

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй

А.Д. Погребняк, Ю.Н. Тюрин

В обзоре рассмотрено современное состояние работ по использованию плазменных струй для модификации свойств поверхности металлических изделий, исследованию процессов легирования и массопереноса элементов. Обсуждается влияние параметров термической плазмы на эффективность обработки поверхности металлических материалов. Анализируются структура и свойства защитных покрытий, полученных посредством воздействия импульсной плазмы. Рассмотрено новое направление формирования комбинированных покрытий. Их структура и свойства изучены на примере Fe, Cu, сталей и сплавов, включая титановые сплавы; показана возможность управления процессом модификации с помощью воздействия импульсных плазменных струй. Проанализированы физические факторы, влияющие на процессы модификации, нанесение покрытий, и их влияние на структуру и свойства металлических, металлокерамических и керамических покрытий.

PACS numbers: 52.77.-j, 81.15.-z, 81.65.-b, 82.45.Bb

Содержание

1. Введение (515).
2. Обработка материалов термической плазмой (515).
 - 2.1. Уплотнение порошков с помощью термической плазмы.
 - 2.2. Нанесение покрытий в результате воздействия термической плазмы.
 - 2.3. Синтез порошков с помощью радиочастотной термической плазмы.
 - 2.4. Получение импульсных плазменных струй.
 - 2.5. Описание метода получения высокоэнергетической плазменной струи.
3. Модификация свойств металлов, сплавов и упрочнение поверхностного слоя импульсной плазменной струей (522).
 - 3.1. Процессы легирования и массопереноса в результате воздействия импульсной высокоскоростной струи.
 - 3.2. Поверхностное упрочнение и модифицирование титановых сплавов с использованием импульсной плазменной технологии.
 - 3.3. Нанесение металлических покрытий на подложку.
4. Керамические и металлокерамические покрытия, нанесенные на металлическую подложку (530).
 - 4.1. Фазовый и элементный состав оксида алюминия и его свойства.
 - 4.2. Твердый сплав WC-Co.
 - 4.3. Структура и морфология покрытия из твердого сплава $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$.
 - 4.4. Структура и свойства порошкового покрытия из сплавов алюминия (Al-Co, Al-Ni).

5. Особенности структуры и физико-механических свойств гибридных и комбинированных покрытий (535).
 - 5.1. Структура и свойства гибридных покрытий из $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr/TiN}$, нанесенных на подложку из стали.
 - 5.2. Физико-механические свойства и структура покрытий из никелевых сплавов до и после облучения электронным пучком.
 6. Взаимодействие импульсной плазмы с поверхностью металла (540).
 7. Заключение (542).
- Список литературы (543).

1. Введение

Термическая плазма в состоянии локального термодинамического равновесия может быть образована дуговым разрядом высокой интенсивности (ток $I > 100$ А) или радиочастотным разрядом (РР) при высокой плотности мощности и давлениях, превышающих 10 кПа (0,1 атм). В такой плазме температура электронов и тяжелых частиц одинакова, а плотность частиц зависит только от температуры (химическое равновесие). Термоплазменная технология стала интенсивно развиваться в 1960-х годах, и уже к 1980-м годам определилась основная область ее применения — это материаловедение. С конца XX века обработка материалов термической плазмой привлекает все большее внимание исследователей для решения прикладных задач, в том числе и для применения в разных отраслях промышленности.

2. Обработка материалов термической плазмой

Обработка материалов термической плазмой используется для создания покрытий и модификации свойств материалов, что является одной из основных, наиболее

А.Д. Погребняк. Сумской институт модификации поверхности, 40030 Сумы, а/я 163, ул. Роменская 87, корп. "М", Украина
Тел. (8-10-380-542) 22-03-38.
E-mail: apogrebnyak@ua.fm

Ю.Н. Тюрин. Институт электросварки НАН Украины им. О.Е. Патона
30650 Киев, ул. Боженко 11, Украина
Тел. (10-380-44) 261-50-34. E-mail: ytyurin@i.com.ua

Статья поступила 9 сентября 2004 г.

важных физико-технических проблем материаловедения. Это направление включает не только разработку новых материалов, но и очистку используемых материалов, сохранение материалов (путем твердой облицовки, нанесения покрытий и т.д.) и создание новых методов обработки, более энергоэффективных, производительных, наносящих меньший экологический ущерб окружающей среде. Обработка высокотемпературной плазмой уже играет важную роль в развитии этих направлений. Ее потенциал для развития новых технологий, связанных с материалами, общепризнан и многие научные лаборатории во всем мире уже занимаются исследованиями в этой интересной области.

Уплотнение порошков, плазменное напыление защитных покрытий, формирование композиционных покрытий — типичные примеры, когда плазма используется в качестве мощного теплового источника. В мировых масштабах стоимость работ с применением плазменного напыления оценивается в миллионы долларов ежегодно. В основном, эта технология используется в авиационной промышленности, медицинском протезировании, при обработке минералов и в химической промышленности.

Проволочно-дуговое напыление — это недорогой и эффективный способ нанесения покрытий на металлы и сплавы. Он привлекает все большее внимание в области автомобилестроения. Несмотря на то, что способ покрытия поверхности металлов и сплавов с помощью нанесения химических паров высокотемпературной плазмой находится пока в стадии исследований и разработки, его применение в промышленности весьма перспективно, поскольку позволяет получать высококачественные керамику, алмазы, сверхпроводящие пленки.

Еще одна область, нашедшая признание в наши дни, а также являющаяся очень перспективной, — это плазменный синтез тонких порошков из различных химических соединений, включая оксиды металлов, карбиды, нитриды, бориды и их комбинацию. На сегодняшний день практический интерес представляют частицы нанометрового размера, которые являются ключевым элементом для получения материалов с высокими инженерными свойствами.

2.1. Уплотнение порошков с помощью термической плазмы

Уплотнение порошков — одна из наиболее простых и успешно развивающихся технологий обработки материалов. Сюда входит расплавление материала на макро-частицы на лету и последующее его охлаждение и замораживание, что происходит перед тем, как он соберется на дне уплотняющей камеры или в соответствующем коллекторе, что зависит от плотности частиц и их размера. Используя либо постоянный ток (ПТ), либо индуктивно-спаренные плазменные соединения (радиочастотные (РЧ) горелки), проводят уплотнение и сферидизацию самых разных материалов — от металлов с низкой точкой плавления (как медь и никель) до керамических оксидов (таких, как оксид алюминия, оксид циркония, стабилизированный иттрием) и тугоплавких металлов (как молибден и вольфрам). Типичные фотографии, полученные с помощью электронного микроскопа, показывающие морфологию отдельных частиц до и после уплотнения с помощью индуктивно-связанных плазменных РЧ-горелок, приведены на рис. 1 для

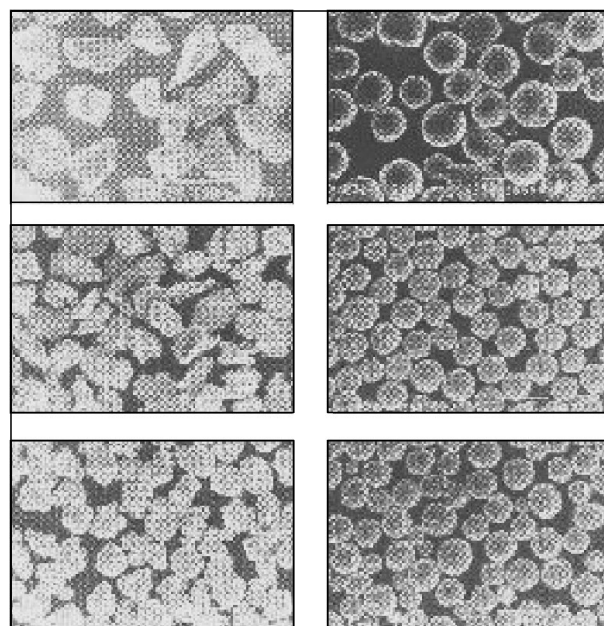


Рис. 1. Электронные микрофотографии исходных (слева) и плазменно-уплотненных (справа) алюминиевых (верхний ряд), молибденовых (средний ряд) и вольфрамовых (нижний ряд) порошков.

порошков алюминия, молибдена и вольфрама (средний диаметр частиц составляет от 45 до 76 мкм).

2.2. Нанесение покрытий в результате воздействия термической плазмы

Плазменное напыление покрытий из металлов, керамики и композитных материалов — хорошо развитая технология, которая в настоящее время используется в промышленных масштабах для нанесения защитных покрытий и композиционных материалов. За последние 10 лет в авиакосмической и химической промышленности с использованием этой технологии решены многие прикладные задачи. Типичным примером является плазменное напыление циркония, стабилизированного иттрием, в качестве термозащитного покрытия для лопаток турбин и liners (клапанов, внутренних стенок) струйных камер сгорания. Износостойкие покрытия WC-Co или Cr_2O_3 все большее применение находят также в машиностроении. Другой пример промышленного применения плазменного напыления — нанесение титановых сплавов и гидроксилатапитов на суставные соединения (hipjoints), что позволяет обеспечить более прочные и долговечные соединения с костной тканью по сравнению с теми, что получены химическим цементированием.

