \pm 0,3$
2	$53 \pm 3,0$	$9,0 \pm 0,2$	$66,3 \pm 0,4$	$24,7 \pm 0,4$
3	$109 \pm 5,0$	$10,2 \pm 0,1$	$71,5 \pm 0,3$	$18,3 \pm 0,3$

Как видно из табл. 3 фазовый состав исходного порошка корунда при переходе через плазму изменяется, что соответствует данным литературных источников [13]. Материал плазменнонапылённого покрытия сразу после завершения напыления является многофазным и представляет собой набор модификаций оксида алюминия. Причём большая часть в этом наборе приходится на модификацию  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Размер исходного порошка корунда оказывает влияние на фазовый состав плазменнонапылённого по-

крытия. Это влияние невелико, однако позволяет сделать вывод, что увеличение размера частиц исходного порошка корунда приводит к возрастанию в материале покрытия модификации  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 6 приведено изображение макроструктуры напылённого слоя, полученного из порошка корунда с размером частиц  $32,8 \pm 1,5$  мкм. Изображение выполнено при помощи растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH (Чешская Республика). Объектом исследования являлся металлографический шлиф.

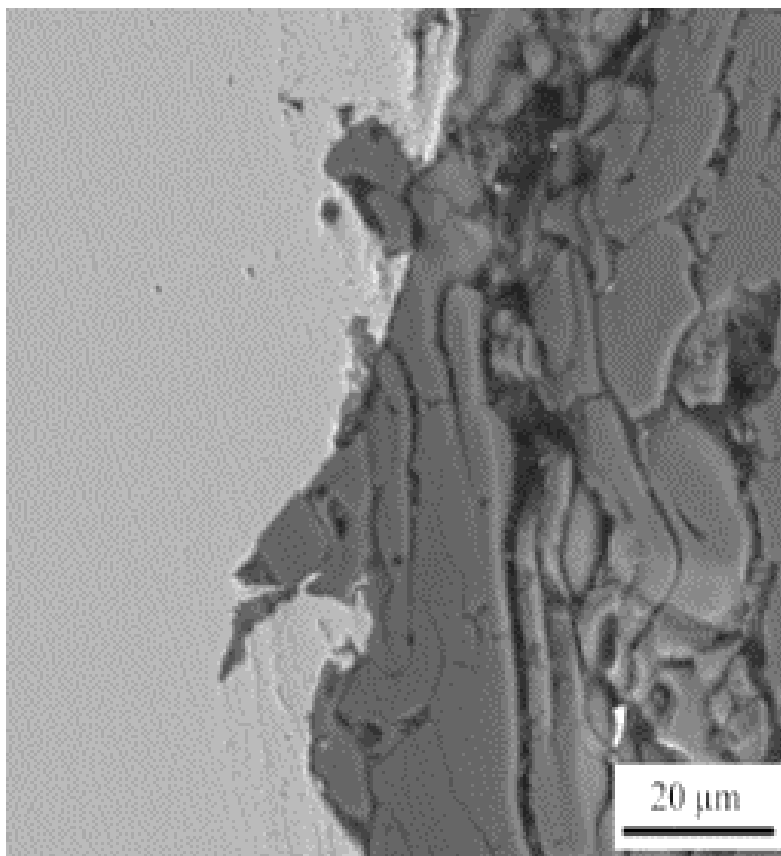


Рис. 6. Изображение макроструктуры плазменнонапылённого слоя чистого оксида алюминия, РЭМ

Из рис. 6 видно, что напыляемые частицы корунда в момент соприкосновения со стальной подложкой были полностью расплавленными. Об этом свидетельствует расплюснутая форма зёрен оксида алюминия в напылённом слое, имеющая вид растёкшихся капель. Изображения напылённых слоёв покрытий, полученных при использовании более крупных фракций (частиц) корунда, мало отличались от приведённого на рис. 6.

Методом количественного рентгенофазового анализа в настоящей работе исследовали влияние толщины плазменнонапылённого покрытия и температуры напыляемой поверхности (подложки) на фазовый состав материала покрытия. Исходным материалом для напыления являлся порошок корунда марки 25А со средним размером частиц 32 мкм. Подложкой для напыления являлась массивная стальная плита, всегда перед началом напыления находящаяся при комнатной температуре. Режимы напыления оставались неизменными и соответствовали вышеуказанным значениям. Результаты приведены в табл. 4

Таблица 4

Влияние толщины плазменнонапылённого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия на его фазовый состав

№ п/п	Толщина покрытия, мм	Фазовый состав материала покрытия, % масс.		
		α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0,15	13,6±0,2	58,7±0,4	27,7±0,3
2	0,3	11,4±0,2	58,6±0,3	28,4±0,3
3	0,5	10,4±0,2	55,6±0,4	34,0±0,4

Из табл. 4 видно, что толщина плазменнонапылённого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия влияет на фазовый состав материала этого покрытия. Увеличение толщины покрытия приводит к уменьшению в нём содержания α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание модификации δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при этом наоборот увеличивается.

Для установления зависимости фазового состава покрытия от температуры напыляемой поверхности (подложки) перед началом напыления подложку нагревали до различных температур. Толщина покрытия во всех случаях была одинаковой и составляла 1,5 мм. Результаты исследования приведены в табл. 5.

Таблица 5

Влияние температуры подложки на фазовый состав Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия

№ п/п	Температура подложки, °С	Фазовый состав материала покрытия, % масс.		
		α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	20	9,8±0,2	58,9±0,3	31,3±0,3
2	350	12,8±0,1	62,3±0,3	24,9±0,3
3	1200	37,1±0,1	10,4±0,4	52,4±0,2

Как видно из табл. 5, температура подложки оказывает значительное влияние на фазовый состав напыляемого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия. Чем выше температура подложки, тем больше материал покрытия содержит α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Количество δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при этом также возрастает, а количество γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наоборот уменьшается.

## 2.2. Адгезионная прочность плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия

Известно, что α-модификация оксида алюминия (корунд) является химически инертной фазой и не обладает высокой адгезионной прочностью сцепления с напыляемой подложкой. Напылённый слой покрытия удерживается на подложке исключительно за счёт сил механического взаимодействия с предварительно подготовленной поверхностью подложки. Подготовка эта заключается в абразивной обработке поверхности подложки или в обработке этой поверхности другими методами наведения достаточной шероховатости, например лазерным скрабированием.

Одним из методов увеличения прочности сцепления покрытия с подложкой является нанесение на поверхность подложки специального подслоя из терморезирующих материалов на никелевой или кобальтовой основе. Это позволяет существенно повысить адгезионную прочность, но в значительной степени усложняет и удорожает процесс получения износостойких покрытий из оксида алюминия [20, 21].

Для повышения прочности сцепления оксида алюминия с подложкой необходимо повысить его химическую активность по отношению к мате-

риалу подложки. Желательно, чтобы материалы подложки и покрытия при соприкосновении были способны взаимно проникать друг в друга и образовывать либо твёрдые растворы, либо химические соединения. Как было показано выше, наиболее химически активной модификацией оксида алюминия является  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эта структурная модификация содержит в своём составе воду. При нагревании вода диссоциирует с образованием атомов кислорода и водорода, которые и обуславливают высокую химическую активность этой фазы. Если материалом подложки является сталь или другие сплавы на основе железа, то в присутствии влаги на её поверхности образуется тонкий слой оксидов железа. При соприкосновении с  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  оксиды могут образовывать новые химические соединения когерентно связанные с материалом подложки. В результате адгезионная прочность сцепления  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытия с подложкой должна существенно возрасти. Этому должна способствовать вода, которую подают на напыляемую поверхность подложки для её охлаждения. По данным [11-13] вода стабилизирует  $\gamma$ -модификацию  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , способствует её образованию при плазменном напылении. В присутствии большого количества воды образование химического соединения между  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и оксидом железа облегчается и происходит более интенсивно.

Для подтверждения вышесказанного были изготовлены образцы плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия при разных способах охлаждения напыляемой поверхности: без охлаждения, при охлаждении воздухом, при охлаждении водой. Воздух и воду подавали непосредственно в зону напыления. Напыляемые образцы имели форму пластины толщиной 15 мм. Материалом пластины была сталь, с содержанием углерода до 0,1 % по массе. Режимы напыления во всех случаях были одинаковыми (приведены выше). Перед напылением поверхность подложки нагревали до  $350^\circ\text{C}$ . На полученных образцах измеряли фазовый состав материала покрытия и адгезионную прочность сцепления покрытия с подложкой. В табл. 6 приведены результаты измерения прочности сцепления плазменнонапылённого покрытия из чистого оксида алюминия при различных способах охлаждения стальной подложки во время напыления. Здесь же приведены данные о фазовом составе материала полученных покрытий сразу после завершения процесса плазменного напыления.

Таблица 6

Влияние способов охлаждения подложки на фазовый состав и прочность сцепления плазменнонапылённого покрытия из чистого оксида алюминия

Вариант напыления	Фазовый состав покрытия, % об.			Прочность сцепления напылён- ного покрытия с подложкой, $\sigma$ , МПа	Способ охлаждения подложки
	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	9,8±0,2	58,9±0,3	31,3±0,3	27,35	Без охла- ждения
2	12,8±0,1	62,3±0,3	24,9±0,3	31,05	Охлаждение воздухом
3	2,1±0,1	93,4±0,4	4,5±0,2	63,12	Охлаждение водой

Из табл. 6 видно, что подача воды в зону напыления приводит к тому, что большая часть исходного  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> переходит в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом прочность сцепления напылённого покрытия со стальной подложкой возрастает более чем в 2 раза по сравнению с вариантом, когда напыление производится без охлаждения подложки.

Измерения адгезионной прочности сцепления проводили по штифтовой методике, описанной в [7, 19]. Этот метод оценки адгезионной прочности сцепления покрытия с напыляемой подложкой в технической литературе также часто называют «методом отрыва». Схема метода приведена на рис. 7.

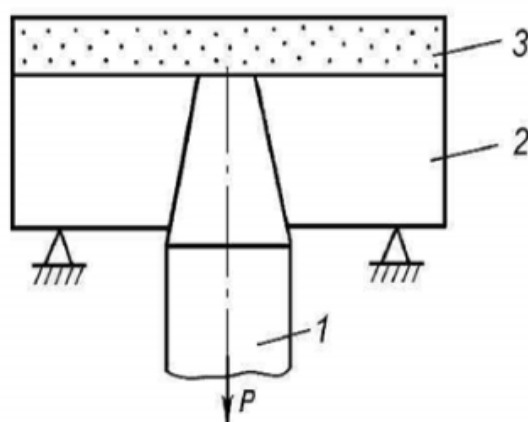


Рис. 7. Схема испытания на адгезионную прочность сцепления покрытия с напыляемой поверхностью по штифтовой методике: 1 – штифт; 2 – шайба; 3 – керамическое покрытие

При помощи разрывной машины марки «WDW-100E» (фирма «Time Group Inc.», Китай) конусный образец 1, припылённый к стальной поверхности 2, отрывали от этой поверхности. При этом фиксировали усилие отрыва. Значение адгезионной прочности сцепления определяли через отношение усилия отрыва (нагрузки) к площади отрыва разрушенного покрытия. Для каждого варианта напыления из табл.6 эксперимент повторяли 3 раза. Результаты определяли как среднее арифметическое значение. На рис. 8 приведена фотография торцевой поверхности штифта после его отрыва от покрытия, полученного по вариантам (1), (2) и по варианту (3).

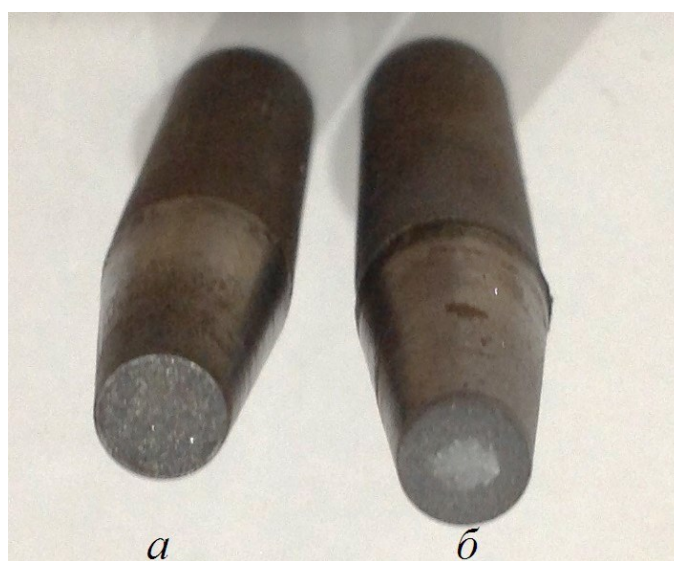


Рис. 8. Внешний вид торцевой поверхности штифта после его отрыва от покрытия, полученного по вариантам 1 и 2 (а) и по варианту 3 (б)

Видно, что на торцевой поверхности штифта, контактирующего с материалом покрытия, полученном по варианту (3), имеются следы взаимодействия материала покрытия с материалом штифта. На поверхности штифтов, контактирующих с материалом покрытий, полученных по вариантам (1) и (2), следов такого взаимодействия не обнаружено.

Границы раздела Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия и напыляемой поверхности (подложки) исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) при помощи установки «Tescan Vega 3 SBN» (Чешская Республика) с приставкой Oxford (США). Исследования показали, что у образцов, полученных по вариантам 1 и 2, признаки химического взаимодействия материала покрытия с материалом напыляемой поверхности (подложки) отсутствовали. У

образца, полученного по варианту 3, на границе между плазменнонапылённым покрытием и подложкой методом EDS обнаружено наличие переходного слоя, что свидетельствует о том, что между материалом покрытия и материалом подложки имело место диффузионное взаимодействие. Результаты приведены на рис. 9.

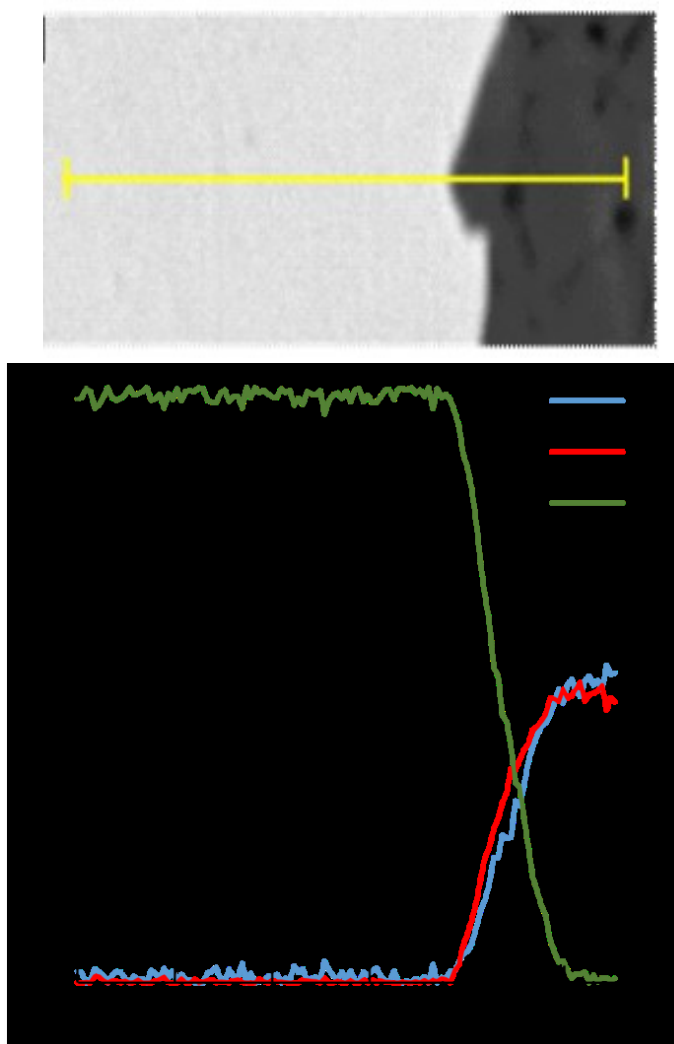


Рис. 9. Результаты EDS-анализа границы раздела Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия с материалом напыляемой поверхности

Из рис. 9 видно, что ширина переходного слоя составляет 5-7 мкм. По-видимому, водосодержащая модификация  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе плазменного напыления по варианту 3 взаимодействует с образующимися на поверхности стальной подложки оксидами железа с образованием шпинели типа Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>xFeO. Располагаясь на границе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия и напыляемой стальной поверхности (подложки) эти шпинели могут быть причиной повышенной адгезионной прочности покрытия, получаемому по варианту 3.



Процессы при плазменном напылении протекают с высокой скоростью и время, отпущенное на образование шпинели, очень мало. Поэтому слой шпинели является весьма тонким, что создаёт трудности его обнаружения металлографическими методами.

Технологию нанесения плазменнонапылённых покрытий по варианту 3 (см. табл. 3) использовали для формирования подслоя из  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на который наносили  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытие уже без подачи воды в зону напыления. При толщине подслоя примерно 100 мкм полученное покрытие имело толщину  $\sim 400$  мкм и твёрдость  $\text{HV}=821$  кгс/мм<sup>2</sup>. Материал подслоя и материал покрытия в зоне контакта представляли собой единое целое.

### 2.3. Пористость плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия

Плазменнонапылённые покрытия из чистого оксида алюминия являются пористыми. На рис. 10 приведено изображение внешнего вида и конфигурации пор в таком покрытии. Изображение получено методом растровой электронной микроскопии (EDS) с поверхности специально подготовленного металлографического шлифа. Здесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытие нанесено на стальную подложку.

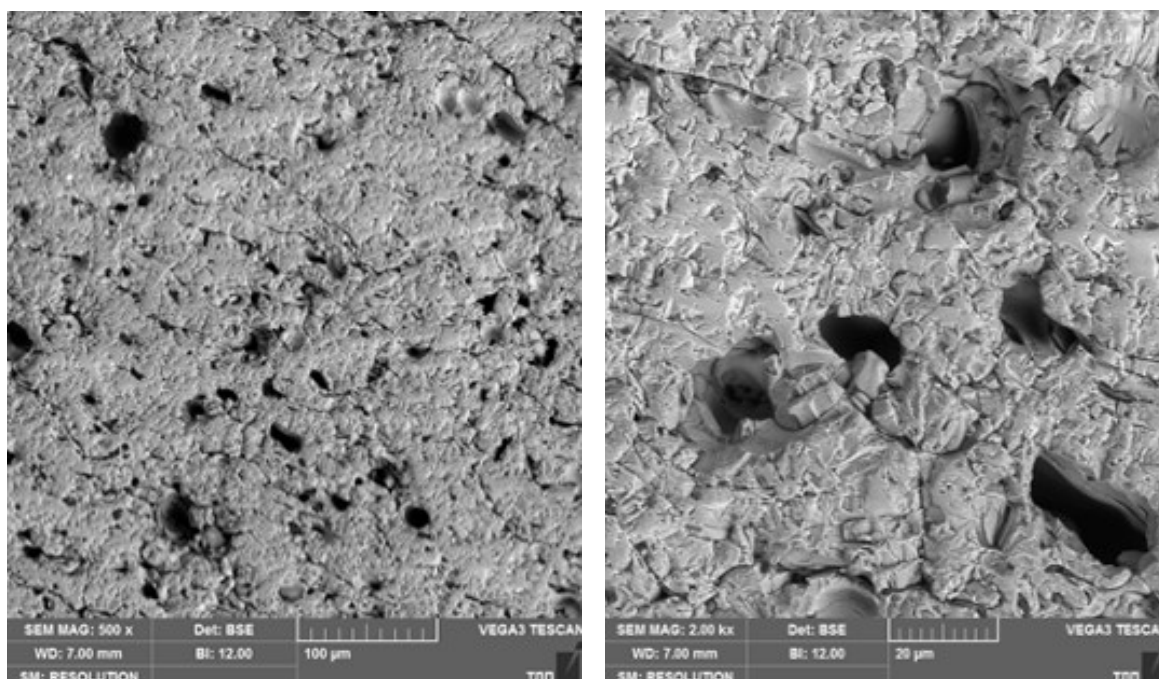


Рис. 10. Пористость в плазменнонапылённом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытии, нанесённом на стальную подложку

Пористость неравномерно распределяется по толщине  $Al_2O_3$ -покрытия. Вблизи подложки пористость имеет наименьшее значение. По мере увеличения толщины покрытия пористость монотонно возрастает. Наибольшую пористость имеют крайние верхние слои покрытия.