В большинстве этих способов в качестве источника тепла используется переменный ток плазменной горелки для того, чтобы порошок расплавился на лету прежде, чем осядет на поверхность подложки. В зависимости от химического состава напыляемого материала процесс осуществляется в разных газовых средах (Ar , Ar/H_2 , Ar/He и т.д.) при атмосферном или пониженном давлении. Сейчас во многих случаях для плазменно-напыляемых покрытий и нанесения покрытий используются индуктивно-соединенные радиочастотные плазменные горелки. Их основное преимущество — химическое разнообразие в плане используемого плазменного газа. Все это оказалось возможным благодаря отсутствию электродов, что позволяет работать в нейтраль-

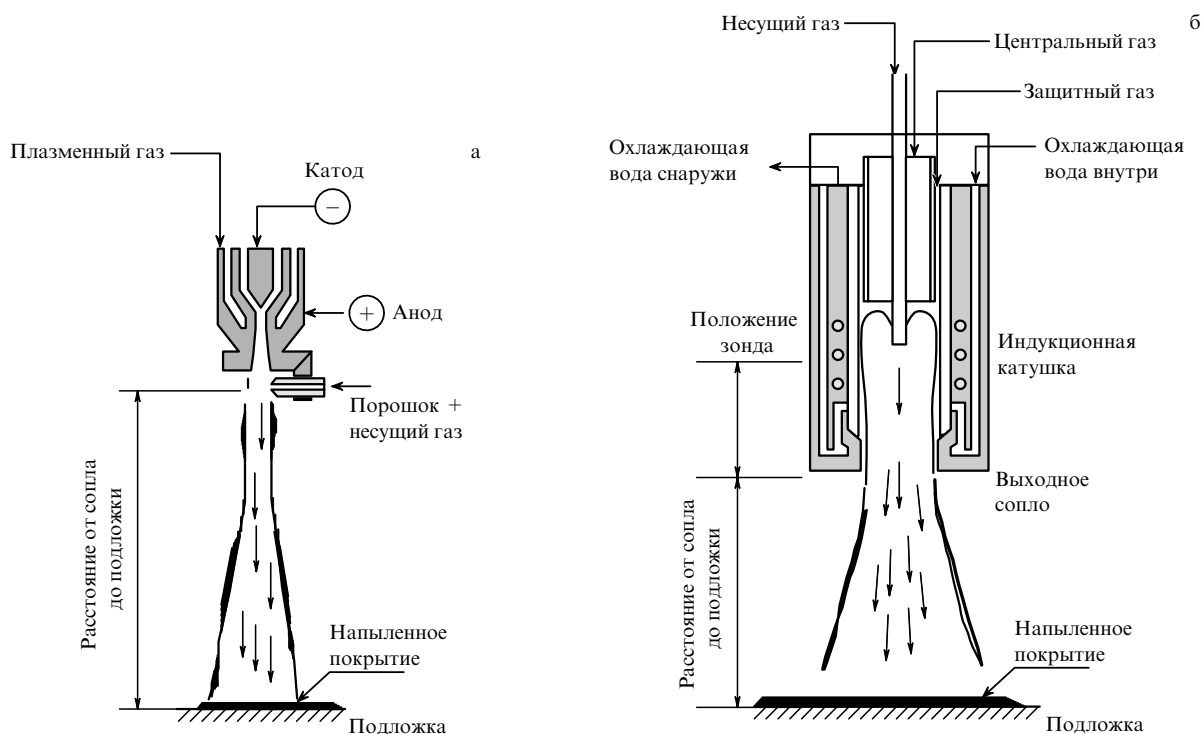


Рис. 2. Схема процесса плазменного впрыскивания при постоянном токе (а) и радиочастотном режиме (б).

ной, окислительной или недостаточной среде (атмосфере) при атмосферном или пониженном давлении. В зависимости от химического состава плазменного газа можно осуществлять реактивное нанесение покрытий. В этом случае химический состав получаемого покрытия отличается от исходного материала. На рисунке 2 показана схема основных концепций с использованием постоянного тока и индуктивного соединения радиочастот плазмы при нанесении покрытий. На эту тему был опубликован ряд статей [1 – 5].

Проволочно-дуговое (ПД) напыление (wire-arc) — энергоэффективный процесс, который является наиболее экономичным процессом в случае термического способа нанесения покрытий. Он широко применяется при покрытии инженерных структур для их защиты от коррозии и износа [5, 6]. Тепло, генерируемое электрической дугой, возникающей между концами двух проволок, расплавляет эти концы. Расплавленные капельки переносятся скоростной струей газа и воздействуют на подложку, где и формируют покрытие (рис. 3). Проволочки подаются непрерывно, обеспечивая постоянный зазор.

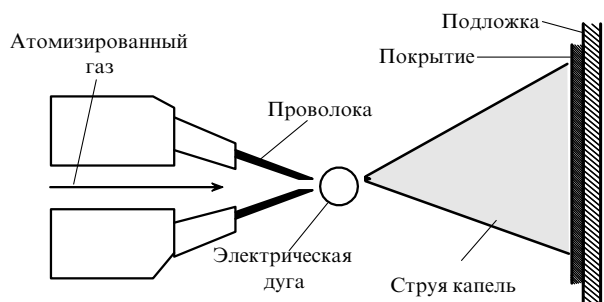


Рис. 3. Схема впрыскивания плазменной струи с использованием проволочно-дугового процесса.

Недавние разработки в области проволочно-дугового напыления продвинули эту технологию вперед, в результате чего стало возможным получение высококачественных покрытий [7–9]. В этой технологии используется воздушная атомизация. Ее основные преимущества заключаются в доступности и экономии сжатого воздуха. В процессе воздушной атомизации при проволочно-дуговом напылении содержание оксида в напыляемом покрытии относительно велико вследствие окисления материала расплавленной проволоки, что увеличивает твердость покрытия настолько, что улучшается абразивная стойкость покрытий.

Однако содержание оксидов может быть ограничивающим фактором для получения высококачественных покрытий, так как оксиды могут уменьшать силу адгезии покрытия и подложки. Покрытия со слабой адгезией могут отслаиваться в процессе работы раньше срока. К тому же твердые частицы оксидов, находящиеся в объеме напыляемых покрытий, создают проблемы при механической обработке. Кроме того, покрытия, напыленные с воздушной атомизацией, часто имеют высокую пористость, что плохо, поскольку это позволяет коррозирующим жидкостям поступать через покрытие к подложке, уменьшая его защитные способности. Еще один недостаток воздушной атомизации — выгорание сплавляющих элементов (таких, как Cr и C), содержащихся в исходных проволоках. Эти элементы являются существенными ингредиентами для получения необходимых характеристик покрытий. Вследствие их выгорания становится невозможным получение необходимых специфических характеристик покрытий. По этой причине в качестве атомизирующего газа стали применять инертные газы или CO_2 . Однако даже напыление с использованием CO_2 может приводить к сильному окислению покрытия в результате проникновения большого количества воздуха. Кроме того, проникновение большого количества

воздуха может вызвать сильное падение температуры и скорости газового потока. Чтобы избежать проникновения воздуха, надо защитить поток атомизирующего газа от окружающей атмосферы.

Исследования Миннесотского университета по проволочно-дуговому напылению нержавеющей стали на алюминиевые подложки с использованием CO_2 в качестве атомизирующего газа и CO_2 в качестве защиты показали, что можно существенно снизить содержание оксидов при наименьших потерях хрома в покрытии при одновременном уменьшении уровня пористости [10].

В процессе TPCVD (нанесение покрытий с помощью химических паров в термической плазме) высокоэнергетическая термическая плазма (с температурой до 10^4 К и выше) образует предвестники парообразующей фазы высокой плотности для нанесения относительно толстых пленок. Хотя технология TPCVD находится еще в начальной стадии развития, она будет применяться в случаях, которые можно отнести к промежуточным между медленными процессами напыления, такими, как усиление с помощью плазмы, физическое нанесение покрытий в виде пара под низким давлением и CVD, и высокоскоростным высокотемпературным нанесением покрытий с помощью напыления (обсуждается далее в данной работе).

Рассмотрим типичную схему TPCVD для нанесения алмазных пленок. Плазменная горелка с постоянным током генерирует высокотемпературную скоростную плазменную струю, которая сталкивается с охлажденной подложкой. При температурах, близких к температурам горелки на выходе из сопла, превышающим 10^4 К, исходный материал, инжестрированный в плазму, быстро испаряется и диссоциирует и вследствие высоких скоростей (порядка $1,000 \text{ м с}^{-1}$) ускоряется к подложке. Перед охлажденной подложкой образуется граничный слой, который характеризуется крутыми (резкими) градиентами температуры. Этот тонкий граничный слой и резкие градиенты температуры создают благоприятные условия для достижения намеченной цели. Определенные свойства плазменной струи, сталкивающейся с подложкой, в комбинации с фиксированной температурой подложки определяют свойства граничного слоя, включая его толщину. Поскольку толщина граничного слоя и соответствующие градиенты, так же как и температура подложки, влияют на газовую фазу и химический состав поверхности, эти параметры и определяют скорость нанесения пленок и их качество.

Вследствие интенсивного, неоднородного нагрева подложки плазменной струей поддержание неоднородной температуры — задача не простая. Чтобы достигнуть однородности, предлагались различные схемы охлаждения подложки, организация соответствующего движения плазмы относительно подложки, применение многих горелок. Кроме ПТ-плазменной струи использовались радиочастотные, гибридные и микроволновые виды плазмы. Для увеличения объема плазмы плазменные горелки размещались, как описано в работе [11].

Однако в каждом из этих реакторов режимы нанесения покрытий почти аналогичны режимам нанесения особых пленок. Тип покрытий, используемых в TPCVD, — относительно толстые пленки ($> 10 \text{ мкм}$), которые другими способами при высоких скоростях нанести нельзя, так как материал при нормальном давлении находится не в жидкой фазе. Примеры таких

покрытий — алмазное покрытие и покрытие SiC. Для других целей необходимы тонкие пленки — эпитаксиальные или пленки с высокой степенью ориентации, например сверхпроводящие пленки с высокой T_c или пленки из циркония, стабилизированного иттрием. Вследствие сверхрешеточных свойств алмаза TPCVD-метод привлек внимание, поскольку позволил достичь более высоких линейных скоростей наращивания пленок по сравнению со всеми другими методами, используемыми сегодня [12–14].

2.3. Синтез порошков с помощью радиочастотной термической плазмы

Среди многих методов, используемых для приготовления тонких порошков, синтез тонких порошков, особенно тугоплавких материалов с использованием радиочастотной плазмы, которая обеспечивает очень высокие температуры и резкие градиенты температур, является привлекательным и химически несложным.

Кроме того, сверхнасыщение паров, обеспечивающих движущую силу для конденсации частиц, очень велико, что приводит к образованию ультратонких частиц при гомогенном образовании зародышей (активирующих центров). Керамические порошки, такие, как короиды, нитриды, оксиды и твердые расплавы, хорошо синтезируются в реакторах радиочастотной плазмы. Сегодня эта технология известна как РЧ-плазменный синтез, при котором РЧ-плазма служит средой обработки. Для синтеза тонких порошков применяется РЧ-плазма, образующаяся в результате высокоинтенсивных дуг (переменный или постоянный ток) и высокочастотных разрядов (радио- или микроволновой частоты). Последние достижения в разработке новых реакторов и усовершенствование процесса позволили улучшить качество порошков, получаемых методом РЧ-плазмы. Усовершенствования осуществлены благодаря использованию радиочастотного, гибридного реактора на постоянном токе [15], реактивных погруженных дуг (RSA) [16], многочисленных плазменных струй и жидкоинжекторных плазменных реакторов с противотоком. Все они направлены на достижение максимальных температур нагрева, максимальное перемешивание и максимальное время нахождения материала в плазме. Для синтеза тонких пленок используется либо сам разряд, либо плазменный факел разряда, идущего вдоль по потоку. Реагентами при плазменном РЧ-синтезе могут быть газы, жидкости или твердые вещества до их инъекции в плазму. Однако для металлов исходная газовая фаза строго ограничена. Поэтому наиболее часто используемые при высокотемпературном плазменном синтезе реагенты — это твердые вещества. Несколько лет назад был разработан метод жидкой инъекции, который позволил преодолеть трудности, связанные с инъекцией твердых веществ, в результате чего газовые реагенты получили преимущество [17].