Результаты работ [22-25] показывают, что пористость  $Al_2O_3$ -покрытия зависит от толщины покрытия. Чем толще покрытие, тем выше его пористость. График изменения пористости при увеличении толщины  $Al_2O_3$ -покрытия приведён на рис. 11. Данные взяты из работы [22].  $Al_2O_3$ -покрытие наносили на стальную подложку. Дистанция напыления составляла 110 мм при величине тока электрической дуги плазмотрона 660А.

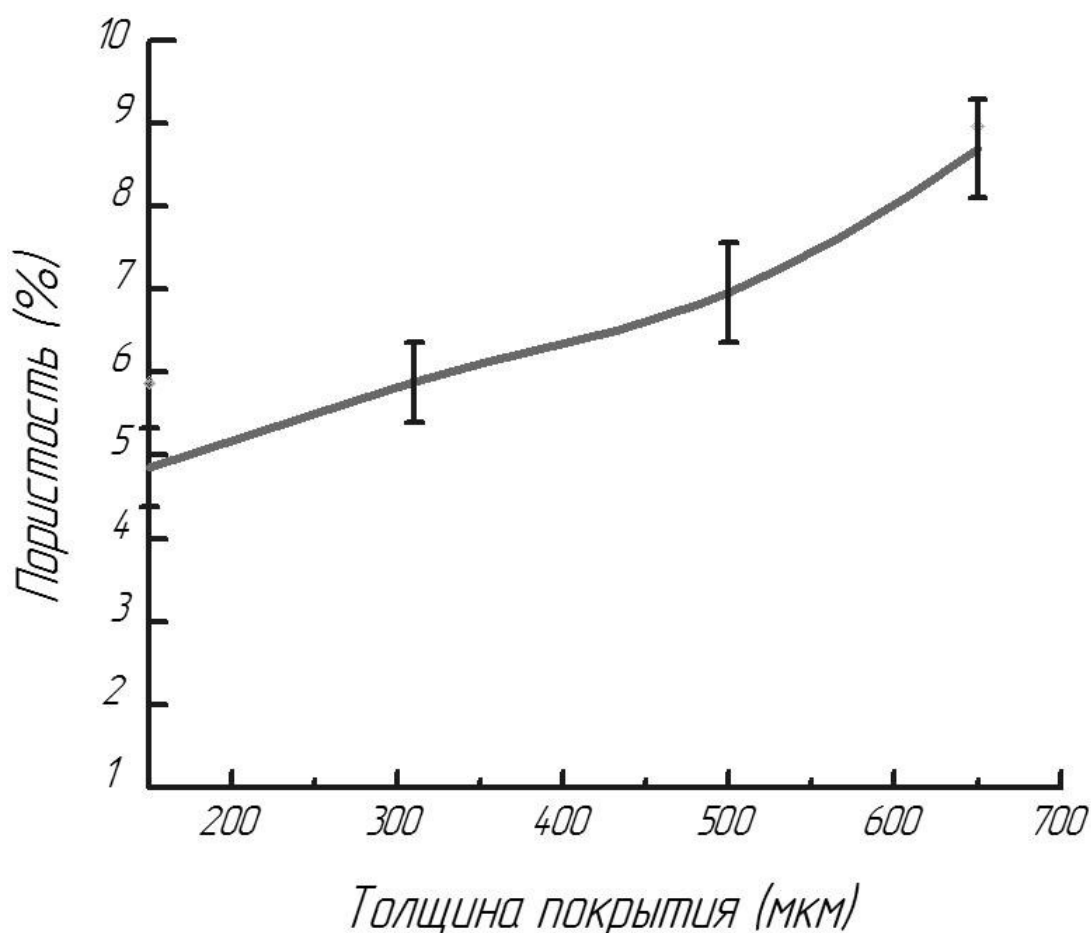


Рис. 11. Изменение пористости в зависимости от толщины  $Al_2O_3$ -покрытия [22]

В работах [24, 25] показано также, что пористость  $Al_2O_3$ -покрытий зависит от шероховатости поверхности подложки и от её температуры. Повышение шероховатости поверхности подложки приводит к увеличению пористости плазменнонапылённых  $Al_2O_3$ -покрытий. Повышение

температуры подложки наоборот приводит к снижению пористости этих покрытий. Графики зависимости пористости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий от шероховатости поверхности подложки и от её температуры приведены на рис. 12.

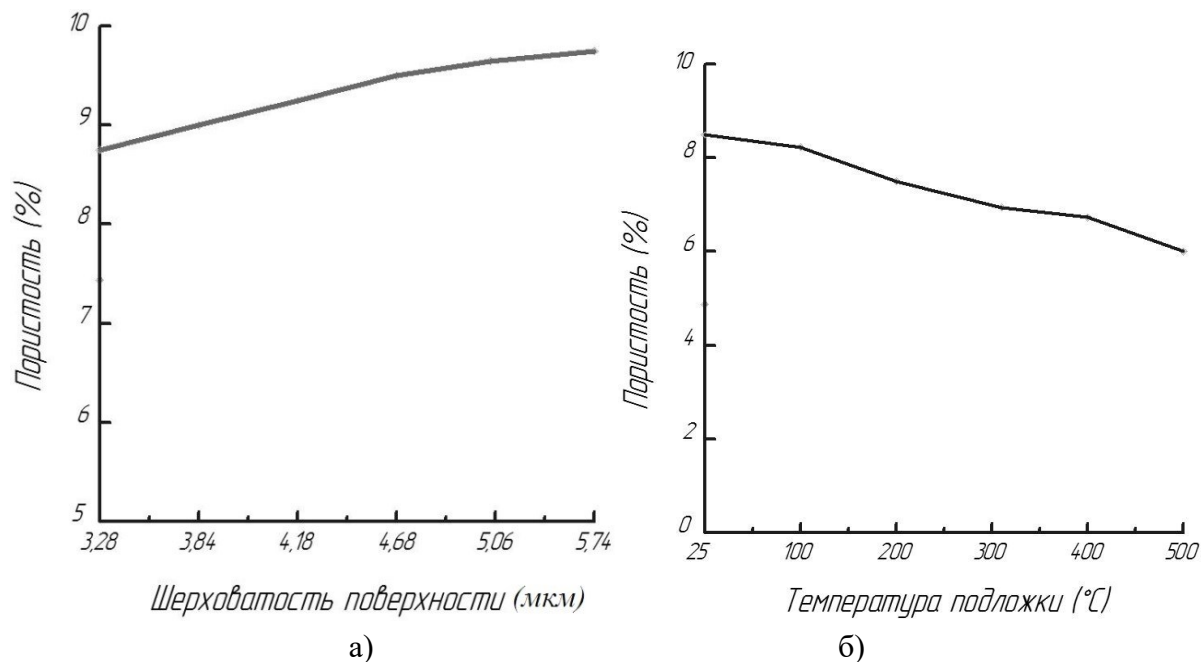


Рис. 12. Графики зависимости пористости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий

от шероховатости поверхности подложки (а) и от температуры подложки (б) [24, 25]

Помимо вышеуказанных обстоятельств пористость плазменнонапылённых Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий зависит от дистанции напыления т.е. от расстояния между плазмотроном и напыляемой поверхностью подложки. В работе [24] приведён график такой зависимости. В настоящей работе этот график представлен на рис. 13.

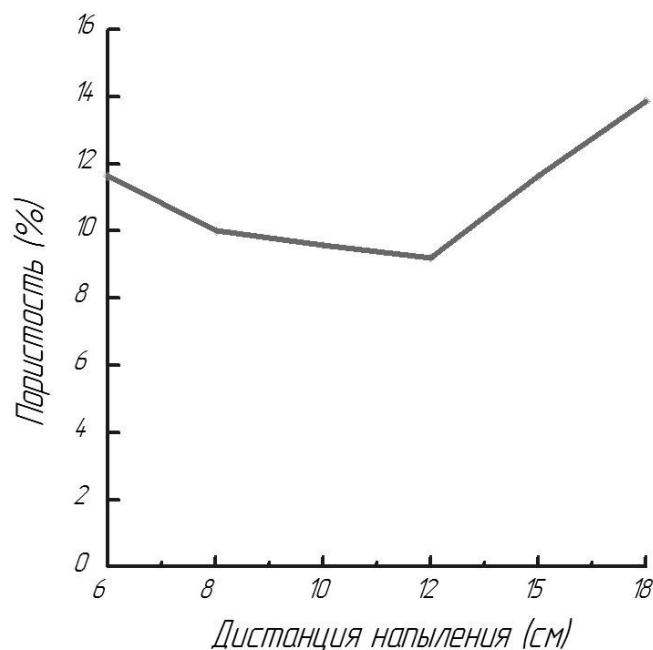


Рис. 13. График зависимости пористости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий от дистанции напыления [24]

Как видно из рис. 13, наименьшее значение пористости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий достигается тогда, когда дистанция напыления (расстояние между плазмотроном и напыляемой поверхностью) составляет 120 мм.

Из вышесказанного следует, что для получения минимальной пористости плазменнонапылённых Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий необходимо, чтобы расстояние между плазмотроном и напыляемой поверхностью составляло 120 мм, шероховатость напыляемой поверхности подложки была минимальной, температура подложки была по возможности более высокой (до 500 °С), а толщина покрытия должна быть как можно более малой.

#### 2.4. Твёрдость плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия

Твёрдость покрытий из оксида алюминия, нанесённых методом плазменного напыления, зависит от фазового состава самого покрытия. Покрытия, полностью состоящие из α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунда), будут иметь твёрдость корунда, которая по шкале Мооса составляет 9 условных единиц [11, 35]. Покрытия, фазовый состав которых соответствует γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, будут иметь твёрдость этой модификации оксида алюминия, которая по шкале Мооса составляет примерно 3 условных единицы. Покрытия, фазовый состав которых представляет собой комбинацию из различных фазовых мо-

дификаций оксида алюминия, будет иметь промежуточные значения твёрдости. Чем большая часть материала покрытия будет приходиться на  $\alpha$ -модификацию оксида алюминия (корунд), тем выше будет твёрдость этого покрытия.

Ниже приведены результаты измерений твердости плазменнонапыленных  $Al_2O_3$ -покрытий в зависимости от режимов напыления, от состояния напыляемой поверхности и от толщины покрытия, полученными другими исследователями. По данным работы [26] твёрдость плазменнонапылённых  $Al_2O_3$ -покрытий сильно зависит от электрического напряжения и электрического тока работающего плазмотрона. На рис. 14 (а) и (б) приведены графики, иллюстрирующие эти зависимости.

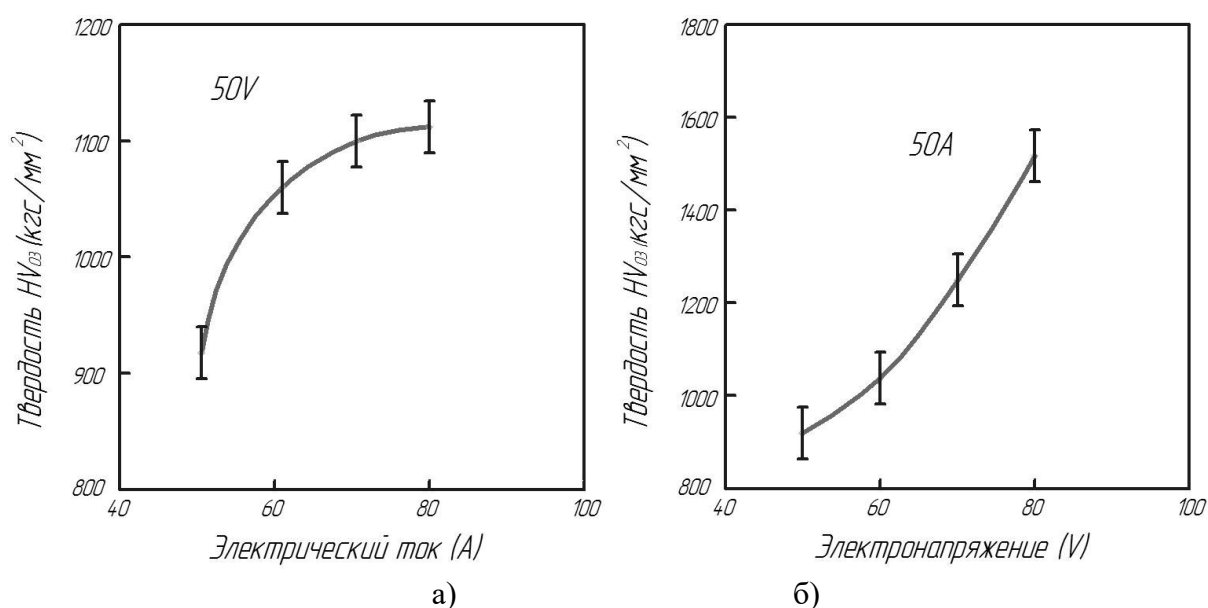


Рис. 14. Зависимость твёрдости плазменнонапылённых  $Al_2O_3$  – покрытий от величины тока (а) и от напряжения (б) дуги плазмотрона [26].

Из графиков видно, что и увеличение тока дуги плазмотрона, и увеличение электрического напряжения приводят к увеличению твёрдости плазменнонапылённых  $Al_2O_3$ -покрытий. При этом было отмечено также одновременное увеличение плотности покрытия (снижения его пористости).

В работах [22-26] было показано, что увеличение твёрдости плазменнонапылённых  $Al_2O_3$ -покрытий при прочих равных условиях происходит при уменьшении шероховатости поверхности напыляемой подложки (рис. 15), при увеличении температуры подложки (рис. 16), при уменьшении толщины напыляемого покрытия (рис. 17). В работе [24] установлено,

что твёрдость плазменнонапылённых  $Al_2O_3$ -покрытий монотонно возрастает при увеличении дистанции напыления вплоть до 120 мм. Дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к постепенному снижению твёрдости этих покрытий.

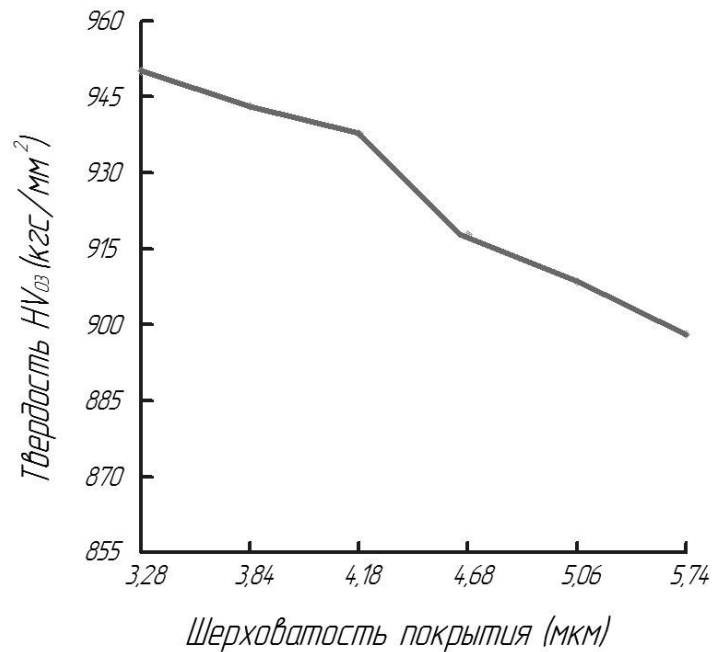


Рис. 15. График зависимости твёрдости плазменнонапылённого  $Al_2O_3$ -покрытия от степени шероховатости напыляемой поверхности (подложки) [25]

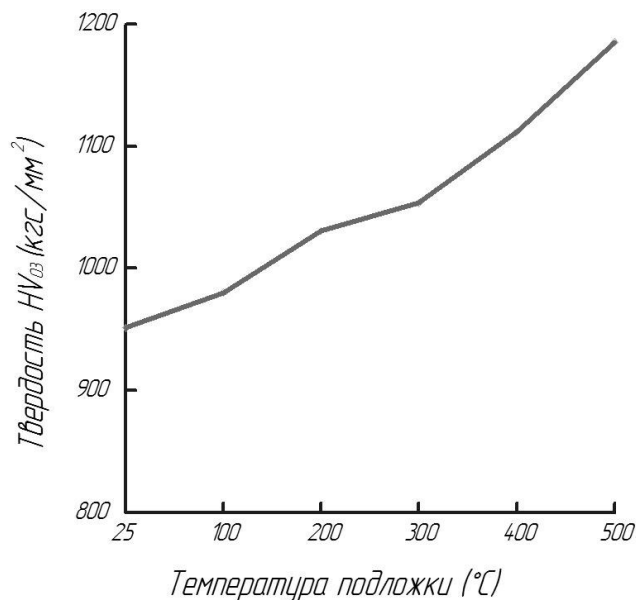


Рис. 16. График зависимости твёрдости плазменнонапылённого  $Al_2O_3$ -покрытия от температуры напыляемой поверхности (подложки) [25]

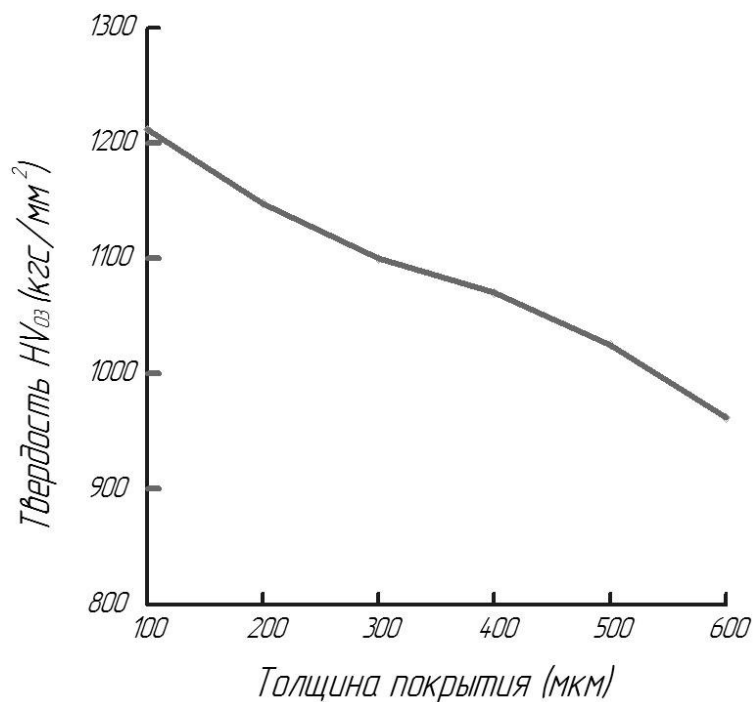


Рис. 17. График зависимости твердости плазменнонапыленного  $Al_2O_3$ -покрытия от толщины самого покрытия [25]

Результаты вышеприведенных исследований показывают, что твердость и пористость плазменнонапыленных  $Al_2O_3$ -покрытий связаны обратно пропорциональной зависимостью. Все факторы, приводящие к увеличению пористости покрытий, одновременно приводят к уменьшению твердости этих покрытий.

Очевидно, что измеренные в работах [25, 26] значения твердости нельзя считать истинными значениями твердости оцениваемого материала, так как на показания прибора оказывает влияние пористость измеряемого объекта. В то же время справедливым является тот факт, что увеличение пористости при прочих равных условиях будет приводить к завышенным показаниям прибора, измеряющего твердость при заданной нагрузке. Последнее объясняется тем, что при увеличении пористости прикладываемое давление просто разрушает (а не продавливает) стенки данного пористого материала вследствие возникающих тангенциальных усилий. Поэтому графики, приведенные на рис. 14 и 17, характеризуют изменение сопротивления материала тангенциальным нагрузкам при увеличении его пористости, а полученные при этом приборные значения твердости правильнее было бы назвать кажущимися (а не реальными, истинными) значениями изменения твердости. Истинные значения твердости материала плазменнонапыленного покрытия из чистого оксида алюминия зависят

только от фазового состава покрытия, от количества в нём корунда. Чем больше корунда в покрытии, тем выше истинное значение твёрдости этого покрытия.

В технической литературе отсутствуют данные о систематических исследованиях твёрдости в плазменнонапылённых образцах из чистого оксида алюминия в зависимости от фазового состава материала этих образцов. В настоящей работе была предпринята попытка проведения таких исследований. Для этого были изготовлены специальные образцы размерами 30x30x3 мм, напылённые на стальную подложку. Измерения твёрдости проводили по методу Виккерса с использованием универсального твердомера «NEMESIS 9001» фирмы INNOVATEST (Нидерланды). Все измерения проводились при нагрузке 30 кг (HV<sub>30</sub>). Результаты измерений и фазовый состав образцов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Значения твёрдости плазменнонапылённых образцов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий, имеющих различный набор фазовых модификаций оксида алюминия

Вариант напыления	Фазовый состав, % масс.				Значение твёрдости, (HV <sub>30</sub> )
	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	9,6±0,2	55,8±0,4	35,6±0,4	0	294,85
2	12,5±0,1	61,8±0,3	25,7±0,3	0	332,85
3	27	18	55	0	262,27
4	93,5	0	0	6,5	282,93

Как видно, наибольшее значение твёрдости имело покрытие, содержащее 12,5 % фазы α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При дальнейшем увеличении α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в материале покрытия значение твердости становилось меньше. По-видимому, здесь также сказывалось влияние пористости материала покрытия. Очевидно, что методы измерения твердости по Виккерсу (равно как по Бригеллю и по Роквеллу) непригодны для оценки твердости пористых покрытий и изделий, каковыми являются Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия и изделия, полученные плазменным напылением.



Повышения твёрдости плазменнонапылённых покрытий можно добиться лазерной обработкой поверхностных слоёв этих покрытий. Такая обработка способствует переходу всех промежуточных фазовых модификаций оксида алюминия в корунд. Причём увеличение глубины проплавления поверхностного слоя покрытия лазером приводит к увеличению толщины слоя корунда на поверхности покрытия [16, 22].

Практика показала, что для получения твёрдых  $Al_2O_3$ -покрытий с высокой адгезионной прочностью сцепления с напыляемой поверхностью (подложкой) требуется, чтобы начальная стадия процесса плазменного напыления протекала с активной подачей воды в зону напыления, а далее, после достижения толщины напылённого слоя примерно 100 мкм, проводилась без какого-либо охлаждения напыляемой поверхности.

## **2.5. Износостойкость плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия**

Плазменнонапылённые покрытия из чистого оксида алюминия обладают большей износостойкостью, чем любые металлические покрытия. В то же время среди керамических покрытий они занимают промежуточное положение, уступая боридным, нитридным и многим карбидным покрытиям, износостойкость которых выше, чем у покрытий из оксида алюминия [7, 33, 38]. Значения износостойкости плазменнонапылённых покрытий из оксида алюминия сильно зависят от твёрдости этих покрытий, которая в свою очередь зависит от фазового состава покрытия. Чем больше в составе покрытия будет находиться корунда, тем большую твёрдость и большую износостойкость будет иметь это покрытие.

На износостойкость плазменнонапылённых  $Al_2O_3$ -покрытий сильное влияние оказывает пористость. Чем выше пористость материала покрытия, тем меньше его износостойкость. Поэтому все мероприятия, способствующие увеличению объёмного содержания корунда в поверхностных слоях покрытия и приводящие к снижению пористости покрытия, будут приводить к увеличению его износостойкости.

В настоящее время для повышения износостойкости деталей машин и механизмов широко применяют металлические покрытия. Хорошо известны металлические покрытия из сплавов на основе никеля и хрома. Применение этих покрытий позволяет кратно повышать износостойкость изделий, работающих в контакте с другими поверхностями. Однако при-

менение взамен этих покрытий плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия позволяет ещё более чем в 2 раза увеличить износостойкость работающей детали.

В табл. 8 приведены сравнительные данные по износостойкости деталей с металлическими покрытиями на основе никеля и с покрытием из оксида алюминия.

Таблица 8

Сравнительные данные износостойкости металлических никель-хромовых покрытий и плазменнонапылённых покрытий из оксида алюминия

Тип покрытия	Диск без покрытия: Cr 13,9 %, Mn 0,38 %, Ni 0,2 %, V 0,1 %, Fe-остальное	Диск с металлическим покрытием: Ni 83,8 %, Cr 8,8 %, Fe 3,5 %, Zn 3,2 %, Ti 0,36 %, Mo 0,1 %, Mn 0,1 %	Диск с металлическим покрытием: Ni 78 %, Cr 15,6 %, Fe-5,9 %, Ti 0,17 %, Mo 0,1 %, Zn 0,06 %	Диск с керамическим Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -покрытием: α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -22,0 %, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 21,0 %, δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -57,0 %
Потеря массы на диске, гр	0,0104	0,0017	0,0090	0,0013
Потеря массы на шаре, гр.	0,0015	0,0018	0,0026	0,0045
Коэффициент трения	0,74	0,66	0,63	0,495

Испытания на износостойкость, результаты которых приведены в табл.8, проводили по стандартной методике при помощи установки «Tri-bometer» фирмы CSM Instruments (Швейцария). Деталь для испытаний представляла собой диск без покрытия или с покрытием. Химический состав материала исследуемой детали (диска) соответствовал химическому составу материала контртела (шара). Составы покрытий приведены в табл. 8. Усилие нагрузки составляло 5 Н, путь трения-износа – 1500 м.

Результаты табл. 8 хорошо подтверждают эффективность применения керамических плазменнонапылённых Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий.

Плазменнонапылённые покрытия из чистого оксида алюминия с высоким содержанием корунда в составе покрытия хорошо работают в контакте с поверхностями, имеющими сопоставимые значения твёрдости с твёрдостью самого покрытия (поверхности лопастей смесителей, поверхности натяжных барабанов, катушек для перемотки проволоки, стальных тросов, металлических шин, сопла установок для абразивной или гидроабразивной обработки, детали запорной арматуры для газопроводов и т.п.).

## **2.6. Коррозионная стойкость плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия**

Коррозионная стойкость плазменнонапылённых покрытий из чистого оксида алюминия зависит от их фазового состава. Чем большую часть в материале покрытия составляет  $\alpha$ -модификация оксида алюминия (корунд), тем выше коррозионная стойкость этого покрытия. Особенно важно, чтобы поверхностный слой покрытия содержал как можно больше корунда. Этого можно добиться лазерной обработкой поверхности покрытия. Такая обработка практически весь оксид алюминия поверхностного слоя покрытия переводит в корунд [17, 18, 22].

Другим важным фактором, влияющим на коррозионную стойкость плазменнонапылённых покрытий из оксида алюминия, является пористость этих покрытий. Чем выше пористость покрытия, тем ниже его коррозионная стойкость. Эффективным способом устранения поверхностной пористости плазменнонапылённых покрытий из оксида алюминия является лазерная обработка поверхности покрытия или обработка поверхности покрытия веществами, способными закрывать (закупоривать) поры [27, 28].

Плотное (беспористое) покрытие с высоким содержанием корунда в поверхностном слое обладает высокой химической устойчивостью к воздействию воды и водяного пара, щелочей, перекисей, карбонатов, а также к воздействию соляной кислоты. При температуре до 1000 °С такое покрытие устойчиво к воздействию серы, фосфора, мышьяка и их соединений, до 1800 °С – к воздействию углерода, окиси углерода, углеводородов, водорода, до 1100С – к воздействию расплавленного свинца, висмута и их сплавов. Облучение дозой  $2 \cdot 10^{20}$  нейтрон/см<sup>2</sup>·сек не приводит к разрушению покрытия, изменению его теплопроводности и механических характеристик [11, 12]. На рис. 18, взятом из работы [27], приведена диаграмма, иллюстрирующая эффективность вышесказанного.

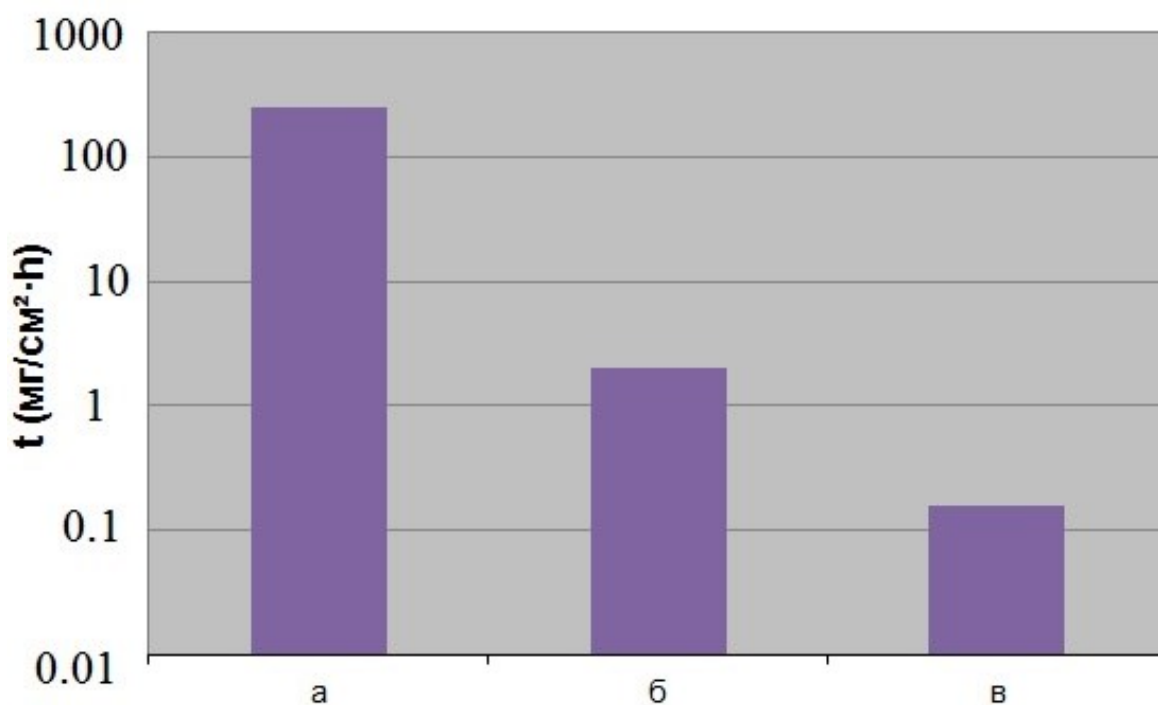


Рис. 18. Темп (скорость) коррозии в 5 %-ном растворе HCl стали Q235 без плазменнонапылённого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия (а), с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытием с незакрытыми порами (б), с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытием с закрытыми порами (в) [27]

## 2.7. Создание композиционных покрытий на базе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Пористость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий создаёт условия для модернизации этих покрытий путём их пропитки различными веществами. Капиллярный эффект, имеющий место при соприкосновении пористых Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий с жидкостями, способствует проникновению этих жидкостей вглубь покрытия. Этот процесс сильно облегчается, если жидкость имеет малую вязкость и хорошо смачивает материал покрытия. Если жидкость, проникающая в поры покрытия, способна по истечению некоторого времени или при изменении температуры затвердевать или полимеризоваться, то покрытие приобретает новые физические, технологические и эксплуатационные свойства. Пропитывая Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия смолами, полимерами, гидрофобными жидкостями, металлами можно придать покрытию дополнительные антикоррозионные, антифрикционные, диэлектрические, механические, каталитические, геттерные, радиопоглощающие, магнитные и другие специальные физические свойства. В настоящее время такие покрытия находят всё более широкое применение в самых различных областях техники, медицины, металлургии, нефтехимии, объектах ядерной энергетики и в других отраслях.

### Глава 3. ПЛАЗМЕННОНАПЫЛЁННЫЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ ЧИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Использование метода плазменного напыления для изготовления изделий из чистого оксида алюминия позволяет получать эти изделия без применения каких-либо связующих веществ. Поэтому использование таких изделий в качестве контейнеров или рабочих ёмкостей для металлических расплавов и различных функциональных жидкостей не приводит к загрязнению этих расплавов и жидкостей посторонними примесями, способными повлиять на их физические и эксплуатационные характеристики. Кроме того, плазменнонапылённые изделия из чистых оксидов алюминия обладают высокой огнеупорностью, точностью размеров, стойкостью ко многим агрессивным средам, неплохо противостоят радиации. Благодаря этим качествам плазменнонапылённые изделия из чистого оксида алюминия находят всё более широкое применения в самых широких областях науки, техники, промышленности, медицины, биологии.

Изделия из чистого оксида алюминия, изготовленные методом плазменного напыления в большинстве случаев представляют собой тела вращения. Внешний вид таких изделий приведён на рис. 19.



Рис. 19. Изделия из чистого оксида алюминия, изготовленные методом плазменного напыления

### 3.1. Технология изготовления плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия

Технология изготовления изделий отличается от технологии нанесения покрытий из чистого оксида алюминия. Отличия заключаются главным образом в том, что напыление изделий производится на специально подготовленную вращающуюся оправку, имеющую форму будущего изделия. Материалом оправки в большинстве случаев является среднеуглеродистая сталь с содержанием углерода 0,45 % по массе, но в некоторых случаях оправка может быть выполнена и из других материалов (графит, стекло, твёрдые водорастворимые вещества). Внешний вид стальной оправки для изготовления огнеупорных контейнеров для выращивания металлических монокристаллов приведён на рис. 20.

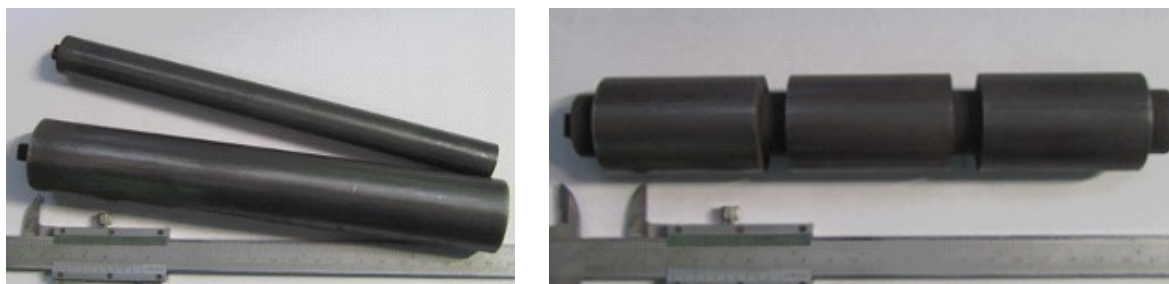


Рис. 20. Внешний вид стальных оправок для изготовления изделий методом плазменного напыления

Перед началом процесса напыления все оправки подвергают закалке до достижения твёрдости не менее 45-50 HRC и шлифовке. Затем оправку нагревают до температуры 300-500 °С и на поверхность оправки наносят слой водорастворимого вещества. До начала процесса напыления водорастворимое вещество должно полностью затвердеть (закристаллизоваться) на поверхности оправки.

Перед началом напыления температуру поверхности оправки доводят до требуемых значений. Режимы напыления для каждого конкретного вида изделия подбираются экспериментально. После завершения процесса напыления оправка вместе с напылённым на неё слоем оксида алюминия помещается в проточную воду. После полного растворения нанесённого на оправку слоя водорастворимого вещества изделие снимают с оправки. Сырое напылённое изделие проходит стадию естественной сушки на воздухе, после чего подвергается термической обработке.

Термическая обработка плазменнонапылённых изделий проводится в печах сопротивления на воздухе. Режимы термической обработки зависят от целевых установок изготовителя изделия. Температура термической обработки и скорость её изменения регулируются автоматически по предварительно заданной программе.

В настоящей работе для изготовления плазменнонапылённых огнеупорных керамических изделий использовали установку УПН-350 (Россия). Режимы плазменного напыления были следующими: величина тока дуги плазмотрона составляла 125-130 А, напряжение – 200 - 210 В, давление плазмообразующего газа (воздуха) – 0,5 МПа, дистанция напыления – 200 мм, производительность напыления (расход порошка  $Al_2O_3$ ) – 5-6 кг/час, скорость вращения оправки – 200 об/мин, скорость перемещения плазмотрона относительно напыляемой поверхности – 20 мм/с. В качестве материала для плазменного напыления использовали электрокорунд белый марки 25 А по ГОСТ Р 52381-2005 в виде порошка со средним размером зерна 32 мкм, такой же, который использовали при плазменном напылении покрытий. Примеси, входящие в состав электрокорунда, % масс.: Pb - 0,24; Cu - 0,15; Zn - 0,05; Fe - 0,3; Zr - 0,24. Материалом оправки была сталь с содержанием углерода 0,45 % по массе. Используемые в данной работе оправки имели вид цилиндров диаметром 9; 19; 21 мм и длину 200 мм. Поверхность оправки подвергали закалке до твёрдости 50 HRC, шлифовке, затем нагревали до 350 °С, после чего на поверхность оправки наносили слой водорастворимого вещества, в качестве которого использовали поваренную соль. Перед началом напыления поверхность оправки имела комнатную температуру. Плазмообразующим газом являлся сжатый воздух. Процесс плазменного напыления проводили без использования какого-либо охлаждения напыляемой поверхности. Средняя толщина стенки изделия составляла 1,5 мм. Все плазменнонапылённые изделия подвергали термической обработке в камерной печи сопротивления марки LH 30/13 фирмы «Nabertherm» (Германия). Температурно-временной режим термической обработки задавали и поддерживали при помощи специального программируемого устройства, входящего в комплектацию печи.