В данном случае обычная радиочастотная плазменная горелка образует высокотемпературную плазменную струю, как правило, из инертного газа. Ионизированный исходный материал в жидком состоянии инжестрируется из отверстия, расположенного напротив плазменной струи. Исходный материал имеет вид тонкого тумана, движущегося в направлении, противоположном плазменной струе, в результате чего образуется постоянно циркулирующий вихревой поток. Такая

постоянная циркуляция увеличивает время нахождения исходного материала в относительно горячей зоне, обеспечивая его полное испарение и диссоциацию. Быстро остывающий поток, исходящий из горячей зоны, вызывает сверхнасыщение диссоциированных паров исходного материала, что, в свою очередь, приводит к получению желаемого химического состава и формированию частиц тонкого порошка посредством гомогенизации. Порошок собирается в камере-коллекторе с водяным охлаждением и на фильтре, расположенном на выходе этой камеры. Такой же базовый принцип используется и в других реакторах и для других жидких исходных материалов.

Раньше большая часть работ по оксидному синтезу проводилась на бинарных соединениях. Многие годы широкомасштабное производство TiO_2 (пигмент) осуществлялось с помощью дуговых газовых нагревателей мегаваттного диапазона.

С продвижением вперед технологии синтеза плазмы с жидкой инъекцией за последние 12 лет с помощью ПТ- и РЧ-плазмы синтезированы многокомпонентные (трех-, четырехкомпонентные и более) твердые оксидные растворы, включая алюминиты, феругиты и хромиты [17–20], а также высокотемпературные оксидные сверхпроводники [17, 21–25]. Помимо получения таких "экзотических" оксидных соединений, сфера применения термического плазменного синтеза оксидов была минимальной.

Вместе с тем большие и постоянные усилия были направлены на РЧ-плазменный синтез неоксидных керамических порошков. Большой интерес проявлялся к нитридам, затем шли карбиды и, наконец, бориды. Наиболее распространенные реагенты для РЧ-плазменного синтеза неоксидной керамики — это твердые вещества и галиды (галоиды). Для получения чистых ультратонких порошков керамических материалов были разработаны электродуговые и безэлектродные радиочастотные плазменные реакторы. Хорошо зарекомендовали себя новые плазменные реакторы, в которых использовались множественные горелки или комбинированные и генерированные ПТ- и РЧ-плазмы, а также новые подходы к осуществлению синтеза. Более детально см. исследование [26].

Материалы, структура которых образована частицами размером от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров, демонстрируют свойства, заметно отличающиеся от свойств тех же материалов, но с большим размером зерен [27]. Примером таких отличий могут служить большая твердость, улучшенная пластичность, а также любопытные оптические и электронные свойства материалов. Радиочастотный плазменный синтез — эффективный метод генерирования сверхтонких частиц, что уже отмечалось выше. Скорости охлаждения в плазменных генераторах являются решающим параметром, который определяет динамику образования и роста частиц [28].

В работе [29] описаны эксперименты, в которых плазмосодержащий исходный материал в парообразном состоянии расширялся через сверхзвуковое сопло с разогретой керамической стенкой. Такая система предполагает конфигурацию одномерного потока с одномерными градиентами температуры в направлении потока в сопле, что приводит к высокой однородности скорости охлаждения. Кроме того, наличие сопла обес-

печивает более высокие скорости охлаждения, чем другие способы. С помощью этой системы были синтезированы сверхтонкие частицы SiC (используя реагенты SiCl_4 и CH_4). Согласно экспериментальным данным частицы, полученные таким путем, имеют узкие пики распределения порядка нескольких нанометров. Средний диаметр частиц SiC и Si составлял около 8,5 нм, и у 90 % частиц диаметр не превышал 16 нм [30].

2.4. Получение импульсных плазменных струй

В конце XX и в начале XXI века сформировалось новое направление в использовании термической плазмы — импульсная плазменно-детонационная технология. Эта технология, обеспечивая хорошее качество покрытий, высокие скорости осаждения, является более эффективной за счет импульсного характера процесса и малого расхода реагентов и расширяет возможности в решении фундаментальных и прикладных задач.

Современная техника нанесения качественных покрытий развивается по пути создания методов, которые обеспечивают высокую скорость потока наносимого материала благодаря использованию детонационных устройств [30, 31], различного типа ракетных камер сгорания [32, 33] и электромагнитных рельсотронов [34–36].

Исследования показывают [37], что для формирования плотного, хорошо прилегающего к поверхности изделия покрытия достаточно даже без нагрева иметь скорость частиц сплава на основе металлов до $600–1000 \text{ м с}^{-1}$.

В устройствах, где скоростная струя продуктов сгорания формируется в ракетных камерах сгорания, расходуется не менее 10 м^3 газа для нанесения 1 кг покрытий на основе карбидов вольфрама [33]. Максимальная скорость частиц диаметром $45 \pm 10 \text{ мкм}$ достигает $600–650 \text{ м с}^{-1}$. Для формирования скоростного потока продуктов сгорания в камерах сгорания (КС) сжигают $30–150 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$ горючей смеси. Однако производительность нанесения покрытия и его качество, как правило, не пропорциональны увеличению тепловой мощности [32]. Большой объем компонентов горючей газовой смеси необходим, вообще говоря, только для создания скоростной струи продуктов сгорания, но проблема равномерного распределения порошкового материала по сечению струи не решена, и вследствие этого не решена проблема полезного использования энергии.

Получают развитие электромагнитные методы ускорения и нагрева порошков [34–36]. В электромагнитных ускорителях типа рельсотрона ускорение и нагрев рабочего газа и порошка осуществляются в результате действия пондеромоторных сил, возникающих при прохождении тока по электродам (рельсам) и токопроводящему слою газа (плазме). Энергия, которая передается плазме, пропорциональна силе тока. Для достижения скорости $2–4 \text{ км с}^{-1}$ необходимо иметь силу тока в 150 кА. При этом длительность процесса разгона составляет 120 мкс, а температура плазмы достигает 20000°C [38].

Более удачный тип рельсотрона, который используют для нанесения покрытий, предложен в [34–36]. В этом аксиальном рельсотроне скорость плазменного "поршня" составляет до 10 км с^{-1} при силе тока 20 кА. На выходе из рельсотрона скорость плазмы достигает

4 км с⁻¹, что обеспечивает ускорение порошка и формирование высококачественного покрытия из твердых сплавов на основе карбидов вольфрама и оксидов алюминия.

Локализация дуги в плазменном слое (поршне) и эрозия электродов (рельсов) ограничивают область применения электромагнитных систем. Кроме того, они имеют сложные устройства для коммутации электрического тока силой 20–150 кА с частотой 2–10 Гц, что ограничивает их надежность и работоспособность.

Газовые детонационные системы для нанесения покрытий [30–32, 39] обеспечивают скорость напыляемых порошков до 1000 м с⁻¹ и их нагрев до температуры плавления при одинаковой производительности с устройствами на основе ракетных камер сгорания, но имеют в десятки раз меньшую тепловую мощность. Формирование скоростной газовой струи в детонационных устройствах осуществляется за счет реализации детонационного режима сгорания и не зависит от объема сгораемой горючей смеси. Несмотря на эти преимущества, технология детонационного нанесения покрытия не находит широкого применения вследствие сложности устройств, которые предназначены для дозирования и подачи порошкового материала. Кроме того, детонационные устройства имеют ограничения по мощности единичной импульсной струи продуктов сгорания, что снижает надежность технологии нанесения покрытий.

Известные детонационные устройства для нанесения покрытий [30, 31, 35, 36, 40] в основном отличаются методом подачи в камеру сгорания напыляемого порошка и газов. Разработаны устройства для нанесения покрытий с применением боковой подачи порошков и использованием газодинамических систем управления [39]. Газы и порошок вводятся при понижении давления в камеру сгорания периодически после выбрасывания скоростной струи продуктов сгорания.

2.5. Описание метода получения высокоэнергетической плазменной струи

Из всей известной техники, используемой для формирования импульсных плазменных струй, можно выделить ускорители рельсотронной и коаксиальной геометрии, которые наиболее эффективны для модифицирования поверхности и нанесения покрытий. Экспериментальное и теоретическое исследование импульсных ускорителей рельсотронной и коаксиальной геометрии хорошо представлено в монографии [36].

В настоящее время разрабатывается новое направление в технологии модифицирования и нанесения покрытий, базирующееся на электромагнитных ускорителях продуктов сгорания горючих газовых смесей [41–48].

Предложено [31] (рис. 4а) смешивание компонентов горючей смеси и инициирование детонации осуществлять в специальной камере 1, которая вынесена отдельно от импульсного устройства для генерирования плазмы — плазмотрона. Плазмотрон состоит из внутреннего конического электрода 2 и внешнего электрода-катода 3. Между двумя коаксиальными электродами в межэлектродном зазоре 4, который имеет длину l , наведено электрическое поле E посредством источника высокого напряжения 5. В центральном электроде встроен расходимый металлический стержень 6. Стер-

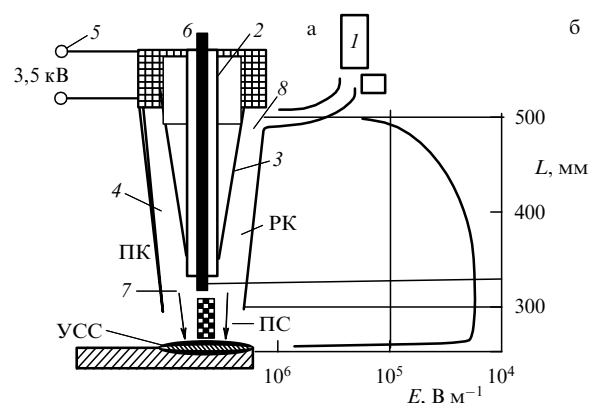


Рис. 4. Схема импульсно-плазменного устройства с электромагнитным принципом ввода дополнительной энергии: (а) схема плазмотрона для создания импульсной плазменной струи: ПК — плазменный канал, УСС — ударно сжатый слой, ПС — плазменная струя, РК — реакционная камера; (б) график изменения напряженности электрического поля (L — длина РК).