### 3.2. Влияние термической обработки на фазовый состав плазменнонапылённого изделия из чистого оксида алюминия

Сразу после завершения процесса плазменного напыления фазовый состав изделий из чистого оксида алюминия был следующим:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляла примерно 10 %,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – примерно 59 %,  $\delta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – примерно 31 % по массе. Далее изделия подвергали термической обработке по 4 вариантам режимов. Температура термической обработки изделий по варианту 1 составляла 800 °С (режим 1), по варианту 2 – 950 °С (режим 2), по варианту 3 – 1100 °С (режим 3), по варианту 4 – 1250С (режим 4). Выдержка при заданной температуре во всех случаях составляла 1 час. После каждого варианта термической обработки при помощи рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» фирмы Bruker AXS (Германия) определяли фазовый состав материала изделия. Измерения проводили в рентгеновском излучении CoK $\alpha$ . Результаты приведены в табл. 9.

Таблица 9

Результаты измерения фазового состава материала исследуемых плазменнонапылённых изделий после их термической обработки по одному из вышеуказанных вариантов (режимов)

Режим термической обработки		Без термической обработки	Режим 1 (1 ч при 800 °С)	Режим 2 (1 ч при 950 °С)	Режим 3 (1 ч при 1100 °С)	Режим 4 (1 ч при 1250 °С)
Фазовый состав, % мас.	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8	11,8	12,1	17	100
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,9	50,2	33,9	0	0
	$\delta$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,3	~38	~54	~83	0

Из табл. 9 видно, что термическая обработка приводит к изменению фазового состава материала плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия. Сразу после завершения процесса плазменного напыления фазовый состав материала изделий представляет собой набор модификаций оксида алюминия, основной объём в котором приходится на  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При последующих термических обработках изделий по режимам 1-4 содержание модификации  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> непрерывно уменьшается и, после обработки по режиму 3, количество её становится равным нулю. Содержание же модификации  $\delta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наоборот непрерывно увеличивается и, после обработки по режиму 3, достигает своего максимума (83 % об.). При этом содержание модификации  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменяется мало. Однако в интервале



температур 1100-1250 °С интенсивность нарастания модификации  $\alpha$ - $Al_2O_3$  резко возрастает и, после обработки по режиму 4, модификация  $\delta$ - $Al_2O_3$  полностью переходит в  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .

По данным [14] в плазменнонапылённых образцах из чистого оксида алюминия в интервале температур 800-1100 °С образуется модификация  $\varepsilon$ - $Al_2O_3$ , которая затем при 1100 °С превращается в  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (корунд). В настоящей работе этой фазовой модификации авторами обнаружено не было. Возможно это объясняется недостаточным объёмом информации об этой фазе для её однозначной идентификации. В то же время дополнительными исследованиями установлено, что при повышении температуры термической обработки в интервале 1100-1200 °С может существовать  $\theta$ -модификация  $Al_2O_3$ . Содержание этой фазы составляет 5-7 % мас. При дальнейшем увеличении температуры до 1250 °С  $\theta$ -модификация  $Al_2O_3$  превращается в  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . О возможности существования этой фазы в материале плазменнонапылённых изделий из  $Al_2O_3$  упоминалось в работах [11-13].

В настоящей работе при эксперименте задавали 6 режимов термической обработки изделий: нагрев до температуры 800 °С (режим 1), 900 °С (режим 2), 1000 °С (режим 3), 1100 °С (режим 4), 1200 °С (режим 5) и 1300 °С (режим 6) с последующей выдержкой при каждой температуре в течение 1 часа. Фазовый состав материала изделия определяли после завершения термической обработки по каждому из вышеуказанных режимов. Результаты в виде графиков приведены на рис. 21.

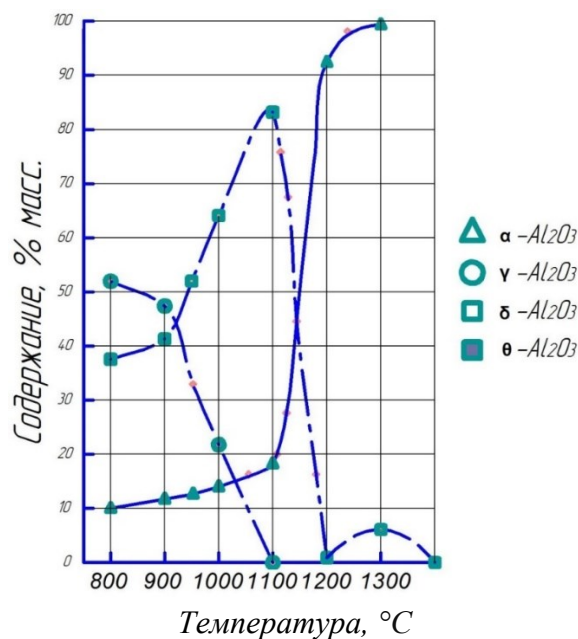


Рис. 21. Графики изменения фазового состава материала плазменнонапылённого изделия из чистого оксида алюминия в зависимости от температуры термической обработки

Следует отметить, что модификацию  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удастся обнаружить рентгенофазовым анализом в плазменнонапылённых изделиях не всегда.

### **3.3. Пористость плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия**

Плазменнонапылённые изделия, изготовленные из чистого оксида алюминия, являются пористыми. Наличие пористости придаёт материалу напылённых изделий новые качества, а самому изделию новые сферы применения. Так, например, пористые плазменнонапылённые изделия из оксида алюминия могут быть использованы в качестве жидкостных и газовых фильтров. Пористость оказывает влияние на физические свойства материала изделия. Изменение пористости материала изделия неизбежно приводит к изменению его теплопроводности и газопроницаемости, что также создаёт дополнительное количество практических приложений в технике, медицине, металлургии [5-7]. В настоящей работе была исследована возможность регулирования пористости в изделиях из чистого оксида алюминия, изготовленных методом плазменного напыления.

Исследования проводили на специально изготовленных образцах размерами 100x100x2 мм. Все образцы были вырезаны из одной и той же плазменнонапылённой пластины толщиной 2 мм. В качестве материала для напыления использовали электрокорунд белый марки 25 А в виде порошка со средним размером частиц 32 мкм. Режимы напыления во всех случаях были одинаковыми и соответствовали параметрам, приведённым выше. Плазмообразующим газом являлся сжатый воздух. Температура подложки составляла 20±1С. Исследуемые образцы подвергали термической обработке в камерной печи сопротивления марки ЛН 30/13 фирмы «Nabertherm» (Германия). Температура термической обработки составляла 800 °С (режим 1), 950 °С (режим 2), 1100 °С (режим 3) и 1250 °С (режим 4). Выдержка при заданной температуре во всех случаях составляла 1 час.

Фазовые составы материалов исследуемых образцов без термической обработки и после каждого режима термической обработки были приведены в табл. 7.

Измерение пористости исследуемых образцов после каждого режима термической обработки проводили методом рентгеновской компьютерной томографии при помощи установки «NANOMEX» (Германия) с последующей обработкой полученных данных в программе Volume Graphics VG Studio MAX 3.2. Измерение пористости проводили также на образцах не

подвергавшихся термической обработке т.е. находящихся в структурном состоянии характерном на момент сразу после завершения процесса напыления. На рис. 22 приведён рентгеновский томографический снимок материала плазменнонапылённого изделия. Выделенная с помощью программы пористость на этом снимке видна в виде мелких белых точек и фрагментов.

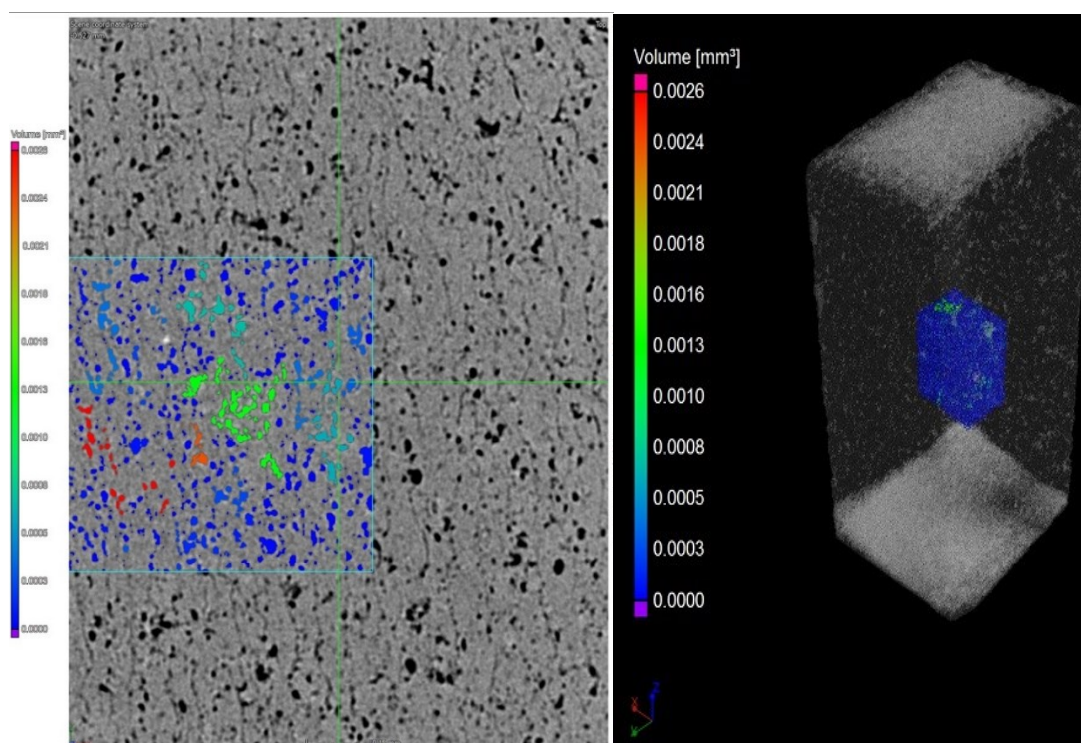


Рис. 22. Рентгеновское томографический снимок плазменнонапылённого изделия из чистого оксида алюминия: плоское изображение (а) и 3D изображение (б)

Исследование внешнего вида и конфигурации пор до и после термических обработок плазменнонапылённых изделий проводили методом растровой электронной микроскопии с использованием установки «Tescan Vega 3 SBN» (Чешская Республика) на металлографических шлифах и изломах этих изделий.

Результаты измерений пористости материала исследуемых плазменнонапылённых образцов (изделий) до и после термической обработки по режимам 1 - 4, проводимых методом компьютерной томографии, приведены в табл. 10.

Результаты измерения пористости материала исследуемых  
плазменнонапылённых образцов

Режимы термической обработки	Без термической обработки	Режим 1 (1 ч при 800 °С)	Режим 2 (1 ч при 950 °С)	Режим 3 (1 ч при 1100 °С)	Режим 4 (1 ч при 1250 °С)
Пористость, % об.	18,9	12,5	14,7	9,1	15

Из табл. 10 видно, что максимальную пористость имеют плазменнонапылённые изделия (образцы) не подвергавшиеся термической обработке. Проведение термической обработки не приводит к монотонному снижению пористости материала плазменнонапылённых изделий (образцов). Так при проведении термической обработки по режиму 1 (выдержка 1 час при 800 °С) пористость снижается с 18,9 до 12,5 %. Однако при увеличении температуры термической обработки до 950 °С (режим 2) пористость вновь возрастает до 14,7 %. Дальнейшее увеличение температуры термической обработки до 1100 °С (режим 3) снова приводит к снижению пористости до 9,1 %, но при термической обработке при 1250 °С (режим 4) пористость опять возрастает почти до 15 % (14,96 %).

Такой характер изменения пористости исследуемых плазменнонапылённых образцов при увеличении температуры их термической обработки нельзя объяснить только происходящими процессами спекания. Для этого необходимо рассмотреть и привлечь к рассуждению особенности изменения фазового состава материала этих образцов при их нагреве.

Как было отмечено многими исследователями оксиды алюминия при нагревании претерпевают полиморфные превращения, сопровождающиеся изменением объёма [13, 29 - 32]. Такие превращения обязательно будут влиять на пористость изделий, изготовленных из этих оксидов алюминия. Последовательность и температуры полиморфных превращений приведена на рис. 4, 5.

Из табл. 1 видно, что  $\alpha$ -модификация чистого оксида алюминия (корунд) имеет ГПУ-решётку и обладает плотностью 4 г/см<sup>3</sup>,  $\gamma$ -модификация чистого оксида алюминия имеет ГЦК-решётку и плотность 3,6 г/см<sup>3</sup>, а  $\delta$ -модификация чистого оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет ещё более рыхлую решётку с плотностью 2,4 г/см<sup>3</sup> [7,11 - 13,35]. Поэтому фазовый переход  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> должен сопровождаться увеличением объёма и соответ-

ствующим уменьшением пористости материала изделия, а переходы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и тем более  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  наоборот должны сопровождаться сильным уменьшением объёма и увеличением пористости материала изделия.

В табл.7 приведены данные об изменении фазового состава плазменнонапылённых образцов (изделий) из чистого оксида алюминия при их нагреве от комнатной температуры до 1250 °С по режимам 1 - 4, которые совпадают с режимами 1 - 4 в табл. 8. Сопоставляя данные табл. 7 и 8, можно отметить чёткую связь между пористостью плазменнонапылённых изделий и полиморфными превращениями, происходящими в материале этих изделий при повышении температуры. Для лучшей наглядности существования этой связи данные табл. 7 и 8 представлены графически (рис. 23).

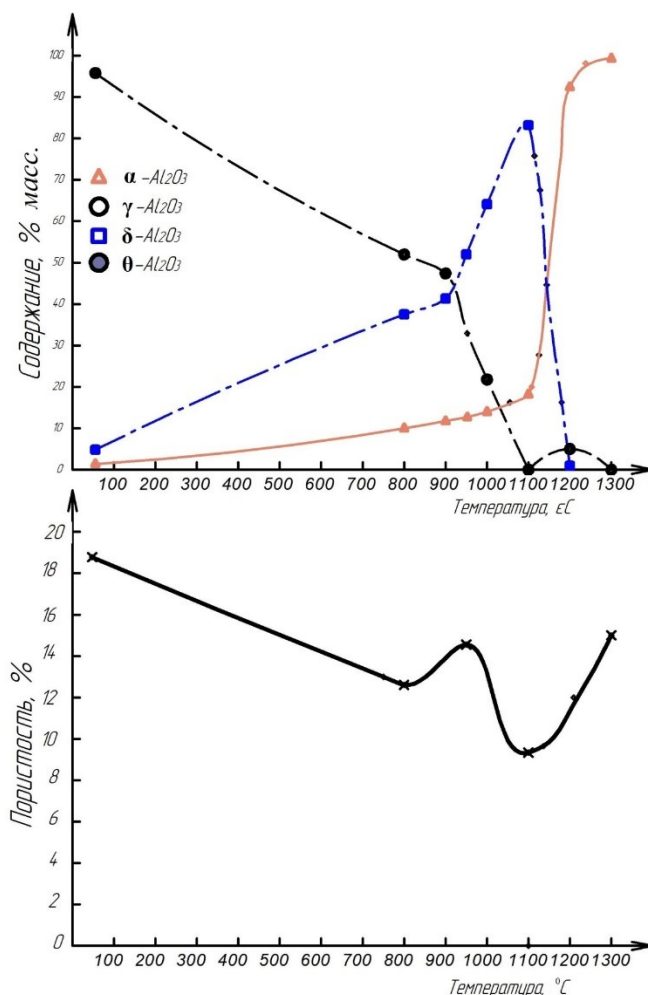
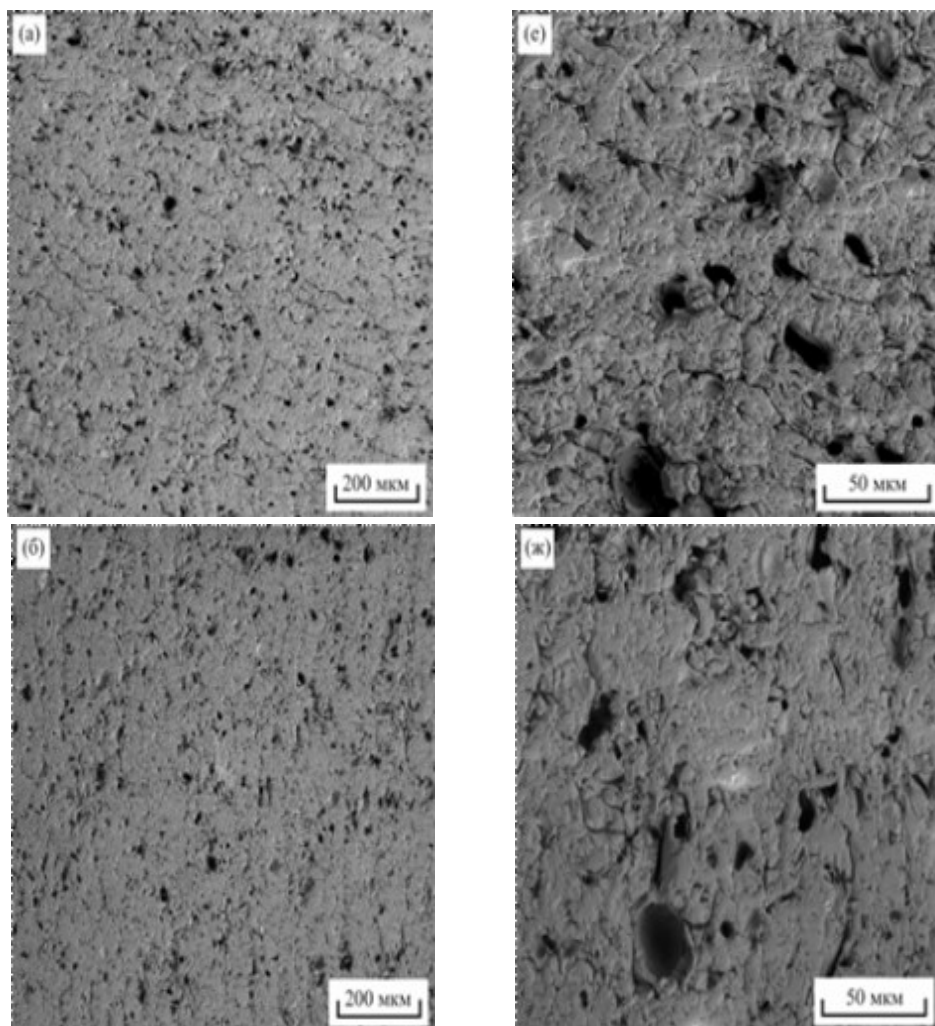


Рис. 23. Графики изменения пористости и фазового состава материала плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия при их термической обработке по режимам 1-4 (табл. 7 и 8).

Из рис. 23 видно, что изменение содержания (увеличение или уменьшение)  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ -модификаций  $Al_2O_3$  при увеличении температуры нагрева изделия происходит с различной интенсивностью. Происходящее при этом изменение соотношения количеств этих фазовых модификаций и занимаемых ими объёмов в материале изделия будет обуславливать соответствующее изменение пористости материала изделия.

Происходящее с различной интенсивностью нарастание и убывание различных модификаций оксида алюминия, сопровождающееся как увеличением (в случае увеличения  $\delta$ - $Al_2O_3$ ), так и уменьшением (в случае увеличения  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) объёма, по-видимому, и является главной причиной не-монотонного характера изменения пористости плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия.

На рис. 24 и 25 приведены изображения внешнего вида и конфигурации пор на шлифах и изломах исследуемых образцов выполненные методом растровой электронной микроскопии.



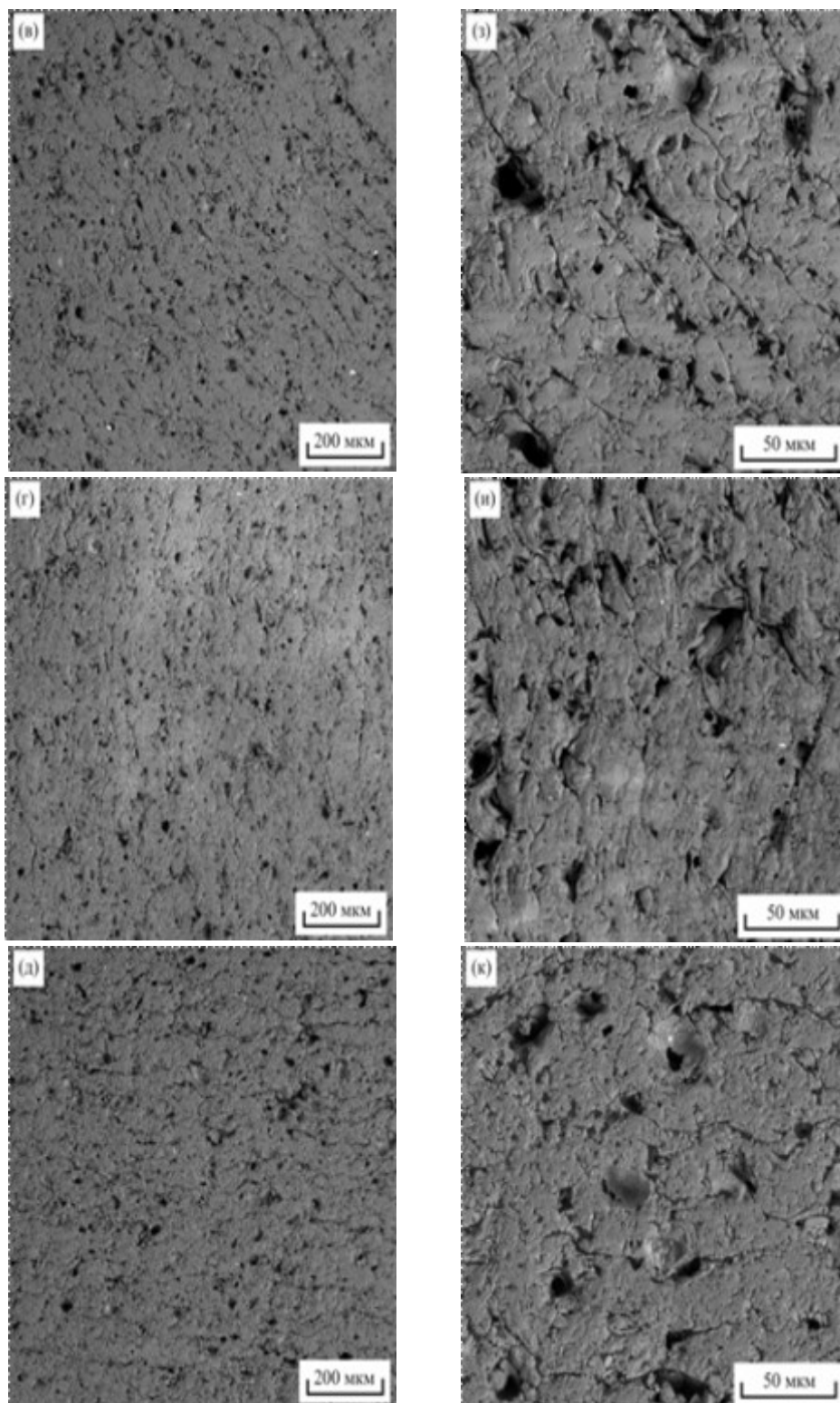
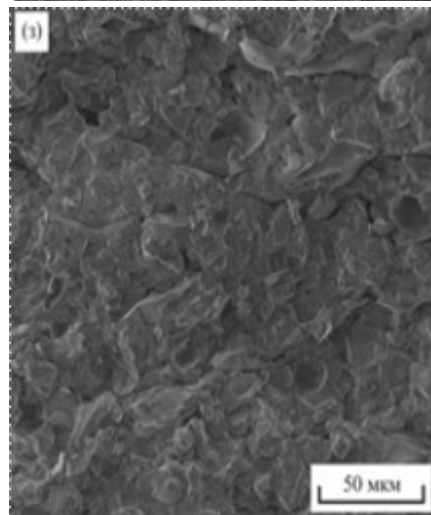
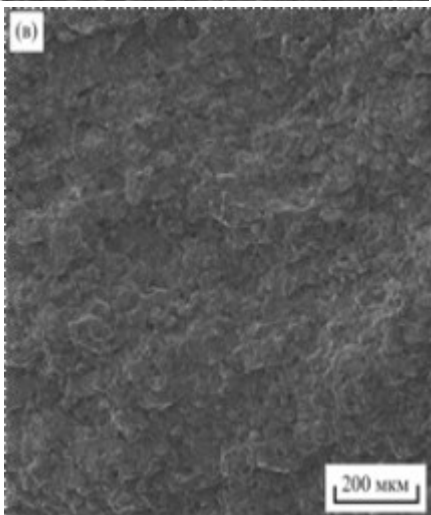
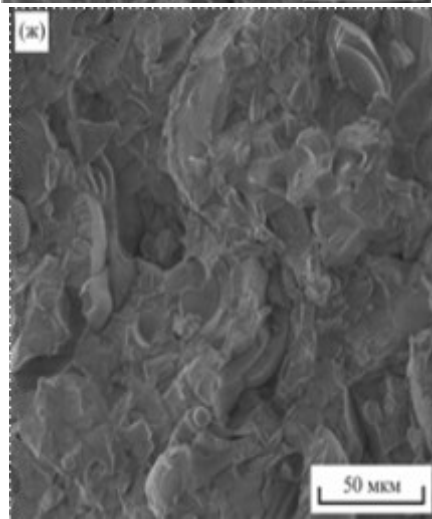
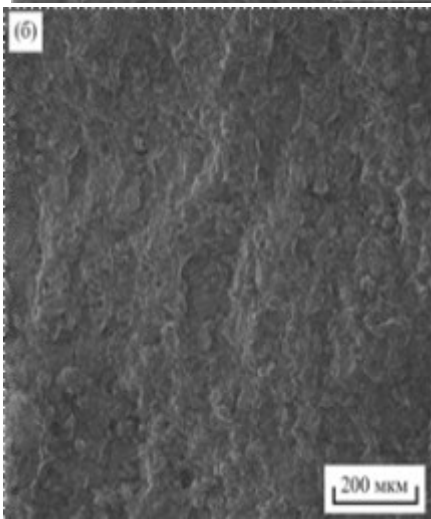
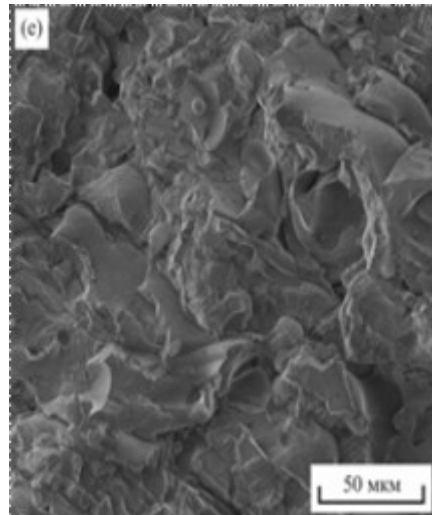
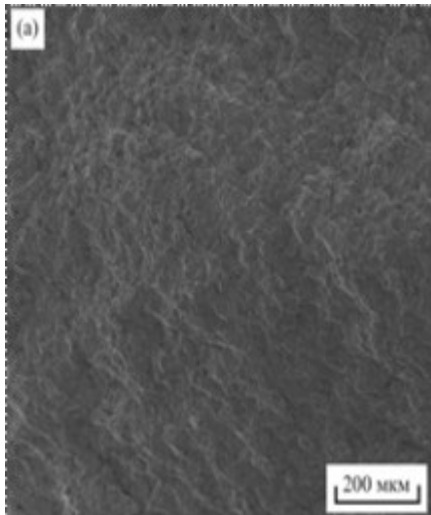


Рис. 24. Изображение пор на шлифах плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия: образец без термической обработки (а, е) и образцы после термической обработки - выдержка 1 час при температуре 800 °С (б, ж), 950 °С (и, з), 1100 °С (г, и), 1250 °С (д, к).





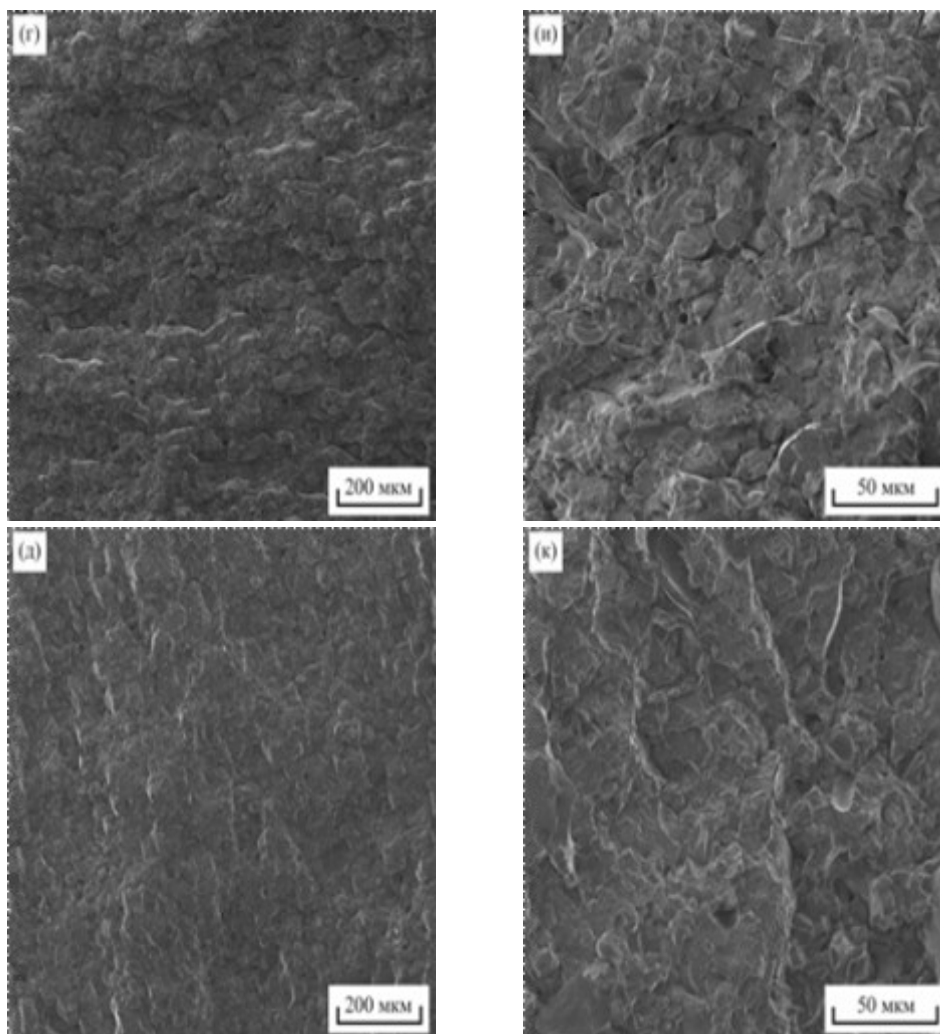
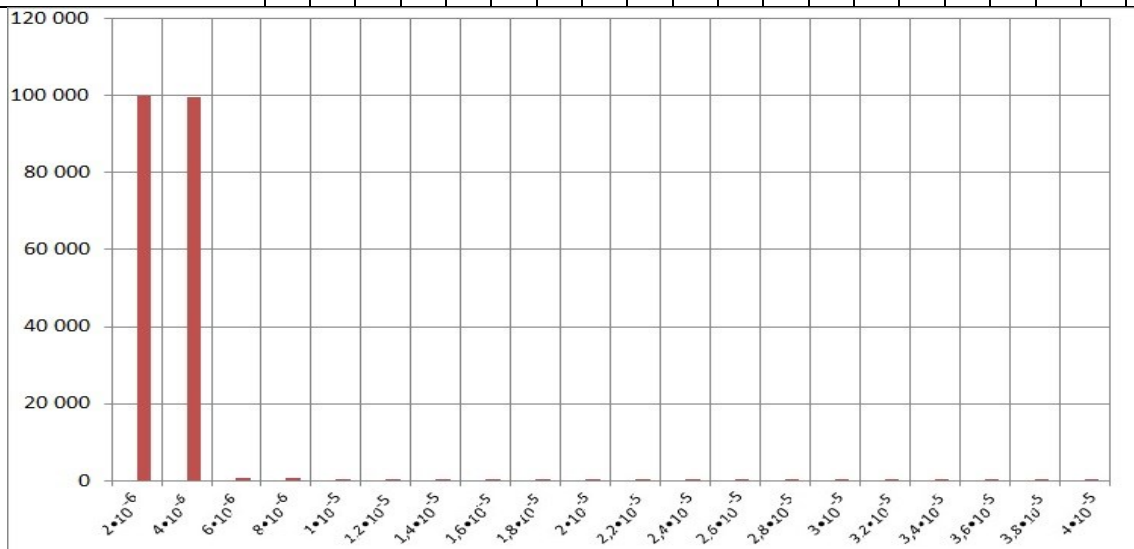


Рис. 25. Изображение пор на изломах плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия: образец без термической обработки (а, е) и образцы после термической обработки - выдержка 1 час при температуре 800 °С (б, ж), 950 °С (и, з), 1100 °С (г, и), 1250 °С (д, к)

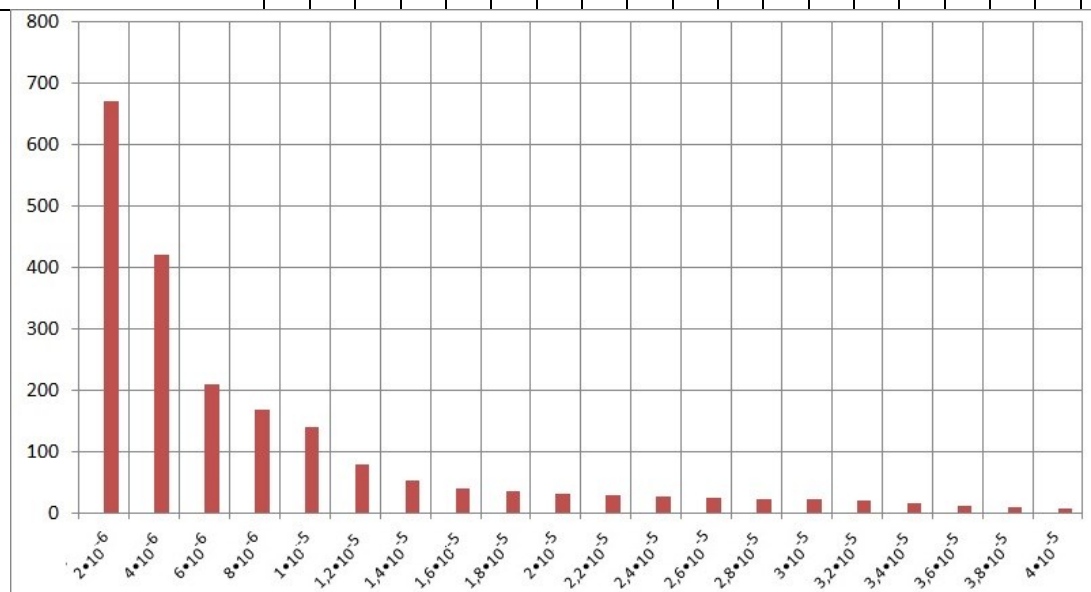
Из рис. 24 и 25 видно, что полиморфные превращения не влияют на внешний вид и конфигурацию пор в материале плазменнонапылённых изделий. Во всех случаях поры представляют собой полости двух видов – это компактные полости в виде углублений неправильной формы и вытянутые полости в виде трещин. Размеры пор могут быть различными и зависят от режима термической обработки плазменнонапылённого изделия. Увеличение или уменьшение пористости этого изделия, после проведения той или иной термической обработки, сопровождается изменением размеров пор и их количества. Об эволюции размеров и количества пор при повышении температуры термической обработки можно судить по данным рис. 26, а – д.