жень, как правило, изготавливается из тугоплавких металлов и сплавов. Импульсный плазмотрон содержит ствол 7, который предназначен для ускорения и нагрева порошка. Длина ствола H выбирается в зависимости от элементного состава и дисперсности порошка. Для напыления твердого сплава длина ствола $H = 300$ мм. Порошок вдувается в ствол через трубопровод 8.

В детонационную камеру 1 подают компоненты горючей газовой смеси. После их смешивания осуществляют инициирование детонации смеси. Затем продукты сгорания поступают из детонационной камеры 1 в межэлектродный зазор 4 и замыкают электрическую цепь источника 5. Электропроводный слой продуктов сгорания под влиянием газодинамической и электромагнитной сил ускоряется. Вводимый в ствол 7 порошок нагревается и ускоряется импульсной плазмой. Металлический расходимый стержень 6 при нагреве испаряется и обеспечивает ввод в плазменную струю легирующих элементов. При выбросе импульсной плазменной струи из плазмотрона она замыкает электрическую цепь между электродом (анодом) и поверхностью изделия (катодом). В результате прохождения по этой струе электрического тока образуется импульсное магнитное поле, а плазма и порошок нагреваются также и за счет джоулевого тепловыделения.

Энергетические параметры импульсной плазмы определяются из решения известной двумерной нестационарной задачи распространения детонационной волны (ДВ) в электрическом поле между двумя коаксиальными телами вращения (электродами). Эта задача была упрощена, и средние значения температуры, скорости, давления и плотности продуктов сгорания по оси рабочей камеры (РК) получены без учета изменения ее сечения [49, 50].

Геометрические и энергетические параметры двумерной нестационарной задачи распространения ДВ усреднялись по ширине межэлектродного зазора РК по формуле

$$\langle X \rangle = \frac{1}{h} \int_0^h X dh, \quad (1)$$

где X принимает значения $B, E, j, w, \dots, h$ — усредненная ширина кольцевого зазора; B — магнитная индукция; E — напряженность электрического поля; j — электрический ток; w — скорость течения плазмы.

Интегрирование (1) велось по нормали к поверхности электродов. Расчетные параметры зависели лишь от времени и расстояния вдоль образующей РК до места инициирования ДВ, которое обозначим l . Длину РК считаем равной L . В принятом приближении положение фронта ДВ характеризуется функцией $l = l_D(t)$, а скорость ДВ — равенством $D = dl_D/dt$. Поверхность фронта ДВ разбивалась на отрезки, нормальные к поверхности электродов РК. Усиление ДВ определяется из уравнения

$$M_D = \frac{D}{a_0} = \frac{1}{a_0} \frac{dl_D}{dt}, \quad (2)$$

где a_0 — приращение энергии в ДВ вследствие вложения электромагнитной энергии.

Принимаем, что векторы электрического тока $\langle j \rangle$ и напряженности $\langle E \rangle$ перпендикулярны образующей поверхности электродов, а вектор скорости плазменной струи $\langle w \rangle$ параллелен ей. Основанием для этого служит узость зазора между электродами ($h = 6-8$ мм) [51].

Течение газа в канале за ДВ описывается системой дифференциальных уравнений в частных производных с учетом геометрических параметров РК: длины РК L , площади сечения кольцевого зазора A , угла между коническими образующими электродов РК β . Для расчета параметров на ДВ как функции пройденного ею расстояния l применим метод Уизема [52]. Число Маха ДВ $M_D = M_D(l)$ определяется решением дифференциального уравнения с учетом постоянной интегрирования (акустической характеристикой c^+). Газодинамические параметры выражены через число Маха M_D стационарной ДВ. Комбинируя уравнения газовой динамики, получаем следующую систему уравнений:

$$\frac{dP}{dl} + \rho a \frac{dw}{dl} = \frac{j_h}{w+a} \left(\frac{\gamma-1}{\sigma} j_h + \frac{a}{c} B \right) - \frac{\gamma P w}{w+a} \frac{1}{A} \frac{dA}{dl}, \quad (3)$$

$$(w+a) \frac{d}{dl} = \frac{\partial}{\partial l} + (w+a) \frac{\partial}{\partial l}, \quad (4)$$

где γ — показатель адиабаты продуктов сгорания; P, ρ — давление и плотность; w — среднее значение скорости газа за ДВ; a — приращение энергии газа за ДВ вследствие вложения электромагнитной энергии; j_h — электрический ток; σ — проводимость плазмы; c — безразмерная постоянная, связанная с суммарной концентрацией положительных ионов; l — текущая длина РК.

В уравнения подставляются следующие значения параметров: $B = 0$, $j_h = \sigma E_0$. Здесь E_0 — усредненный вектор напряженности электрического поля перед ДВ. Он равен разности потенциалов на электродах, деленной на ширину кольцевого зазора.

Введем новые безразмерные величины Z и x вместо M_D и l :

$$Z = \sqrt{1 - \frac{M_j^2}{M_D^2}}, \quad x = \frac{l}{L}. \quad (5)$$

По известному значению $Z = Z(x)$ найдем формулы для расчета газодинамических параметров за ДВ:

$$D = \frac{a_0 M_j}{\sqrt{1-Z^2}}, \quad (6)$$

$$P = \frac{P_0 M_j^2 \gamma}{(\gamma+1)(1-Z)}, \quad (7)$$

$$\rho = \frac{\rho_0(\gamma+1)}{\gamma-Z}, \quad (8)$$

$$U = \frac{M_j a_0}{\gamma+1} \sqrt{(1+Z)(1-Z)}, \quad (9)$$

$$T = \frac{T_0 M_j^2 (\gamma-Z)}{(\gamma+1)^2 (1-Z)}. \quad (10)$$

В формулах (5)–(10) M_D — число Маха детонации, P — давление, ρ — плотность плазмы, U — суммарная скорость, T, T_0 — температура плазмы после усиления электромагнитным полем и без поля. Функция $Z(x)$ определяется решением обыкновенного дифференциального уравнения, которое интегрируется в элементарных функциях,

$$l \left(1 + Z + \sqrt{\gamma(\gamma-Z)(1+Z)} \right) \frac{dZ}{dx} = K(1-Z)^2 \sqrt{1-Z^2} - \gamma(1-Z^2) \frac{1}{A} \frac{dA}{dx}, \quad (11)$$

где

$$l = \sqrt{\frac{\gamma}{(\gamma-Z)(1+Z)}}.$$

Для расчета геометрических параметров импульсного плазмотрона примем $\gamma = 1,2$ — показатель адиабаты продуктов сгорания; $M_j = 5,0$ — число Маха стационарной ДВ; $\rho_0 = 1 \text{ кг м}^{-3}$ — начальная плотность продуктов сгорания, $E_0 = 35 \text{ В м}^{-1}$ — напряженность электрического поля в межэлектродном зазоре. $A = A(l)$ — суммарная площадь сечения кольцевого зазора, перпендикулярного к оси РК.

Проведем численное интегрирование обыкновенного дифференциального уравнения при заданных начальных условиях $Z(x) = 0$. Решение $Z(x)$ представим в неявной форме.

Решение уравнения (11) запишем в виде формулы для расчета коэффициента усиления энергии. В случае $dA/dx = 0$ параметр K является параметром масштабного подобия:

$$K = \frac{\delta E_0^2 (\gamma-1)(\gamma+1)^2 L}{\gamma a_0 \rho_0 M_j^3}, \quad (12)$$

где

$$\delta = c \frac{(kT)^{3/2}}{e^2 \ln A \sqrt{8\pi m_e}}. \quad (13)$$

Здесь k — постоянная Больцмана; T — температура; m_e , e — масса и заряд электрона; $\ln A$ — кулоновский логарифм, значение которого зависит от температуры и степени ионизации плазмы в РК.

При численном интегрировании пренебрегаем переменностью $\ln A$, считая $\ln A = 10$. Также принимаем, что сечение кольцевого зазора не изменяется: $dA/dx = 0$, а $E_0 = 35 \text{ В м}^{-1}$. В результате полученная зависимость

изменения параметра масштабного подобия записывается в виде

$$K = K_0 \frac{(\gamma - Z)^{3/2}}{(1 - Z)^{3/2}}. \quad (14)$$

Расчетное распределение увеличения температуры T и чисел Маха M_j , M_D газа за фронтом детонационной волны по длине межэлектродного зазора реакционной камеры l/L для различных значений напряженности электрического поля E соответствуют наблюдаемому, и вблизи отношения $l/L \approx 1$ максимальная температура составляет примерно $3,0 \times 10^4$ К при длине зазора около 40 мм. Энергия плазменной струи увеличивается нелинейно. Ее максимальные значения достигаются на выходе из плазмотрона.

Из анализа формул (6)–(14) следует, что температуру, давление, скорость и плотность импульсной плазменной струи можно изменять в широких пределах. Эти параметры зависят от длины РК, угла конусности, величины зазора между электродами и напряженности электрического поля.

Результаты численного интегрирования обыкновенного дифференциального уравнения показали, что при увеличении E_0 в разгон ДВ включается второй фактор — подвод джоулева тепла. Принимаем, что проводимость за ДВ обусловлена электронным механизмом. Это предположение допустимо в случае, когда в газе соизмеримы концентрации ионов и электронов. При этом разгон волны сопровождается увеличением температуры, что в свою очередь приводит к возрастанию скорости и плотности плазменной струи. Напряженность поля в РК уменьшается по ходу движения плазменного поршня, что связано с понижением напряжения на обкладках конденсатора и увеличением межэлектродного зазора, но при этом проводимость плазменного слоя растет. В результате стабилизируется расход энергии с конденсаторов преобразователя и обеспечивается плавность ввода энергии в ДВ. При начальной напряженности электрического поля более 100 В м^{-1} скорость увеличения проводимости плазмы высока и достаточно 100 мм длины РК для того, чтобы наступил ее пробой электрическим разрядом.

Наиболее эффективно на энергетические характеристики импульсного потока плазмы влияет длина рабочей камеры. Изменяя длину РК, можно получать следующие технологические характеристики импульсной плазмы: плотность мощности струи в диапазоне от 10^4 до 10^7 Вт см^{-2} , температуру от 5×10^3 до 3×10^4 К, скорость от 2000 до 8000 м с^{-1} . Максимальные значения энергии плазменной струи достигаются в плазмотроне при длине РК более 0,5 м.