Объем поры, мм <sup>3</sup>	Кол-во пор, шт.
2·10 <sup>-6</sup>	100000
4·10 <sup>-6</sup>	99700
6·10 <sup>-6</sup>	630
8·10 <sup>-6</sup>	530
1·10 <sup>-5</sup>	500
1.2·10 <sup>-5</sup>	340
1.4·10 <sup>-5</sup>	270
1.6·10 <sup>-5</sup>	180
1.8·10 <sup>-5</sup>	99
2·10 <sup>-5</sup>	65
2.2·10 <sup>-5</sup>	59
2.4·10 <sup>-5</sup>	49
2.6·10 <sup>-5</sup>	41
2.8·10 <sup>-5</sup>	36
3·10 <sup>-5</sup>	30
3.2·10 <sup>-5</sup>	21
3.4·10 <sup>-5</sup>	16
3.6·10 <sup>-5</sup>	12
3.8·10 <sup>-5</sup>	11
4·10 <sup>-5</sup>	11



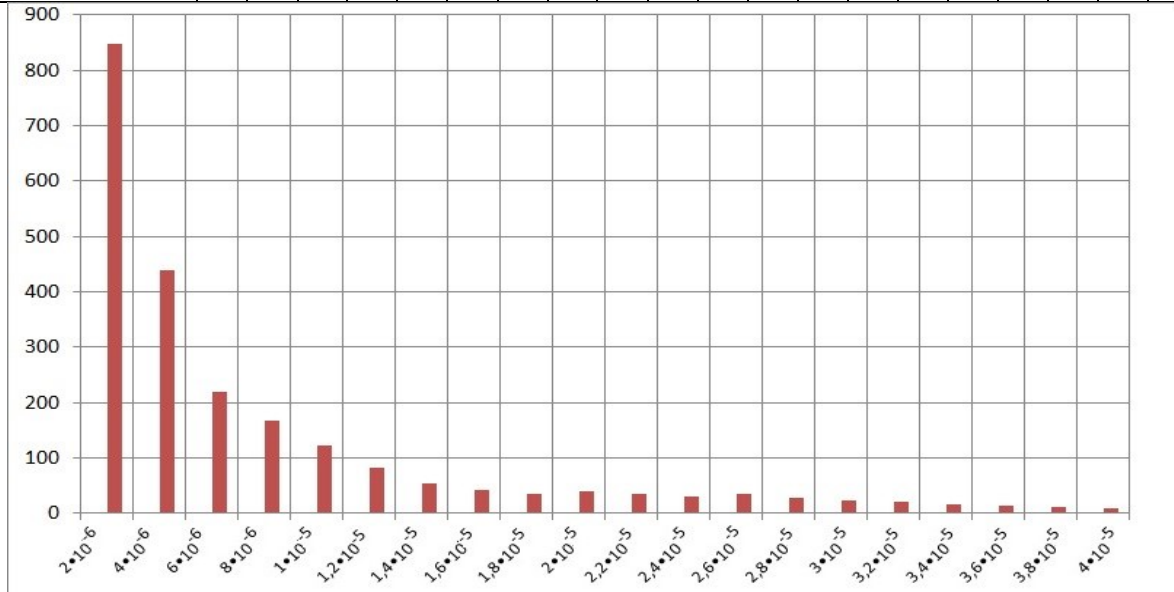
a)

Объем поры, мм <sup>3</sup>	Кол-во пор, шт.
2·10 <sup>-6</sup>	670
4·10 <sup>-6</sup>	420
6·10 <sup>-6</sup>	210
8·10 <sup>-6</sup>	168
1·10 <sup>-5</sup>	140
1.2·10 <sup>-5</sup>	78
1.4·10 <sup>-5</sup>	52
1.6·10 <sup>-5</sup>	40
1.8·10 <sup>-5</sup>	36
2·10 <sup>-5</sup>	31
2.2·10 <sup>-5</sup>	28
2.4·10 <sup>-5</sup>	26
2.6·10 <sup>-5</sup>	25
2.8·10 <sup>-5</sup>	23
3·10 <sup>-5</sup>	21
3.2·10 <sup>-5</sup>	19
3.4·10 <sup>-5</sup>	15
3.6·10 <sup>-5</sup>	11
3.8·10 <sup>-5</sup>	9
4·10 <sup>-5</sup>	7



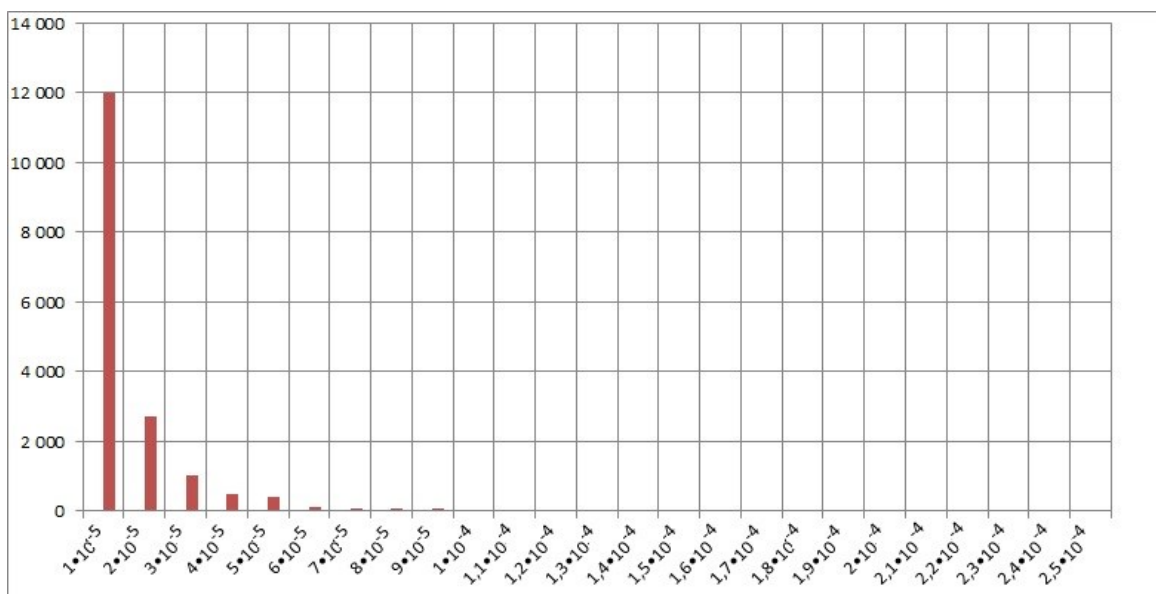
b)

Объем поры, мм <sup>3</sup>	Кол-во пор, шт.
2·10 <sup>-6</sup>	847
4·10 <sup>-6</sup>	440
6·10 <sup>-6</sup>	220
8·10 <sup>-6</sup>	167
1·10 <sup>-5</sup>	123
1.2·10 <sup>-5</sup>	82
1.4·10 <sup>-5</sup>	53
1.6·10 <sup>-5</sup>	41
1.8·10 <sup>-5</sup>	36
2·10 <sup>-5</sup>	40
2.2·10 <sup>-5</sup>	35
2.4·10 <sup>-5</sup>	31
2.6·10 <sup>-5</sup>	35
2.8·10 <sup>-5</sup>	27
3·10 <sup>-5</sup>	23
3.2·10 <sup>-5</sup>	21
3.4·10 <sup>-5</sup>	16
3.6·10 <sup>-5</sup>	14
3.8·10 <sup>-5</sup>	11
4·10 <sup>-5</sup>	9



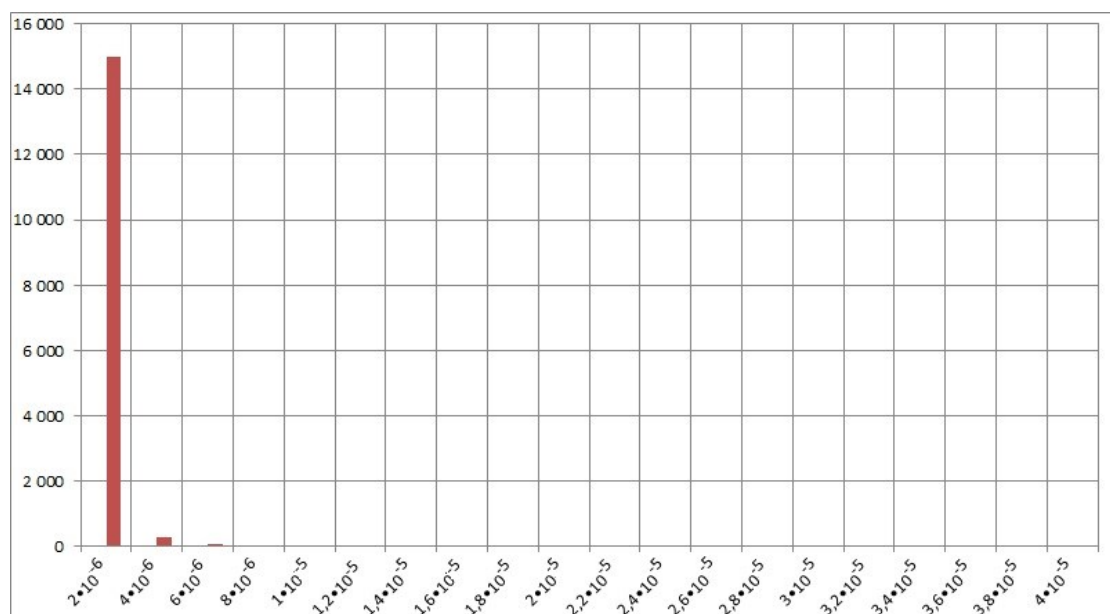
в)

Объем поры, мм <sup>3</sup>	Кол-во пор, шт.
1·10 <sup>-5</sup>	0
2·10 <sup>-5</sup>	2700
3·10 <sup>-5</sup>	1020
4·10 <sup>-5</sup>	500
5·10 <sup>-5</sup>	400
6·10 <sup>-5</sup>	130
7·10 <sup>-5</sup>	92
8·10 <sup>-5</sup>	66
9·10 <sup>-5</sup>	53
1·10 <sup>-4</sup>	29
1.1·10 <sup>-4</sup>	36
1.2·10 <sup>-4</sup>	29
1.3·10 <sup>-4</sup>	19
1.4·10 <sup>-4</sup>	17
1.5·10 <sup>-4</sup>	20
1.6·10 <sup>-4</sup>	12
1.7·10 <sup>-4</sup>	18
1.8·10 <sup>-4</sup>	9
1.9·10 <sup>-4</sup>	5
2·10 <sup>-4</sup>	3
2.1·10 <sup>-4</sup>	5
2.2·10 <sup>-4</sup>	2
2.3·10 <sup>-4</sup>	2
2.4·10 <sup>-4</sup>	2
2.5·10 <sup>-4</sup>	2



г)

Объем поры, мм <sup>3</sup>	2·10 <sup>-6</sup>	4·10 <sup>-6</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	8·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	1.2·10 <sup>-5</sup>	1.4·10 <sup>-5</sup>	1.6·10 <sup>-5</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-5</sup>	2.2·10 <sup>-5</sup>	2.4·10 <sup>-5</sup>	2.6·10 <sup>-5</sup>	2.8·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	3.2·10 <sup>-5</sup>	3.4·10 <sup>-5</sup>	3.6·10 <sup>-5</sup>	3.8·10 <sup>-5</sup>	4·10 <sup>-5</sup>
Кол-во пор, шт.	15000	270	93	35	33	16	10	10	4	12	13	3	3	2	2	1	4	4	1	1



д)

Рис. 26. Гистограммы распределения пор по их размерам и количеству в зависимости от температуры их термической обработки: без т/о (а), после т/о по режиму 1 (б), после т/о по режиму 2 (в), после т/о по режиму 3 (г), после т/о по режиму 4 (д)

Из рис. 26, а видно, что сразу после завершения процесса напыления материал напылённого слоя содержит большое количество мелких пор. Количество относительно крупных пор, объём которых на 2 - 3 порядка превышает объём мелких пор, тоже довольно велико, но всё же в сотни раз меньше, чем количество мелких пор.

После проведения термической обработки по режиму 1 количество как мелких, так и крупных пор уменьшается (рис. 26, б). Особенно сильно снижается количество мелких пор (более чем в 100 раз).

Термическая обработка по режиму 2 не приводит к каким-то существенным изменениям в распределении пор по их размерам. Однако количество пор всех размеров несколько увеличивается (рис. 26, в).

После проведения термической обработки по режиму 3 (т. е. в

температурном диапазоне протекания  $\gamma \rightarrow \delta$  превращения оксида алюминия, сопровождающегося уменьшением плотности, а следовательно увеличением объёма), мелкие поры объёмом от  $2 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$  до  $8 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$  полностью исчезают, но зато резко (почти в 100 раз) возрастает количество крупных пор с объёмом от  $1 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$  до  $2 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3$ . Появляются и более крупные поры, которых не было в предыдущих образцах, подвергнутых термической обработке по режимам 1 и 2, а также в образце без термической обработки (рис. 26, г).

После проведения термической обработки по режиму 4 количество мелких пор объёмом от  $2 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$  до  $4 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$  вновь резко увеличивается, а количество крупных пор, наоборот, резко уменьшается (рис. 26, д). Эти изменения, по-видимому, связаны с протеканием  $\delta \rightarrow \alpha$  превращения оксида алюминия, сопровождающегося сильным увеличением плотности материала, а следовательно, соответствующим уменьшением его объёма, приводящим к растрескиванию образца и образованию пористости. Последнее подтверждается данными растровой электронной микроскопии (см. рис. 24), из которых видно, что увеличение пористости в данном случае происходит в первую очередь за счёт увеличения количества вытянутых пор-трещин.

Исследования показали, что выявленные закономерности изменения пористости в плазменнонапылённых изделиях из чистого оксида алюминия при повышении их температуры нагрева устойчиво повторяются. Это даёт возможность регулировать пористость в таких изделиях при помощи термической обработки.

Одновременно с полиморфными превращениями при нагреве плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия происходит процесс спекания материала изделия, сопровождающийся уменьшением объёма. По данным [13] при переходе  $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  это уменьшение объёма может составлять 14 – 18 %. Изменения объёма, вызванные процессами спекания и фазовыми (полиморфными) превращениями, протекают одновременно и накладываются друг на друга. Таким образом, при нагреве плазменнонапылённого изделия из чистого оксида алюминия происходит сложный процесс изменения объёма материала изделия и, как следствие, немонотонное изменение пористости материала этого изделия.

Закономерности изменения пористости плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия в зависимости от технологических факторов процесса напыления (от дистанции напыления, толщины стенки

напыляемого изделия, температуры нагрева поверхности оправки, степени шероховатости напыляемой поверхности оправки, от скорости вращения оправки, от скорости перемещения плазмотрона относительно поверхности оправки, от величины тока и напряжения электрической дуги плазмотрона) те же, что и для плазменнонапылённых покрытий их чистого оксида алюминия:

- Так же, как и у покрытий наименьшая пористость изделий обеспечивается при дистанции напыления 120 мм;

- Чем меньше будет толщина стенки напыляемого изделия, тем меньше будет пористость материала этого изделия;

- По толщине стенки плазменнонапылённого изделия пористость распределяется неравномерно. Минимальную пористость материал изделия имеет в тех слоях, которые прилегают к поверхности оправки. По мере удаления от поверхности оправки пористость материала плазменнонапылённого изделия увеличивается.

- Значения пористости материала плазменнонапылённого изделия будет тем ниже, чем выше будет температура оправки перед напылением и чем ниже будет шероховатость поверхности оправки.

- Повышению плотности материала плазменнонапылённых изделий будет способствовать также увеличение электрического напряжения и тока дуги плазмотрона.

Такие параметры технологического процесса напыления как давление плазмообразующего газа, скорость подачи напыляемого материала к поверхности напыления, расход напыляемого материала, скорость вращения оправки, скорость перемещения плазмотрона вдоль напыляемой поверхности не оказывают существенного влияния на пористость материала плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия. Оптимизацию этих параметров проводят не по пористости, а по прочности материала плазменнонапылённого изделия после напыления и по точности воспроизведения заданной геометрии изделия, по его внешнему виду.

### **3.4. Плазменнонапыленные изделия из чистого оксида алюминия с геттерным покрытием**

Плазменнонапылённые изделия из чистого оксида алюминия широко применяют в технологии производства монокристаллических постоянных магнитов в качестве огнеупорных форм (контейнеров) для выращивания

монокристаллов [1-4]. Материал формы не должен взаимодействовать с металлическим расплавом, поэтому форму изготавливают исключительно из чистого оксида алюминия без участия каких-либо связующих веществ.

Для производства монокристаллических постоянных магнитов используют магнитотвёрдые сплавы системы Fe-Co-Ni-Cu-Al-Ti. Для этих сплавов наиболее вредными примесями являются углерод и азот. Содержание углерода в сплаве должно быть не более 0,05 %, азота не более 0,002 % (здесь и далее указаны масс. %) [1]. Одним из источников попадания этих примесей в сплав является атмосфера камеры выращивания монокристаллов. Примеси попадают в расплав через пористые стенки огнеупорной формы. Для устранения попадания углерода и азота в кристаллизующийся расплав на внешнюю поверхность огнеупорной керамической формы авторами данной работы было предложено наносить геттерные вещества, способные поглощать эти примеси, связывая их в устойчивые химические соединения [4].

Для проверки эффективности данного технического решения методом плазменного напыления были изготовлены тонкостенные огнеупорные формы-контейнеры с внутренним диаметром 21 мм и толщиной стенки 1 мм для выращивания монокристаллов. После проведения термической обработки фазовый состав форм полностью состоял из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунда). Пористость материала форм составляла примерно 15 % об. Геттер наносили на внешнюю поверхность огнеупорных форм-контейнеров также методом плазменного напыления. Материалом геттера являлся титан в виде проволоки диаметром 2 мм. Плазмообразующим газом при напылении геттера служил воздух и аргон технической чистоты. Толщину геттерного покрытия варьировали от 100 до 350 мкм. Полученные таким образом формы-контейнеры с титановым геттерным покрытием использовали для выращивания в них монокристаллов из сплава состава Co 35,3 %, Ni 14,2 %, Cu 3,5 %, Al 7,2 %, Ti 5,4 %, Fe - остальное. Монокристаллы выращивали при помощи установки «Кристаллизатор-203М» (Россия) в атмосфере технического аргона по методу Бриджмена. Шихтовые заготовки для выращивания монокристаллов выплавляли предварительно.

Контроль фазового состава материалов огнеупорной формы и геттера проводили методом количественного фазового анализа при помощи рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» («Bruker AXS», Германия) и программы обработки данных TOPAS. Химический состав исследуемого сплава определяли на безэталонном рентгенофлуоресцентном спектромет-

ре «ARL Advant`X» («Thermo Scientific», США), содержание углерода и азота в сплаве – на анализаторах ELTRA CS-800 (Германия) и LEKO TC-600 (США). Металлографический анализ проводили при помощи растрового электронного микроскопа «Zeiss Supra 40VP» («Carl Zeiss Group», Германия).

Внешний вид форм-контейнеров после проведения операции термической обработки приведён на рис. 27.



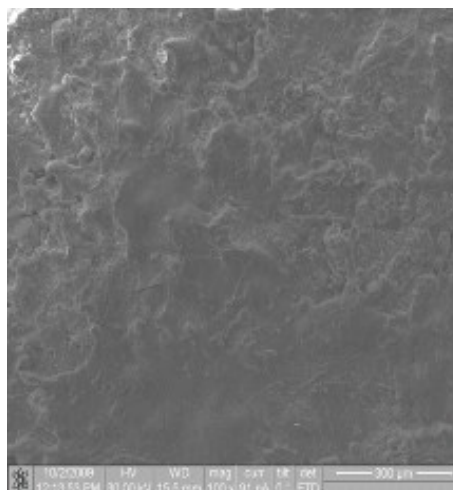
Рис. 27. Внешний вид форм-контейнеров после проведения операции термической обработки

Как видно, это изделия белого цвета. Формы имеют довольно высокую газопроницаемость. При расплавлении шихтовой заготовки в огнеупорной форме-контейнере остаточные и примесные газы из атмосферы камеры выращивания легко проникают через поры формы в расплав и затрудняют получение требуемой монокристаллической структуры. При нанесении геттерного титанового покрытия на внешнюю поверхность формы газы (азот, кислород, окись углерода, пары воды) уже не могут проникнуть в расплав через пористые стенки формы. Материал геттерного покрытия (титан) связывает их в устойчивые химические соединения (нитриды, карбиды, оксиды). Покрытие равномерно распределяется по внешней поверхности формы, закрывает имеющиеся в материале формы поры и плотно прилегает к поверхности формы без вспучивания и отслоений. Плазменнонапылённые корундовые формы с геттерным титановым покрытием и растровое изображение этого покрытия показаны на рис. 28.





а)



б)

Рис. 28. Плазменнонапылённые корундовые формы-контейнеры с геттерным титановым покрытием (а) и растровое изображение этого покрытия при 100-кратном увеличении (б)

Исследования показали, что при использовании огнеупорных форм с геттерным титановым покрытием процесс выращивания монокристаллов становится нечувствительным к присутствию в атмосфере камеры выращивания остаточного азота, газообразных соединений углерода и паров воды. Известно, что эти газы всегда содержатся в техническом аргоне. Авторами данной работы было установлено, что для полного устранения влияния внешней атмосферы на химический состав и совершенство структуры выращиваемых монокристаллических заготовок толщина геттерного титанового покрытия на поверхности огнеупорной формы должна составлять 300 – 350 мкм. Использование таких форм в технологии выращивания монокристаллов и в других металлургических процессах позволяет применять инертный газ технической чистоты без дополнительной очистки. Специально поставленные эксперименты показали, что при выращивании монокристаллов магнитных сплавов системы Fe-Co-Ni-Cu-Al-Ti в огнеупорных формах с титановым геттерным покрытием дополнительного насыщения сплава углеродом и азотом не происходит. Содержание азота в магнитотвёрдом сплаве после завершения процесса выращивания даже несколько снижается по сравнению с тем, что было до выращивания. Так исследуемый магнитотвёрдый сплав (Co 35,3 %, Ni 14,2 %, Cu 3,5 %, Al 7,2 %, Ti 5,4 %, Fe- остальное) до выращивания в формах с титановым покрытием содержал 0,0019 % азота и 0,035 % углерода, а после завершения процесса выращивания 0,0018 % азота и 0,033 % углерода. На поверхности

монокристалла, выращенного в такой форме, отсутствовали следы окисления. Само же геттерное титановое покрытие после завершения процесса выращивания монокристалла имело либо тёмный цвет (если в камере выращивания присутствовали газообразные соединения углерода), либо золотистый цвет (в присутствии преимущественно азота), либо голубовато-сиреневый цвет (в присутствии паров воды). Количественный фазовый анализ показал, что после завершения цикла выращивания монокристаллов материал титанового геттера содержал в значительном количестве оксиды, карбиды и нитриды титана (табл. 11).

Таблица 11

Фазовый состав титанового покрытия огнеупорной корундовой формы до начала и после завершения процесса выращивания монокристалла в установке «Кристаллизатор-203М»

Состояние титанового покрытия	Содержание фазы, масс. %		
	TiO <sub>2</sub>	TiC	TiN
До начала выращивания	11,8	-	1,3
После выращивания	16,5	13,8	1,8

Огнеупорные керамические изделия из чистого оксида алюминия с геттерным титановым покрытием, полученные методом плазменного напыления, могут быть использованы в широкой номенклатуре изделий для спецэлектрометаллургии, а также в химической промышленности.

### **3.5. О возможности использования отработанного порошка корунда для задач плазменного напыления**

Важной задачей любого производства является снижение затрат на исходные сырьевые материалы и повышение коэффициента их использования. Одним из способов решения данной проблемы является повторное использование собственных отходов производства. Это позволяет не только уменьшить себестоимость продукции, но и повысить экологическую чистоту производства.

При изготовлении керамических изделий из чистого оксида алюминия методом плазменного напыления около 40 % мас. исходного порошка для напыления уходит в отходы.

Основная масса этих отходов представляет собой частицы оксида алюминия, оплавленные в плазме, но не подвергшиеся удару о напыляемую подложку. В технической литературе отсутствуют достоверные сведения о гранулометрическом и фазовом составе этих отходов, а также о наличии в них посторонних вредных примесей. Все это не позволяет прямо без какой-либо подготовки использовать имеющиеся порошковые отходы в технологии плазменного напыления.

В данной работе исследовали возможность повторного использования отработанного порошка оксида алюминия в технологиях нанесения различных функциональных покрытий и изготовления керамических изделий методом плазменного напыления.

Металлографическими исследованиями было установлено, что отработанный порошок оксида алюминия сильно отличается от исходного, внешний вид которого приведен на рис. 3. Он представляет собой набор различающихся по форме и размерам частиц, а также бесформенные образования (конгломераты) из нескольких спекшихся частиц. Основную часть отходов составляют самостоятельные частицы, большинство из которых имеют круглую форму. Внешний вид отходов порошка после плазменного напыления приведён на рис. 29.

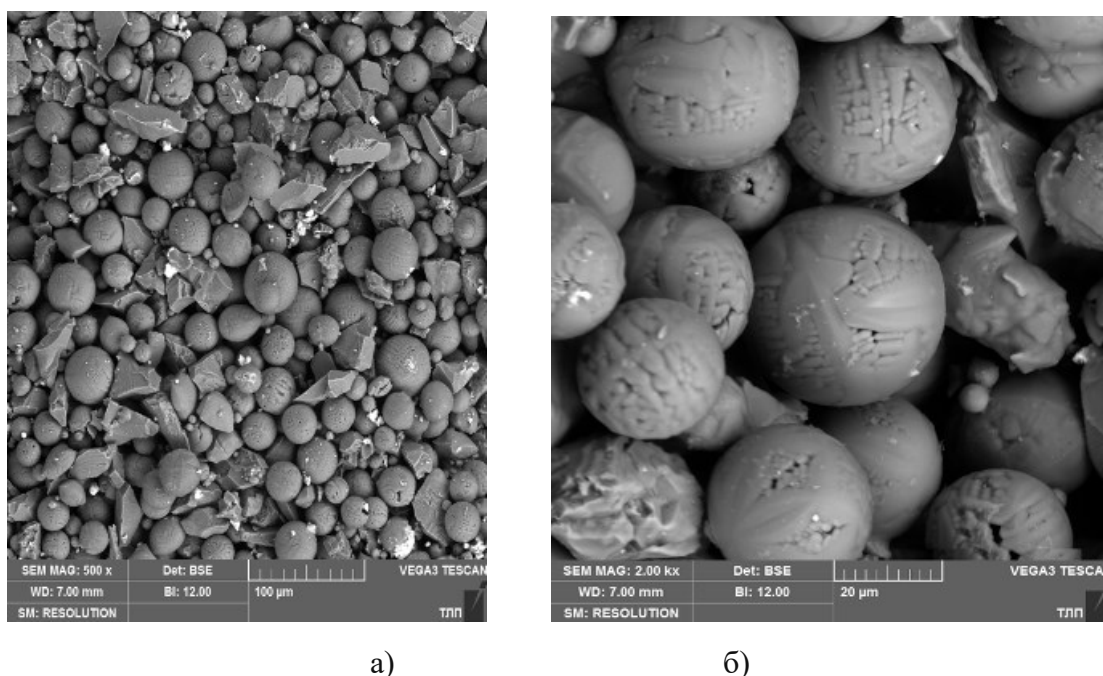


Рис. 29. Внешний вид отходов порошка оксида алюминия после плазменного напыления: а –  $\times 500$ ; б –  $\times 2000$ .

Растровая электронная микроскопия

Гранулометрический состав порошковых отходов неоднороден. Размеры отдельных частиц и конгломератов также сильно отличаются друг от друга. Для получения количественных данных о гранулометрическом составе отработанного порошка проводили ситовый анализ. Для сравнения такой же ситовый анализ проводили для исходного порошка оксида алюминия, предназначенного для напыления. Результаты приведены в табл. 12.

Таблица 12

Результаты исследования гранулометрического состава исходного порошка оксида алюминия, предназначенного для плазменного напыления и порошковых отходов после проведения плазменного напыления.

Объекты исследования	Фракционный состав, % масс.			
	<50 мкм	50-63 мкм	63-100 мкм	>100 мкм
Исходный порошок	100	-	-	-
Порошковые отходы плазменного напыления	74,8	19,8	4,6	0,8

Как видно из табл. 12, основную массу порошковых отходов плазменного напыления (почти 75 %) составляют частицы оксида алюминия размером менее 50 мкм.

Эта фракция отработанного порошка с размером частиц менее 50 мкм была использована в качестве исходного материала для изготовления огнеупорных форм-контейнеров методом плазменного напыления. Однако выяснилось, что полученные изделия не обладают требуемой огнеупорностью и уже при температуре 1250 °С размягчаются и теряют форму.

Для выяснения причин данного явления был проведён анализ химического и фазового состава отработанного порошка. Как показал EDS-анализ порошковые отходы плазменного напыления кроме оксидов алюминия содержат также железо (рис. 30).

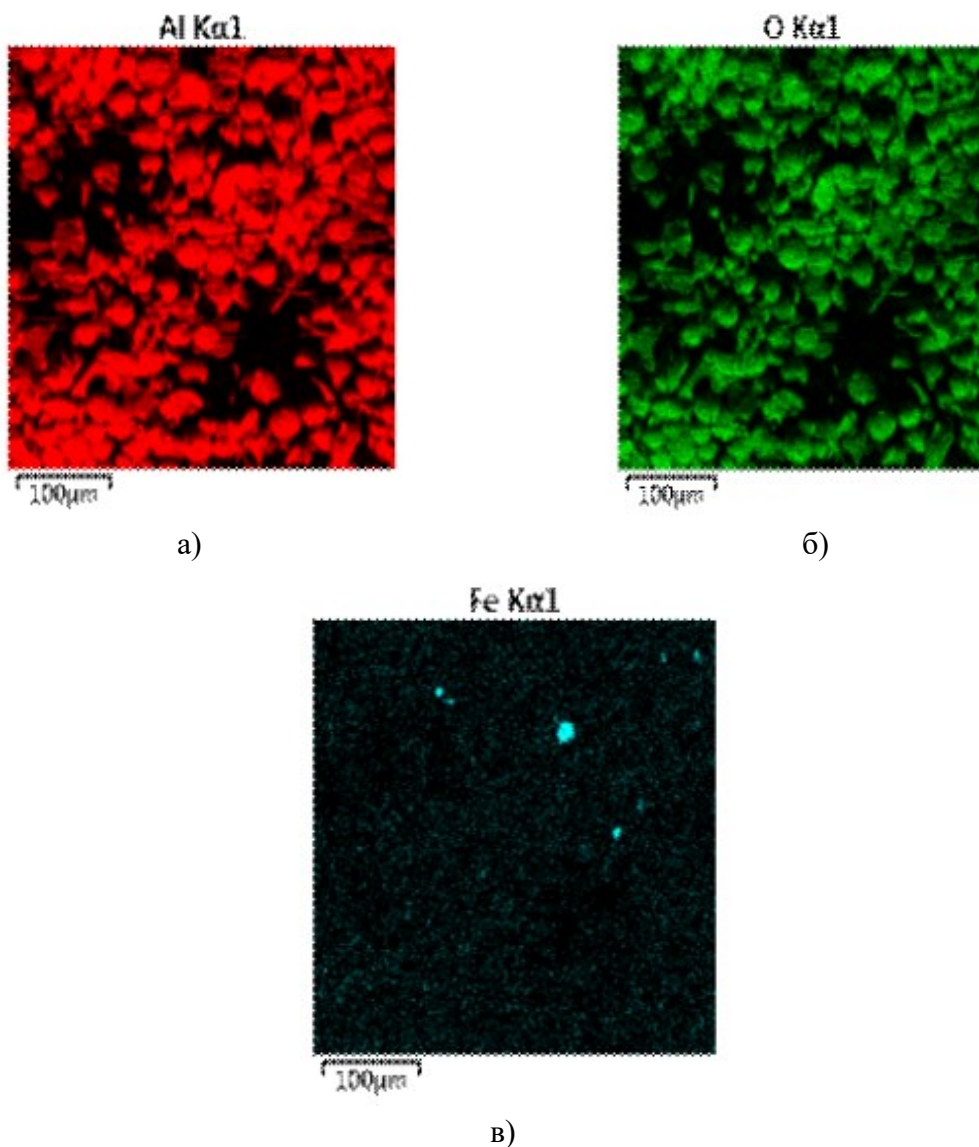


Рис. 30. Изображение отходов порошка оксида алюминия в характеристическом излучении алюминия (а), кислорода (б) и железа (в). Данные EDS

Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что в состав исследуемых порошковых отходов входит железо в количестве около 1 % масс. По данным рентгенофазового анализа, в состав порошковых отходов входят  $\alpha$  и  $\gamma$  модификации оксида алюминия, а также оксиды железа в виде  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 31).

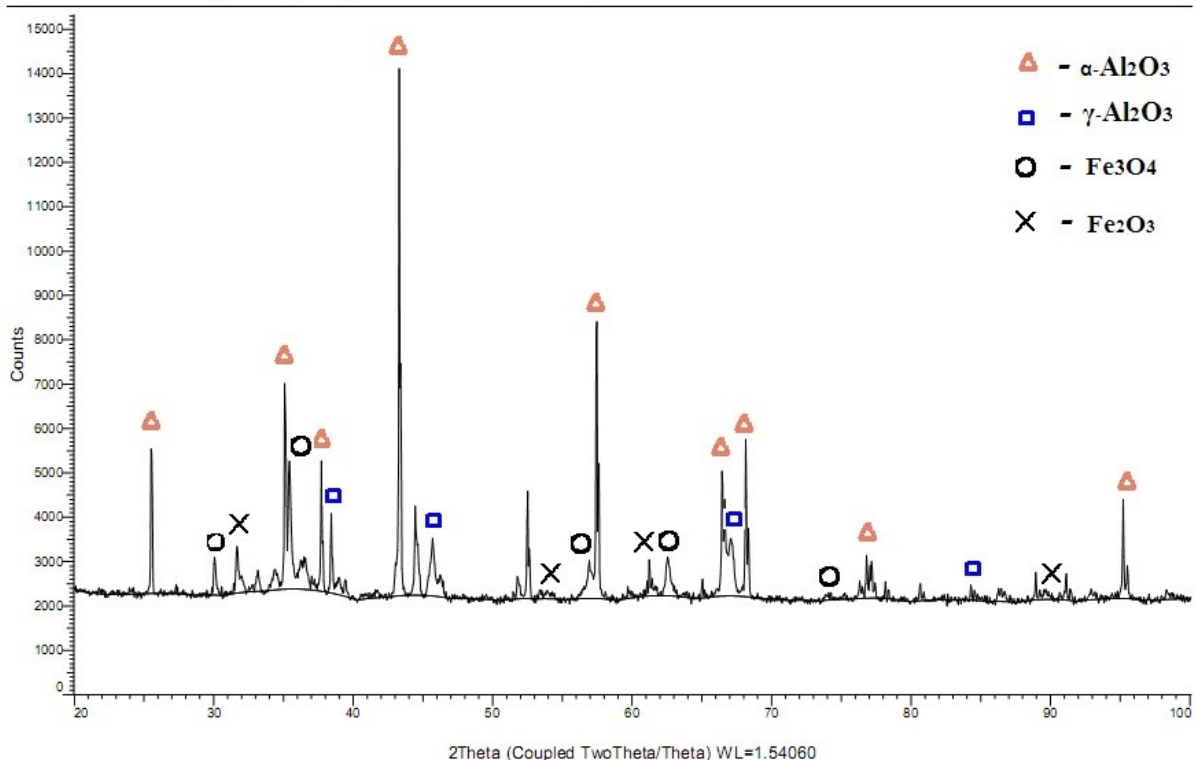


Рис. 31. Дифрактограмма порошковых отходов плазменного напыления  
оксида алюминия

Присутствие оксидов железа в отработанном порошке оксида алюминия, вероятно, связано с абразивным действием летящих с большой скоростью частиц оксида алюминия (корунда), которые «сдирают» частицы железа с внутренней рабочей поверхности циклона. Поскольку плазмообразующим газом является воздух, то эти частицы железа быстро окисляются. Таким образом, отработанный порошок после плазменного напыления представляет собой композицию, состоящую из смеси оксидов алюминия и оксидов железа. Использование такой композиции в качестве исходного порошка для изготовления керамических изделий методом плазменного напыления приводит к тому, что при повышенных температурах оксид алюминия начинает взаимодействовать с оксидом железа. В результате этого взаимодействия образуются легкоплавкие соединения, снижающие огнеупорность конечного изделия. Возможность образования таких легкоплавких соединений можно видеть из равновесной диаграммы состояния системы  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ , приведённой на рис. 32.

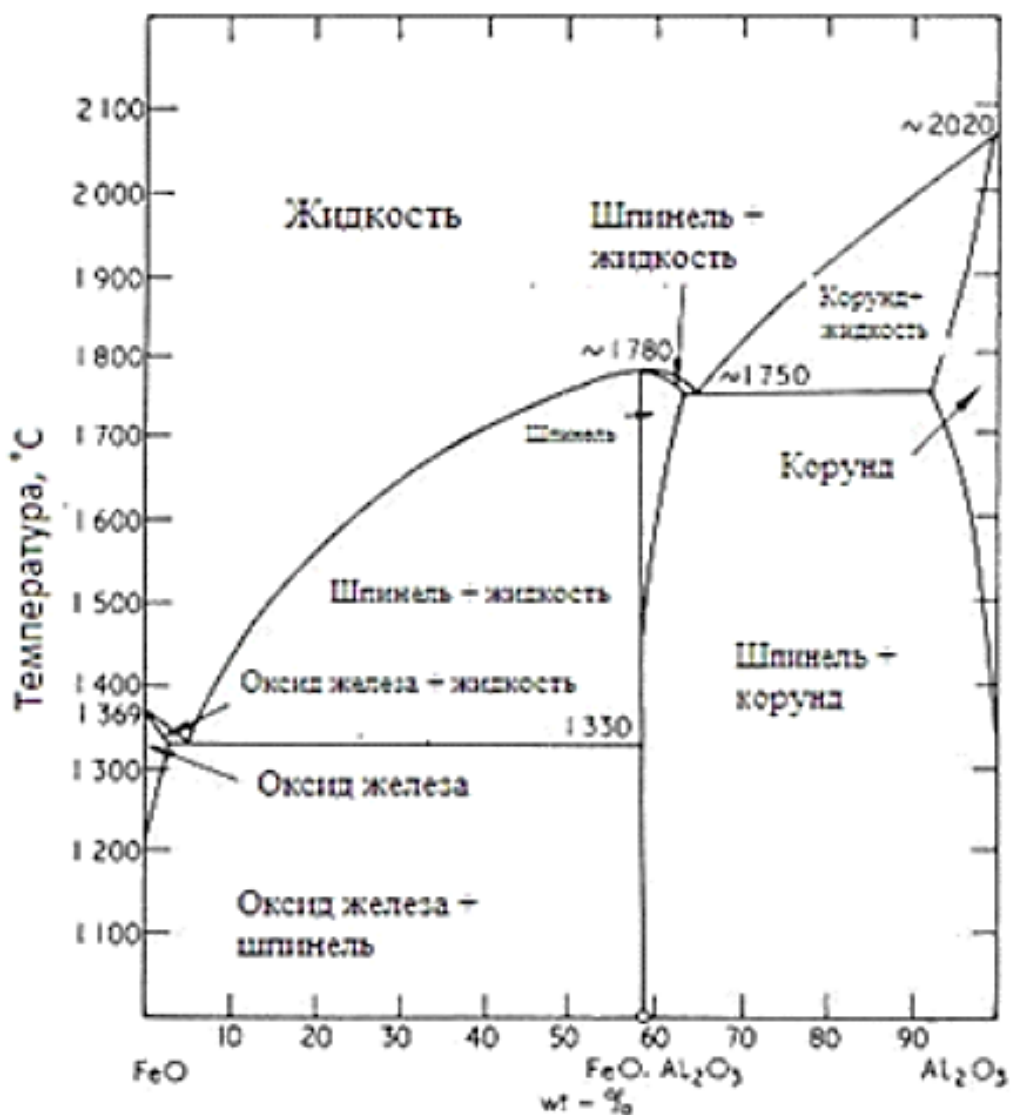


Рис. 32. Равновесная диаграмма состояния системы FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35-38]

Для устранения вредного влияния оксидов железа порошковые отходы плазменного напыления подвергали магнитной сепарации. В результате такой сепарации из порошковых отходов была выделена магнитная фракция рыжевато-коричневого цвета. Количество этой фракции составлял более 1 % мас. от общего количества отработанного порошка, подвергнутого магнитной сепарации. Состав этой фракции по данным количественного рентгенофазового анализа приведён в табл. 13.