Согласно результатам проведенных исследований в диапазоне длин РК от 0,3 до 0,5 м скорость плазменной струи изменяется мало, что было учтено при оптимизации размеров плазмотрона для нанесения покрытий. Импульсный плазмотрон [39, 40, 49] предназначен для модифицирования поверхности изделий и газотермического нанесения высококачественных покрытий из металлов, твердого сплава и оксидов металла.

Подача компонентов горючей смеси и порошкового материала в плазмотрон осуществляется непрерывно, что удешевляет технологии нанесения покрытий и технологические устройства.

3. Модификация свойств металлов, сплавов и упрочнение поверхностного слоя импульсной плазменной струей

3.1. Процессы легирования и массопереноса в результате воздействия импульсной высокоскоростной струи

В работе [53] авторы проводили легирование α -Fe с помощью электрода из Мо при обработке импульсной высокоскоростной струей. Параметры режимов обработки образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Режимы обработки образцов

Номер	Материал	Число импульсов	Дистанция, мм	Частота, Гц	Углубление, мм	Емкость, мкФ
1	α -Fe	4	40	1,5	30	800
2	α -Fe	10	40	1,5	30	800
3	α -Fe	15	40	1,5	30	800
4	α -Fe	20	40	1,5	30	800

Результаты рентгенофазового анализа показали, что основной фазой после облучения является ОЦК-Fe (объемно центрированная кристаллическая решетка с $d = 2,866$), а кроме того образуется фаза Fe_7Mo_6 с параметрами решетки 2,157 (2,15); 2,086 (2,08); 1,811 (1,80), и возможна фаза FeMo с параметрами 2,157 (2,14); 2,086 (2,09) (в скобках приведены значения из справочника).

На рисунке 5 представлены энергетические спектры резерфордского обратного рассеяния ионов, полученные для α -Fe после воздействия плазменной струи (а), и спектры упругого резонанса на протонах в районе $E_p = 1745$ К (б), полученные для этого же образца. На спектре рис. 5а видна граница (кинетического фактора) для Fe и для Мо, уширение спектра в нижней части спектра с правой стороны, а образование небольшой полочки свидетельствует о том, что вблизи поверхности в слое толщиной около 300 нм образуется соединение с таким составом, как FeMo_2 . Кроме того, на спектре, полученном с помощью резонанса на протонах, четко виден пик углерода.

На рисунке 5в приведен также спектр упругого резонанса на протонах для образца Fe, обработанного большим числом импульсов. Как видно из спектра, наряду с ростом концентраций углерода и азота в поверхностном слое повышается концентрация кислорода вблизи поверхности (около 40 ат. %). Дальнейшее увеличение числа импульсов приводит к еще большему росту концентрации кислорода на поверхности. Для легирующего элемента (продукта эрозии и испарения электрода) наблюдается иная картина. Наибольшая концентрация Мо обнаружена вблизи поверхности (т.е. в слое толщиной до 10 мкм). При 10 импульсах предельная концентрация Мо составляет около 8 ат. %, а максимум расположен на глубине примерно 7 мкм от поверхности.

Показано, что с увеличением числа импульсов концентрация углерода растет незначительно, а концентрация кислорода уже после 15 импульсов достигает 40 ат. %. Легирование Мо поверхностного слоя прохо-

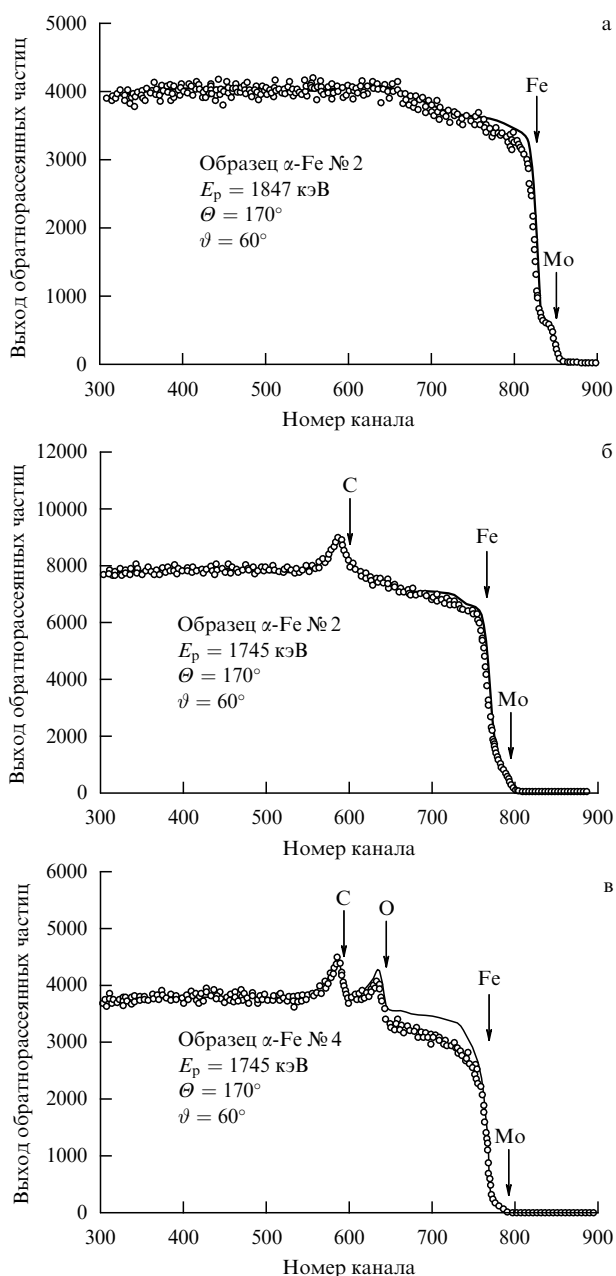


Рис. 5. (а) Энергетический спектр резерфордского обратного рассеяния, полученный при использовании $^4\text{He}^+$ с энергией 1847 кэВ для образца α -Fe после импульсной плазменной обработки (число импульсов — 10, $\Theta = 170^\circ$, $\vartheta = 60^\circ$); (б) энергетический спектр, полученный методом упругого резонанса протонов с $E_p = 1745$ кэВ, для определения концентрации углерода и азота на образце α -Fe (режим тот же); (в) энергетический спектр, полученный методом упругого резонанса протонов с $E_p = 1745$ кэВ, для определения концентрации углерода и кислорода для α -Fe, обработанного импульсной плазменной струей (число импульсов — 20).

дит через максимум при увеличении числа импульсов от 4 до 20, достигая максимальной концентрации около 8 ат. % после воздействия на поверхность α -Fe 10 импульсами высокоскоростной импульсной струи.

Анализируя структуру поперечного шлифа образца α -Fe, авторы обращают внимание на то, что толщина оплавленного слоя после воздействия 10 импульсами плазменной струи достигает 50 мкм.

Таким образом, авторы работы [53] показали, что, используя плазмотрон с эродирующим электродом из

Мо, можно легировать приповерхностный слой, по крайней мере, на глубину до 10 мкм, а поверхностный слой образца насытить (легировать) не только Мо, но и кислородом, углеродом, а также оплавливать поверхностный слой толщиной, намного большей области легирования.

3.2. Поверхностное упрочнение и модифицирование титановых сплавов с использованием импульсной плазменной технологии

В работе [54] проводили исследование эффективности импульсно-плазменной обработки на образцах технического титана BT1-0 и его сплавов BT6, BT23 и BT22 с использованием таких методов, как рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия (РЭМ), вторичная ионная масс-спектрометрия, а также измеряли микротвердость с помощью алмазной пирамидки Виккерса [54].

Рентгенофазовый анализ показал, что в исходном состоянии образцы титана марки BT1-0 содержат только α -фазу Ti, а сплавы BT6, BT22 и BT23 еще и β -фазу Ti. Во всех сплавах на поверхности присутствует оксидная пленка, в основном естественного оксида TiO_2 (рутила), которая является барьером для дальнейшей диффузии кислорода внутрь покрытия [55]. Методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) четко фиксируются пики TiO^+ и TiO .

Импульсная плазменная обработка (ИПО) технического чистого титана в режиме оплавления шестью импульсами удельной мощностью ~ 1 МВт см^{-2} привела к существенным структурно-фазовым изменениям в приповерхностном слое. При сравнении дифрактограмм, снятых для образцов титана марки BT1-0 в исходном состоянии и после ИПО, в последней можно заметить существенные изменения. Во-первых, появились интерференционные линии δ -TiN, ϵ_1 -Ti₂N, ϵ_3 -Ti₃N и TiC, что свидетельствует об образовании нитридных и карбидных фаз (рис. 6а–д). Наличие карбида и нитридов титана зафиксировано также методом МСВИ. Учитывая размытость интерференционных линий и наличие значительного количества δ -TiN и TiC, можно предположить, что в α -Ti образовался твердый раствор азота и углерода.

Во-вторых, вследствие разрушения расходуемого молибденового электрода в процессе ИПО произошло внедрение молибдена и нитрида молибдена Mo_2N , образовавшегося в плазменной струе в результате взаимодействия молибдена с азотом, в поверхность титана, причем молибден (β -стабилизатор) не растворялся в титане, а остался в виде отдельных включений, на что указывает появление пиков Мо и Mo_2N на дифрактограмме.

В-третьих, в 2 раза возросла интенсивность пиков TiO_2 (анагаса) и незначительно — TiO_2 (рутила).

По сравнению с исходным состоянием ИПО сплава BT6 в режиме оплавления поверхности привела к исчезновению пика, соответствующего β -фазе, что свидетельствует о насыщении материала матрицы α -стабилизирующими элементами N, C и O, входящими в состав плазмы. Дифрактограмма сплава BT6 после ИПО отличается от аналогичной дифрактограммы титана марки BT1-0 отсутствием пиков, соответствующих фазе ϵ_3 -Ti₃N. Образование фазы ϵ_3 -Ti₃N в сплаве BT6 обнаружено только после обработки 15 импульсами.