Таблица 13

Результаты количественного рентгенофазового анализа магнитной фракции, выделенной из отработанного порошка оксида алюминия.

Присутствующие фазы	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Количество, % масс.	13	87

Как видно из табл. 13, основу магнитной фракции составляет магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Рентгенограмма просеянных через сито размером 50 мкм и подвергнутых магнитной сепарации порошковых отходов оксида алюминия приведена на рис. 33.

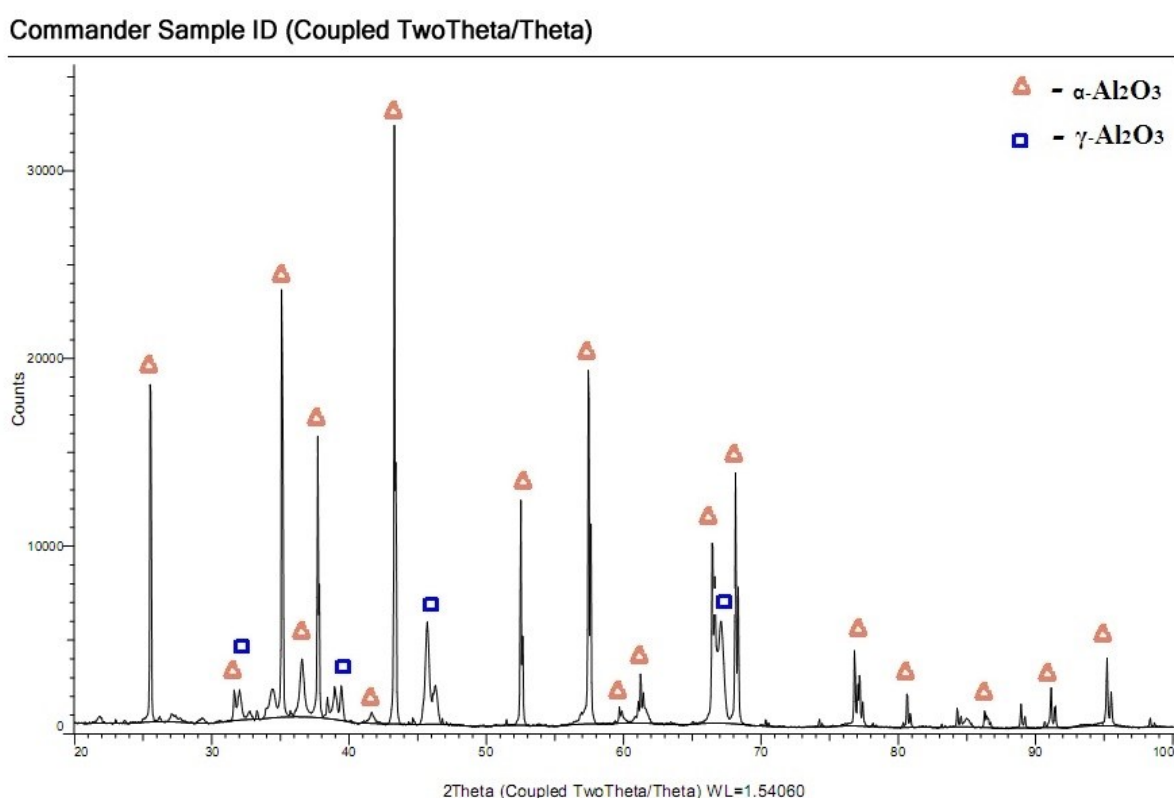


Рис. 33. Дифрактограмма просеянных через сито с размером ячейки 50 мкм и прошедших магнитную сепарацию порошковых отходов плазменного напыления

Из рис. 33 видно, что просеянные через сито с размером ячейки 50 мкм и подвергнутые магнитной сепарации порошковые отходы плазменного напыления не содержат в своем составе оксидов железа. Основную



массу полученного таким образом порошкового материала составляет корунд.

Этот материал использовали в качестве исходного порошка для изготовления огнеупорных форм-контейнеров методом плазменного напыления. Режимы плазменного напыления и дальнейшая технология изготовления огнеупорных форм-контейнеров оставались неизменными. Испытания показали, что полученные изделия полностью отвечают предъявляемым к ним требованиям.

Таким образом, образующиеся при изготовлении плазменнонапылённых изделий отработанные порошки оксида алюминия после разделения по фракциям и проведения магнитной сепарации, могут быть **повторно** использованы при изготовлении керамических изделий и покрытий методом плазменного напыления без снижения их качества.

Результаты проведённых исследований позволили авторам разработать ресурсосберегающую технологию изготовления керамических изделий из оксида алюминия методом плазменного напыления. Технология внедрена в производство на ряде предприятий Российской Федерации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Функциональные покрытия и огнеупорные керамические изделия различного назначения из чистого оксида алюминия могут быть получены методом плазменного напыления. Исходный материал для осуществления плазменного напыления чистого оксида алюминия – альфа-модификация оксида алюминия (корунд). При прохождении через плазму и в ходе укладки на напыляемой поверхности фазовый состав частиц оксида алюминия изменяется.

Сразу после завершения операции плазменного напыления фазовый состав материала плазменнонапылённого покрытия или изделия представляет собой набор модификаций оксида алюминия. В большинстве случаев это  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ - модификации оксида алюминия, находящиеся в различных соотношениях друг с другом.

На соотношение этих модификаций оказывают влияние режимы напыления, температура напыляемой поверхности, наличие воды в зоне напыления, толщина покрытия.

Увеличение в составе материала покрытия химически активной  $\gamma$ -модификации оксида алюминия приводит к значительному увеличению адгезионной прочности сцепления материала покрытия с материалом напыляемой стальной поверхности. Эффект достигается за счёт образования шпинелеподобных химических соединений на границе покрытие-подложка вследствие химического взаимодействия  $\gamma$ -модификации оксида алюминия с оксидами железа, образующимися вследствие активной подачи воды в зону напыления.

Термическая обработка плазменнонапылённого изделия приводит к изменению соотношения фазовых модификаций материала этого изделия (оксида алюминия), а при температуре 1250 °С оксид алюминия полностью превращается в корунд.

Каждый переход одной фазовой модификации оксида алюминия в другую сопровождается изменением объёма вещества покрытия.

Изменения объёма, происходящие вследствие фазовых превращений, вызывают соответствующее изменение пористости в материале плазменнонапылённого изделия (покрытия). В связи с этим на величину пористо-

сти материала изделия можно влиять термической обработкой, а также режимами напыления и выбором способа охлаждения напыляемой поверхности.

Пористость плазменнонапылённых  $Al_2O_3$ -покрытий зависит от режимов напыления, дистанции напыления, температуры подложки и толщины покрытия. Для минимизации пористости покрытия требуется, чтобы расстояние между плазмотроном и напыляемой поверхностью составляло 120 мм, шероховатость напыляемой поверхности подложки была минимально возможной, температура подложки – по возможности более высокой, а толщина покрытия наоборот – как можно более малой.

Все факторы, приводящие к увеличению пористости покрытий, одновременно приводят к уменьшению значений твёрдости этих покрытий (при измерении по методу Виккерса).

Твёрдость плазменнонапылённых  $Al_2O_3$ -покрытий можно увеличить лазерной обработкой поверхности покрытия.

Метод измерения твердости по Виккерсу (равно как и по Бринеллю и по Роквеллу) не пригоден для получения достоверных данных о твердости материала пористых керамических изделий и покрытий.

Увеличение твёрдости покрытий одновременно приводит к повышению их износостойкости.

Износостойкость и коррозионную стойкость  $Al_2O_3$ -покрытий можно увеличить, закрывая поры лазерной обработкой поверхности покрытия или полимерными пропитками.

Для устранения возможности проникновения вредных газообразующих примесей через поры плазменнонапылённых изделий из чистого оксида алюминия, предназначенных для плавки сплавов или выращивания металлических монокристаллов, на внешнюю поверхность этих изделий целесообразно наносить специальные геттерные покрытия. При использовании огнеупорных форм с геттерным титановым покрытием процесс выращивания в них металлических монокристаллов становится нечувствительным к присутствию в атмосфере камеры выращивания остаточного азота, газообразных соединений углерода и паров воды.

Образующиеся при изготовлении плазменнонапылённых изделий отработанные порошки оксида алюминия после разделения по фракциям и проведения магнитной сепарации, могут быть повторно использованы при изготовлении керамических изделий и покрытий методом плазменного напыления без снижения их качества.

## СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пикунов М.В., Беляев И.В., Сидоров Е.В. Кристаллизация сплавов и направленное затвердевание отливок. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2002. – 214с.

Pikunov M.V., Belyaev I.V. and Sidorov E.V. Crystallization of Alloys and Directed Solidification of the Casts [in Russian]. - Vladimir Gos. Univ., Vladimir (2002).

2. Беляев И.В., Моисеев А.В. Степнов А.А., Кутепов А.В. Совершенствование технологии плавки и разливки магнитотвёрдого сплава ЮНДКТ5АА // Литейщик России. 2013. № 4. С. 36 - 38.

Belyaev I.V., Moiseev A.V., Stepnov A.A., Kutepov A.V. Improvement of melting and pouring technology for magnetically hard alloy YNDKT5AA // Foundryman of Russia, 2013, №4, p.36-38.

3. Stepnov A., Kutepov A., Belyaev I., and Kolchugina N. Phase composition and service properties of refractory ceramic mold for single crystal drowing // in: Proc. Conf. METAL- 2012 (Brno, Czech Republic, May 23-25, 2012), CD: ISBN 978-80-87294-29-1, Tanger Ltd., (2012), pp.1-4.

4. Belyaev I.V., Stepnov A.A., Kireev A.V. and Pavlov A.A. Refractory ceramic products from pure oxides with getter coatings // Refractories and Industrial Ceramics, March 2018, vol.58, issue 6, pp.615-617.

5. Rice R.V. The Porosity Dependence of Physical Properties of Materials: A Summary Review. // Key Eng. Mater., vol.115, 1995, h.1-20.

6. Kown S.H., Jan Y.K., Hong S.H., Lee J.S. And Kim A.E. Calcium Phosphate Bioceramics with Varios Porosities and Dissolution Rates // J. Am. Ceram. Soc., vol.85 (No 12), 2002, p. 3129-3131.

7. Матрёнин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика. – Томск : Изд-во ТПУ, 2004. 75с.

Matrenin S.V., Slosman A.I. Enginiiring Ceramics [in Russia]. - Tomsk Politech. Univ., Tomsk (2004).

8. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология, материалы : учеб. для вузов. - М. :Машиностроение, 1992. 432 с.

Kudinov V.V., Bobrov G.V. Coating by spraying. Theory, technology, materials. A teacher for universities [in Russia]. - М. : Mashinostroenie, 1992. 432 p.

9. Донской А.В., Клубникин В.С. Электроплазменные процессы и установки в машиностроении. – Л.: Машиностроение, Ленингр. Отд-ние, 1979. 221с.

Donskoy A.V., Klubnikin V.S. Electroplasma processes and installations in mechanical engineering [in Russia]. – L.: Mechanical Engineering, Leningrad. Ser., 1979. 221p.

10. Техника и технологии нанесения покрытий: учеб. пособие / В.Я. Фролов, В.С. Клубникин, Г.К. Петров, Б.А. Юшин. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. 387 с.

Technique and technology of coating / V.Ya.Frolov, V.S. Klubnikin, G.K. Petrov, B.A. Yushin.: Study guide [in Russia]. – SPb.: Polytechnic Publishing House. University, 2008. 387 p.

11. Новая керамика / под ред. П.П. Будникова. – М.: Стройиздат, 1969. 309 с.

New ceramics / Ed. P.P.Budnikov [in Russia]. – M.: Stroyizdat, 1969, 309p.

12. Керамика высокоогнеупорных окислов / под ред. Д.Н. Полубо-яринова и Р.Я. Попильского. – М.: Metallurgia, 1977. 304 с.

Ceramics of highly refractory oxides. / Ed. D.N. Poluboyarinov and R.Ya. Popilsky [in Russia]. – M.: Metallurgy, 1977. 304p.

13. Косенко Н.Ф. Полиморфизм оксида алюминия // Изв. вузов. Хи-мия и химическая технология. 2011, т.54. Вып. 5. С. 3-16.

Kosenko N.F. Alumina polymorphism [in Russia] // Izv. Universities. Chemistry and chemical technology. 2011, t.54. issue 5. pp. 3 - 16.

14. Hinklin T., Toury B., Gervais C., Babonneau F., Gislason J.J., Morton R.V., Lain R.V. Liquid-feed flame spray pyrolysis of metalloorganic and inorganic alumina sources in the production of nanoalumina powders. // Chem. Mater., 2004, 16, pp.21-30.

15. McPerson R. A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. // Surf. Coat. Technol., 39/40 (1989), pp.173-181..

16. Yang Yuanzheng, Zhu Youlan, Liu Zhengyi, Chuang Yuzhi. Lazer remelting of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic coatings and subsequent wear resistance. //Materials Science and Engineering, A291, (2000), pp.168-172.

17. Xiaodong Wu, Duan Weng, Luahua Xu, Hengde Li. Structure and performance of  $\gamma$ -alumina washcoat deposited by plasma spraying. // Surface and Coatings Technol., 145, (2001), pp.226-232.

18. Sivakumar G., Rajiv O. Dusane, Shrikant V. Joshi. A novel approach to process phase pure  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by solution precursor plasma spraying. // *Journal of the European Ceramic Society*, 33, (2013), pp.2823-2829.

19. Иванцовский И.И., Зверев У.А., Вахрушев Н.В., Бандюров И.В. Исследование адгезионной прочности плазменных металлокерамических износостойких покрытий. // *Актуальные проблемы машиностроения*, 2016, №3, с.77-81.

Ivantsivsky I.I., Zverev U.A., Vakhrushev N.V., Bandyurov I.V. The study of the adhesive strength of metal-ceramic plasma wear-resistant coatings [in Russia]. // *Actual problems of mechanical engineering*, 2016, No. 3, pp.77-81.

20. Балдаев П.Х., Хамицев Б.Г., Прокофьев М.В., Балдаев С.Л., Ахметгареева А.М., Исмагилова Р.Р. Особенности полиморфных превращений детонационных покрытий из оксида алюминия. // *Упрочнение: технологии и покрытия*, 2015, №4 (124), с.25-33.

Baldaev P.Kh., Khamitsev B.G., Prokofyev M.V., Baldaev S.L., Akhmetgareeva A.M., Ismagilova R.R. Features of polymorphic transformations of detonation coatings of aluminum oxide [in Russia]. // *Hardening: technology and coatings*, 2015, No. 4 (124), pp. 25-33.

21. Павлов А.А., Кутепов А.В., Беляев И.В. Оптимизация режимов плазменного напыления покрытий из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунда) // *Технические науки: от вопросов к решениям* // Сб. науч. тр. по итогам междунар. науч.-практ. конф. - Томск, 2017. №2. С. 19 - 21.

Pavlov A.A., Kutepov A.V., Belyaev I.V. Optimization of plasma spraying of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum) coatings [in Russia]. // *Technical sciences: from questions to solutions.* / Coll. works on the results of the inter. scientific practical Conf. number 2. - Tomsk, 2017, p.19-21.

22. Zhijian Yin, Shunyan Tao, Xiaming Zhou. Effect of the thickness on properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by plasma spraying. // *Materials characterization*, 62 (2011), pp.90-93.

23. Hao Du, Jae Heyg Shin, and Soo Wohn Lee. Study on Porosity of Plasma-Sprayed Coatings by Digital Image Analysis Method. // *Journal of Thermal Spray Technologe*, Vol.14(4) Decembre, 2005, pp.453-461.

24. Oskan Sarikaya. Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process. // *Surface and Coatings Technologe*, 190, (2005), pp.388-393.

25. Oskan Sarikaya. Effect of the substrate temperature on properties of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. // *Materials and Design*, 26, (2005), pp.53-57.
26. Yang Gao, Xiaolei Xu, Zhijun Yan, Gang Xin. High hardness alumina coatings prepared by low power plasma spraying. // *Surface and Coatings Technology*, 154 (2002), pp.189-193.
27. Yan Dianran, He Jining, Wu Jianjun, Qiu Wangi, Ma Jing. The corrosion behaviour of plasma spraying Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic coating in dilute HCl solution. // *Surface and Coatings Technology*, 89 (1997), pp.191-195.
28. E.Celik, I.A.Sengil, E.Avci. Effects of some parameters on corrosion behaviour of plasma-sprayed coatings. // *Surface and Coatings Technology*, 97 (1997), pp.355-360.
29. Zhou R.S., Snyder R.J. Structures and Transformation Mechanisms of the eta-gamma and theta transitions aluminas by X-ray Rietveld refinement. // *Acta Crystallogr.*, 1991, B.47, pp.617-630.
30. Wang Y., Brandari S., Mitra A., Parkin S., Moore Y., and Aywood A. Ambient-Condition nano-Alumina Formation Through Molecular Control. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, B.631, S.2937-2941.
31. Aguilar-Santillan J., Balmori-Ramirez H., Bradt R.C., Sol-gel formation and kinetic analysis of the in-situ/seif-seeding transformation of bayerite [Al(OH)<sub>3</sub>] to alpha-alumina. // *Journal of Ceramic Processing and Reserch*, 2004, V.5, No.3, pp.196-202.
32. Bagwell R.B., Messing G.L. Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1999, V.82, No.4, pp.825-832.
33. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление. – М.: Машиностроение, 1985. 239 с.
- Hasui A., Morigaki O. Surfacing and spraying [in Russia]. - М.: Mashinostroenie, 1985. 239 p.
34. Чичканов В.П. Технология и экономика порошковой металлургии. - М.: Наука, 1989. 208 с.
- Chichkanov V.P. Technology and economics of powder metallurgy [in Russia]. - М.: Science, 1989. 208 p.
35. Физико-химические свойства окислов / под ред. Г.В. Самсонова. - М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
- Physical and chemical properties of oxides. / Ed. G.V.Samsonov [in Russia]. - М.: Metallurgy, 1978. - 472p.

36. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. - М. : Металлургия, 1967. – 792 с.

Yavoisky V.I. Theory of steel production processes [in Russia]. - М.: Metallurgy, 1967. – 792 p.

37. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. - М. : Металлургия, 1986. – 463 с.

Popiel S.I., Sotnikov A.I., Boronenkov V.N. Theory of metallurgical processes [in Russia]. - М.: Metallurgy, 1986. – 463 p.

38. Кащеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров : справ. изд. - М. : Теплотехник, 2004. – 352 с.

Kashcheev I.D. Properties and application of refractories. Reference edition [in Russia]. - М.: Teplotehnik, 2004. – 352 p.



*Научное издание*

БЕЛЯЕВ Игорь Васильевич  
СТЕПНОВ Алексей Александрович  
КИРЕЕВ Андрей Викторович  
и др.

ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ  
И ИЗДЕЛИЙ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Монография

*Издается в авторской редакции*

Подписано в печать 26.06.24.  
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 4,19. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.  
600000, г. Владимир, ул. Горького, 87.