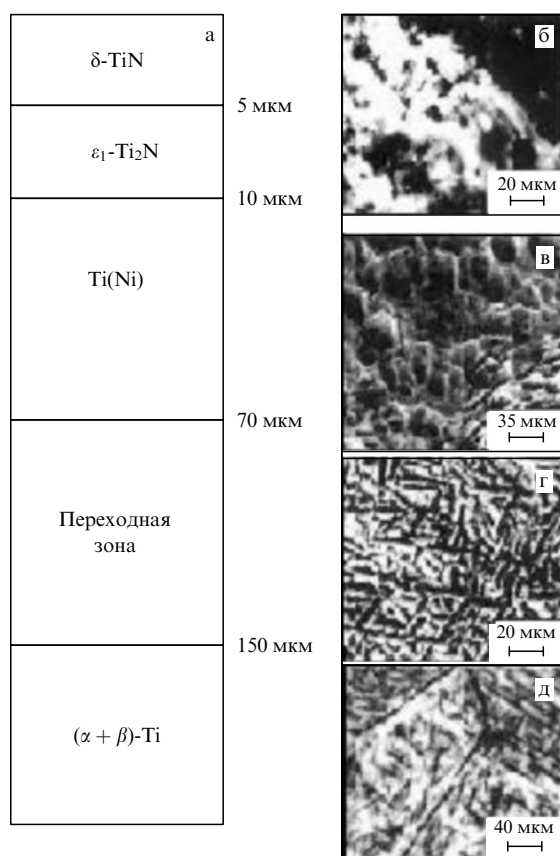


Рис. 6. Структура поверхностного азотированного слоя сплава ВТ6: (а) условная схема структуры, (б) РЭМ-снимок зоны твердого раствора азота в титане, (в) общая структура азотированного слоя, (г) переходная зона, (д) основа.

ИПО сплава ВТ6 в режиме без оплавления поверхности привела к насыщению поверхностного слоя компонентами плазмы (N, O) в результате термодиффузии и плазменного удара, что повлияло на образование карбидной и нитридных фаз. Неравномерное остывание по глубине образца благоприятствовало формированию мартенситных α' - и α'' -фаз. На поверхности сплава находится δ -TiN двух видов: пористый темного цвета и сплошной золотисто-желтого цвета общей толщиной меньше 1 мкм. Под этим слоем размещается прослойка фазы ε_1 -Ti₂N. Общая толщина модифицированного слоя при таком режиме плазменной обработки не превышает нескольких микрометров. Такие структурно-фазовые изменения вызвали незначительное увеличение микротвердости сплава ВТ6 (в $\sim 1,1$ раз).

В сплаве ВТ22 после ИПО (1 импульс) почти полностью исчезли пики α -Ti и увеличилась интенсивность пиков β -фазы. ИПО в режиме оплавления поверхности этого сплава привела к образованию почти 100 %-ной β -фазы, если не учитывать фазы внедрения. Это не удивительно, поскольку коэффициент β -стабилизации $K_\beta = C/C_{\min}$ (C — концентрация β -стабилизатора в сплаве; $C_{\min}$ — наименьшая концентрация, при которой сплав из β -области может приобрести 100 %-ную β -структуру) для этого сплава составляет 1,05 [56]. При этом пики β -фазы становятся более размытыми, что также свидетельствует о насыщении сплава ВТ22 компонентами плазмы. Дополнительно появились пики (200) δ -TiN и (112) ε_1 -Ti₂N средней интенсивности и TiC

слабой интенсивности. Отличием диффрактограмм, полученных для сплава ВТ23 после плазменной обработки, по сравнению с аналогичной диффрактограммой для сплава ВТ22 являются большие интенсивности пиков α -Ti, δ -TiN, ε_1 -Ti₂N и TiC.

Послойный рентгеноструктурный анализ косо́го шлифа с помощью растрового электронного микроскопа показал, что структура модифицированной поверхности имеет слоистое строение. На поверхности расположен δ -TiN толщиной до нескольких микрометров, имеющий мелкозернистое строение, под ним находится узкая прослойка ε_1 -Ti₂N и зона твердого раствора азота в титане. Эта зона состоит из овальных зерен как для чистого α -Ti (сплав ВТ1-0), так и для $(\alpha + \beta)$ -Ti (сплавы ВТ6, ВТ23, ВТ22). Толщина азотированной зоны зависит от марки сплава. Чем больше β -фазы в исходном состоянии содержит сплав, тем меньше толщина модифицированного слоя. Из результатов РЭМ видно, что в отличие от технически чистого титана (ВТ1-0), в $\alpha + \beta$ -сплавах (ВТ6, ВТ22, ВТ23) между газонасыщенным слоем и основным металлом образовалась переходная зона в виде зерен с пластинчатой морфологией. Учитывая пластинчатое строение зерен этой зоны, характерное для α -фазы титана, и наличие мартенсита, обнаруженного в сплаве ВТ6 после ИПО в режиме без оплавления поверхности, авторы посчитали, что переходная зона может представлять собой мартенситную фазу.

Для выявления влияния числа импульсов на процессы фазообразования при ИПО исследовались образцы сплава ВТ6, обработанные разным количеством импульсов (1; 5; 10 и 15 импульсов). При увеличении числа импульсов размытость максимумов интерференционных линий уменьшается. Снижается также интенсивность линий α -фазы, а интенсивность линий δ -TiN и TiC повышается. Уменьшение размытости линий α -Ti и рост интенсивности максимумов интерференционных линий δ -TiN и TiC при увеличении количества импульсов объясняется переходом азота и углерода из "свободного" состояния в связанное, т.е. образованием нитрида и карбида титана.

Процесс роста на поверхности нитридов и карбидов, скорее всего, зависит от скорости диффузии насыщающего элемента и определяется, в основном, температурой, а также длительностью и количеством импульсов. Наличие кислорода значительно ускоряет диффузию азота [56]. Общее содержание азота в приповерхностном слое в связанном состоянии (δ -TiN) при увеличении числа импульсов повышается до 40 ат. %.

Исследование морфологии сплава ВТ23 после ИПО как двумя, так и шестью импульсами с помощью растрового электронного микроскопа показало, что на облучаемой поверхности формируется рельеф, имеющий характерную морфологию в виде упорядоченных впадин и вершин, ориентированных преимущественно поперек движения растекающейся вдоль поверхности плазмы. По мнению авторов работы [56], это объясняется тем, что при действии потока частиц на поверхность твердого тела индивидуальные ударные волны сталкиваются внутри подложки, образуя локальные очаги повышенного давления [57, 54].

При исследовании рельефа поверхности титана марки ВТ1-0 и его сплавов (ВТ6, ВТ23, ВТ22) после ИПО с различным числом импульсов было установ-

лено, что микрогеометрия рельефа определяется как условиями эксперимента, так и типом обрабатываемого сплава. Например, если поверхность сплава ВТ23 после ИПО двумя импульсами имеет волнистый характер с незначительным количеством газовых пузырьков, то поверхность титана ВТ1-0, обработанного двумя импульсами, рыхлая, пористая, с большим количеством газовых пузырьков. ИПО сплава ВТ22 тремя импульсами привела к разбрызгиванию материала по поверхности.

Таким образом, рельеф поверхности титановых сплавов в результате ИПО может изменяться от волнистого до пористого и даже может иметь вид разбрызганной капли в зависимости от типа титанового сплава, числа импульсов и их интенсивности. Кроме того, формирование волнистого рельефа вызывает значительные напряжения, что может привести к образованию трещин.

Авторы предполагают, что импульсно-плазменная обработка может обеспечивать высокие эксплуатационные свойства (износостойкость, жаропрочность, коррозионную стойкость) с повышением пластичности и прочности исходного материала.

При измерении микротвердости, когда нагрузка в титане ВТ1-0 и его сплавах ВТ6, ВТ22 и ВТ23 составляла 50 Г, после ИПО отпечатков пирамидки на поверхности не было обнаружено, что указывает на высокую микротвердость приповерхностного карбидного и нитридного слоев. Поэтому измерение микротвердости в исходном состоянии и после ИПО проводили при нагрузке 200 Г. В этом случае тонкий карбидный и нитридный слои продавливаются и, в основном, измеряется микротвердость газонасыщенной и переходной зон исходного материала, хотя карбидный и нитридный слои вносят свой вклад в интегральную величину микротвердости.

Исследования микротвердости (табл. 2) показали, что максимальной микротвердостью в исходном состоянии обладают образцы из сплава ВТ22, минимальной — образцы из технически чистого титана ВТ1-0. После ИПО наблюдается обратная картина: максимальной микротвердостью обладают образцы технически чистого титана ВТ1-0, обработанного шестью импульсами в режиме оплавления поверхности, минимальной

микротвердостью — образцы сплава ВТ22. Согласно [54, 56] эффективность упрочнения сплавов в области однофазных α -твердых растворов обычно уменьшается с увеличением содержания растворенного элемента. Этот эффект, по-видимому, связан с тем, что зависимость прочностных свойств β -сплавов от концентрации легирующих элементов описывается не линейной, а параболической зависимостью, так что при большем содержании легирующих элементов способность β -сплавов к упрочнению исчерпывается.

Повышение микротвердости титановых сплавов в результате ИПО, вероятнее всего, вызвано возникновением метастабильных мартенситных фаз, образованием нитридов и карбида титана, увеличением плотности дефектов и толщины модифицированного слоя.

3.3. Нанесение металлических покрытий на подложку

3.3.1. Покрытия из нержавеющей стали SS 316 L на подложке из малоуглеродистой стали. На рисунке 7 приведены энергетические спектры резерфордского обратного рассеяния ионов $^4\text{He}^+$ (б) и упругого резонанса на протонах (а) для образцов с нанесенным покрытием. Как видно, из полученных данных, в поверхностном слое значительна концентрация углерода и кислорода, кроме того, наблюдается пик Мо. По результатам анализа были определены концентрации элементов в поверхностном слое покрытия глубиной до 10 мкм (табл. 3). Из таблицы видно, что толщина оксидного слоя составляет около 1,8 мкм, причем максимальная концентрация кислорода около 40 ат. %, а углерода — около 18,5 ат. %. Причем, если использовать известную формулу [58, 59], мы можем из отношений сигналов О и Fe определить стехиометрию оксида, которая близка к Fe_3O_4 . Наблюдается также перераспределение примеси и уменьшение концентрации Ni (до нескольких процентов) и Cr (от 3 до 8 ат. % в слое толщиной до 1 мкм).

На рисунке 8 отчетливо видно, что покрытие неоднородно и состоит из смеси областей разной травимости, т.е. отличающихся химическим составом. Приведена структура травленного шлифа стали SS-400 и покрытия из 316L. Исследования показали, что поверхность контакта покрытия и стали сильно изрезана.

Таблица 2. Микротвердость титановых сплавов

Сплав	Состав	Состояние	Микротвердость, ГПа
ВТ1-0	99,46 % Ti (технический титан)	Исходное ИПО 2 импульсами с оплавлением ИПО 6 импульсами с оплавлением	2,576 ± 0,011 6,649 ± 0,014 9,103 ± 0,017
ВТ6	Ti-6 % Al-4 % V	Исходное ИПО 6 импульсами без оплавления ИПО 1 импульсом с оплавлением ИПО 5 импульсами с оплавлением ИПО 6 импульсами с оплавлением ИПО 5 + 5 импульсами с оплавлением ИПО 5 + 5 + 5 импульсами с оплавлением	3,696 ± 0,010 4,084 ± 0,012 5,031 ± 0,011 6,288 ± 0,013 7,688 ± 0,017 7,353 ± 0,012 8,199 ± 0,015
ВТ23	Ti-5,5 % Al-2 % Mo-4 % V-1 % Cr-1 % Fe	Исходное ИПО 6 импульсами с оплавлением	3,425 ± 0,012 6,835 ± 0,015
ВТ22	Ti-5 % Al-5 % Mo-5 % V-1 % Cr-1 % Fe	Исходное ИПО 1 импульсом с оплавлением ИПО 3 импульсами с оплавлением ИПО 6 импульсами с оплавлением	4,161 ± 0,010 4,972 ± 0,016 5,031 ± 0,012 5,106 ± 0,014

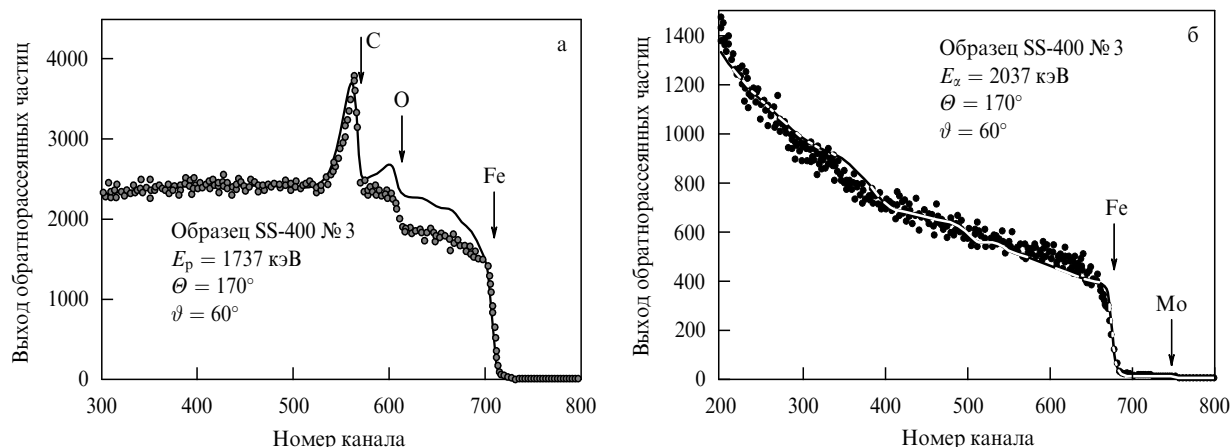


Рис. 7. (а) Энергетические спектры, измеренные для образцов из стали SS-400 с нанесенным покрытием из порошка нержавеющей стали 316L, упругий резонанс на протонах при $E_p = 1737$ кэВ, $\theta = 170^\circ$, $\varphi = 60^\circ$. (б) Энергетические спектры, измеренные для образцов из стали SS-400 с нанесенным покрытием из порошка нержавеющей стали 316L с помощью резерфордовского обратного рассеяния для этого же образца при $E_2 = 2037$ кэВ, $\theta = 170^\circ$, $\varphi = 60^\circ$.

Таблица 3. Концентрация элементов (ат.%) в покрытии из SS-316L

Глубина покрытия, нм	Mo	Ni	Fe	Cr	O	C
135,8	0,49	3,57	35,19	2,48	39,73	18,54
271,4	0,51	4,35	38,78	4,89	36,88	14,59
407,6	0,52	5,14	42,22	5,88	35,20	11,04
542,6	0,54	6,05	47,91	6,76	31,25	7,49
805,1	0,56	7,29	54,55	8,07	24,62	4,91
1298,4	0,59	8,95	63,51	13,56	11,11	2,28
1775,9	0,60	10,43	68,09	17,69	3,19	0,00
2716,0	0,60	10,44	71,06	17,90	0,00	0,00
4478,6	0,60	10,44	71,06	17,90	0,00	0,00
10353,9	0,60	10,44	71,06	17,90	0,00	0,00

Сталь SS-400, используемая в качестве подложки для нанесения покрытия, в исходном состоянии имела поликристаллическую структуру на основе α -Fe. Внутри зерен феррита в большинстве случаев наблюдалась субструктура с хаотически распределенными дислокациями. Скалярная плотность дислокаций $\sim 10^{10}$ см $^{-2}$. В отдельных случаях в ферритных зернах присутствовала субзеренная структура. Исследуемая сталь относится к двухфазным материалам — второй фазой являются частицы цементита, расположенные внутри зерен феррита и по их границам.

На рисунке 9 изображена структура стали в зоне контакта с покрытием. Как и в исходном состоянии, сталь имеет двухфазное строение — состоит из зерен феррита и частиц цементита, расположенных внутри и по границам зерен. В большинстве случаев в зернах наблюдается дислокационная субструктура в виде ячеек. Анализируемый слой находится в напряженном состоянии.

На это указывают изгибные экстинкционные контуры, наблюдаемые в зернах феррита (см. рис. 9). Еще одна характерная особенность состояния стали в зоне контакта с покрытием — это наличие в зернах феррита выделений второй фазы в виде большого количества частиц округлой формы, размеры которых составляют 25–30 нм (см. рис. 9). В этом случае в зернах наблюдается высокая плотность дислокаций (7×10^{10} см $^{-2}$). Анализ микроэлектроннограммы (б) свидетельствует о том, что

данные частицы являются карбидной фазой типа Me_3C , (Fe, Cr) $_3C$.

Покрытие в зоне контакта со сталью имеет нанокристаллическое строение. Размеры кристаллитов изменяются в пределах от 4 до 25 нм (см. рис. 9). О малых размерах кристаллитов свидетельствует также кольцевое строение микроэлектроннограммы, которая получена с данного участка материала. Анализ микроэлектроннограмм показывает, что нанокристаллические образования являются оксидом типа Fe_3O_4 .

Приповерхностный слой, расположенный на глубине 5–10 мкм от свободной поверхности, сформирован поликристаллической фазой на основе твердого раствора хрома и никеля в железе (Fe, Cr, Ni). Размеры кристаллитов изменяются в пределах от 0,1 до 0,3 мкм.

Слой покрытия, лежащий на расстоянии 0,5 мкм от свободной поверхности, содержит большое число частиц оксидной фазы типа $\sim Fe_3O_4$, расположенных внутри и по границам кристаллитов фазы (Fe, Cr, Ni). Частицы имеют округлую форму и средние размеры ~ 25 нм. В отдельных случаях оксидная фаза формирует поликристаллические пленки с размером кристаллитов ~ 2 нм. Слой покрытия, лежащий на свободной поверхности, сформирован фазой типа Fe_3O_4 с размерами кристаллитов в пределах 15–20 нм. На малые размеры кристаллитов указывает также кольцевое строение микроэлектроннограмм.

Таким образом, покрытие в образцах имеет поликристаллическое строение и фазовый состав (Fe, Cr, Ni). Свободная поверхность и слой, контактирующий со сталью, сформированы оксидной прослойкой, имеющей нанокристаллическое строение. В зоне контакта сталь является поликристаллическим агрегатом, внутри кристаллитов наблюдается высокая плотность дислокаций, на которых расположены частицы карбидной фазы.

3.3.2. Исследование структуры и свойств покрытий из Hastelloy C на основе Ni. В работах [58, 59] авторы исследовали структуру и фазовый состав покрытия из Hastelloy C на основе Ni.

На рисунке 10 приведен энергетический спектр упругого резонанса на протонах, измеренный для образцов с нанесенным покрытием. Как видно из полученных ре-

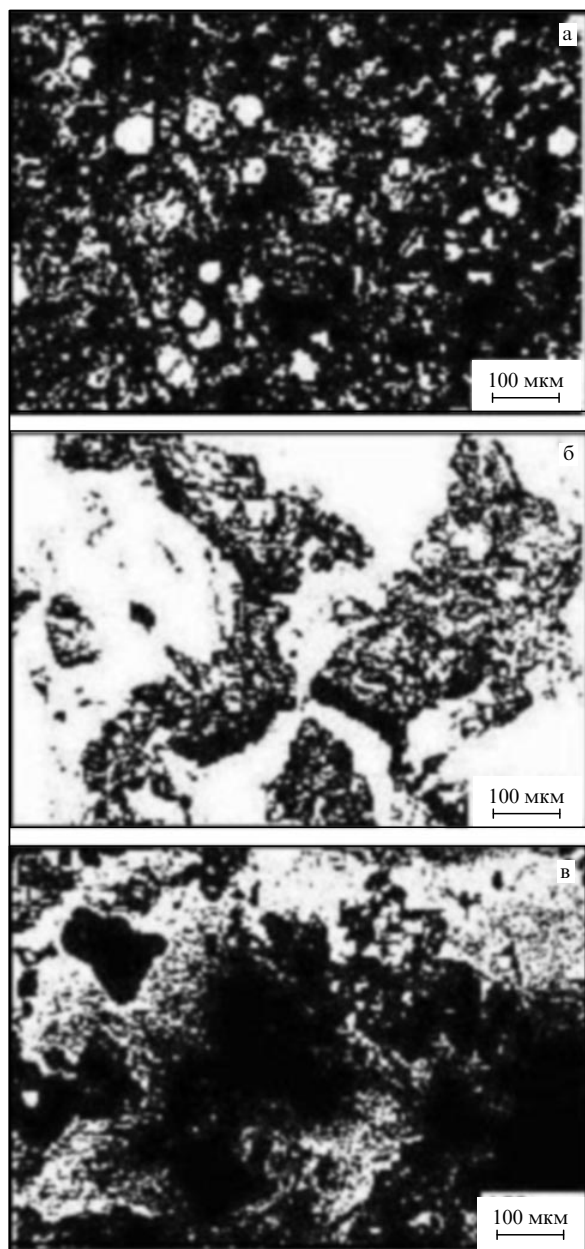


Рис. 8. Металлография травленого поперечного шлифа стали SS-400 с покрытием из SUS316L (темный контраст — покрытие, светлый — сталь SS-400): (а) структура покрытия в параллельном слое свободной поверхности; (б) поперечное сечение; (в) сечение, сделанное под углом $1^\circ - 3^\circ$ к поверхности.

зультатов, в поверхностном слое наблюдается значительная концентрация С, О, кроме того присутствуют примеси таких элементов: W, Mo, Ni, Co, Fe, Mn, Cr. Из результатов анализа были определены концентрации элементов в поверхностном слое покрытия глубиной до 10 мкм (табл. 4).

Из таблицы 4 также видно, что концентрация кислорода и углерода вблизи поверхности составляет около 25 ат. %, концентрация остальных элементов, основных компонентов сплава Hastelloy, значительно меньше. Толщина оксидной пленки около 2 мкм, а углерод и карбиды находятся вблизи поверхности глубиной до 1 мкм.

Внутри зерен феррита в большинстве случаев наблюдается субструктура с хаотически распределенными

дислокациями. Скалярная плотность дислокаций $\langle \rho \rangle \sim 2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. В отдельных случаях ферритные зерна имели субзеренную структуру. Исследуемая сталь относится к двухфазным материалам — второй фазой являются частицы цементита, расположенные внутри зерен феррита и по их границам.

Сталь сформирована зернами феррита, внутри зерен наблюдается ячеистая дислокационная субструктура. Рефлексы α -Fe размыты, что может указывать на присутствие второй фазы. Сталь SS-400, используемая в качестве подложки для нанесения покрытия, в исходном состоянии имела поликристаллическую структуру на основе α -Fe.

По размытию рефлексов типа $\{110\}\alpha$ -Fe можно предположить присутствие фазы (Fe, Cr, Ni). Обращает на себя внимание контраст границ ячеек — он нечеткий, границы уширены, дислокации не различимы. Это может указывать на присутствие на границах примеси внедрений (кислорода, азота, углерода). В отдельных зернах наблюдается дислокационная субструктура в виде хаоса. В таких зернах скалярная плотность дислокаций составляет $\sim 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и, как правило, внутри наблюдаются изгибные экстинкционные контуры, указывая на высокий уровень напряжений в структуре стали. Рефлексы на микроэлектроннограммах, полученных с таких зерен, растянуты, что указывает на азимутальную разориентацию элементов структуры. Наряду с зернами, содержащими ячеистую дислокационную субструктуру, имеются зерна феррита с субзернами, средние размеры которых составляют 0,15–0,20 мкм. Внутри субзерен наблюдается дислокационная субструктура в виде сеток с $\langle \rho \rangle \sim 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. По границам субзерен располагаются выделения второй фазы — карбида молибдена α -MoC_{0,54}.

При исследовании с помощью ПЭМ структуры переходного слоя, содержащего участок покрытия, видно, что покрытие имеет дисперсное строение с размером кристаллитов $\sim 50 - 100 \text{ нм}$. На микроэлектроннограмме, полученной с такого двухслойного участка фольги, обнаруживаются рефлексы фазы (Fe, Cr, Ni).

Анализ представленных результатов показывает, что покрытие сформировано зернами с ГЦК-решеткой на основе никеля (судя по химическому составу покрытия). Внутри зерен наблюдается дислокационная субструктура в виде хаоса с плотностью дислокаций $\sim 6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. На светопольных изображениях зерен присутствует крапчатый контраст. Анализируя микроэлектроннограммы, можно предположить, что данный контраст сформирован оксидами никеля. В отдельных случаях в зернах наблюдается дислокационная ячеистая субструктура. Ячейки разориентированы, на что указывает азимутальное размытие рефлексов на микроэлектроннограмме (рис. 11). Границы ячеек имеют нечеткий (размытый) контраст, что свидетельствует о возможном присутствии примеси внедрения на границах ячеек.

В отдельных случаях в зернах покрытия вдоль их границ обнаруживаются иглообразные кристаллы. Анализ микроэлектроннограммы позволяет предположить, что это кристаллы мартенсита, образовавшиеся при $\gamma \rightarrow \alpha$ -мартенситном превращении участков покрытия, обогащенных железом, хромом и углеродом. Мартенситное превращение сопровождается формированием в покрытии областей с высокой ($\sim 9 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$) плотностью дислокаций.

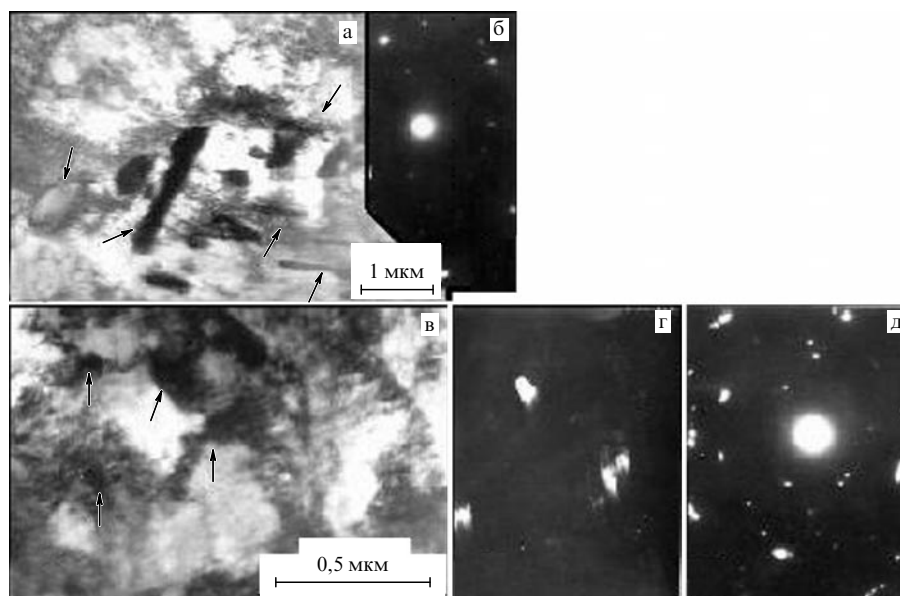


Рис. 9. ПЭМ-изображение структуры подложки (стали SS-400) в зоне стыка с покрытием из нержавеющей стали SUS316L: (а, в) светловое изображение; (б) микроэлектроннограмма к (а); (г) темное поле в рефлексе цементита; (д) микроэлектроннограмма к (в). Стрелками указаны частицы цемента.

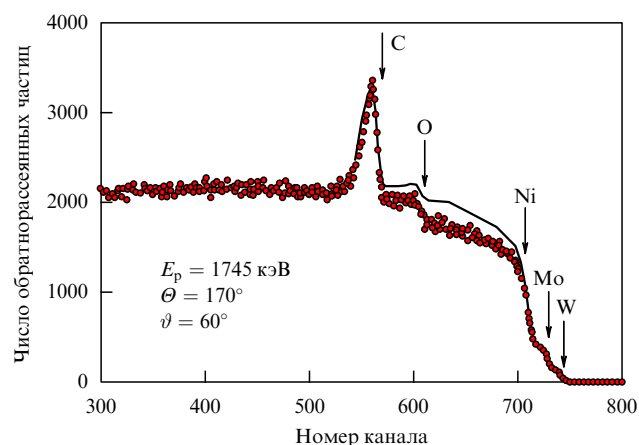


Рис. 10. Энергетический спектр упругого резонанса на протонах ($E_p = 1745$ кэВ, $\Theta = 170^\circ$; $\varphi = 60^\circ$), измеренный для образцов с покрытием из Hastelloy C.

Таблица 4. Концентрация элементов (ат.%) в покрытии из Hastelloy C

Глубина покрытия, нм	W	Mo	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	C	O
122,9	0,90	4,53	29,44	0,22	2,71	0,45	10,20	24,77	26,78
247,6	0,99	4,97	32,33	0,25	2,98	0,50	11,94	19,77	26,27
373,8	1,09	5,44	35,30	0,27	3,26	0,54	13,64	15,11	25,36
501,6	1,17	5,89	38,28	0,29	3,53	0,59	15,12	10,44	24,70
759,6	1,34	6,66	43,28	0,33	4,00	0,66	16,71	4,44	22,57
1014,8	1,52	7,61	49,50	0,39	4,57	0,76	17,13	0,36	18,15
1263,4	1,62	8,07	52,49	0,41	4,85	0,80	18,17	0,38	13,21
1734,4	1,86	9,33	60,66	0,46	5,60	0,94	18,35	0,00	2,80
2663,0	1,93	9,65	62,74	0,49	5,79	0,97	18,43	0,00	0,00
4404,2	1,93	9,65	62,74	0,49	5,79	0,97	18,43	0,00	0,00
10208,2	1,93	9,65	62,74	0,49	5,79	0,97	18,43	0,00	0,00

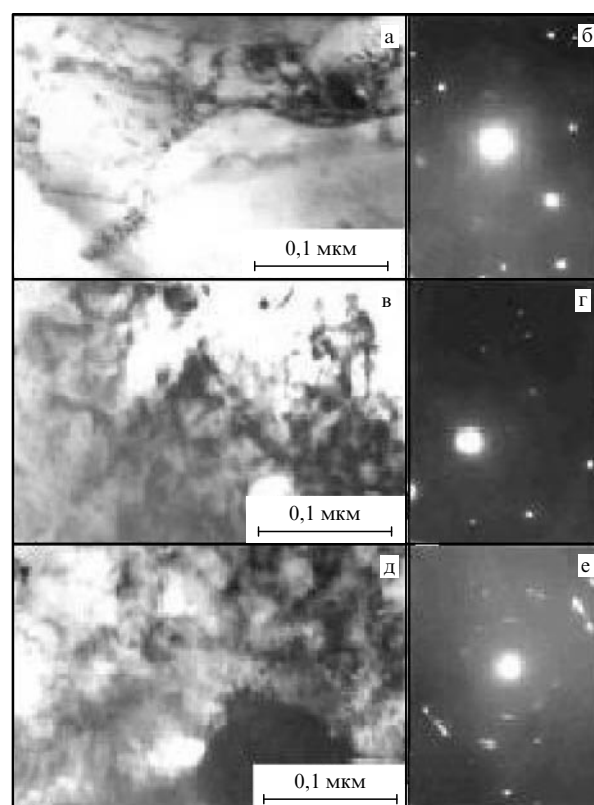


Рис. 11. ПЭМ-изображение структуры покрытия из Hastelloy: (а, в, д) светловое поле, (б, г, е) микроэлектроннограммы (к этим изображениям).

Слой покрытия, расположенный на расстоянии ~ 1 мкм от свободной поверхности, имеет поликристаллическую ГЦК-структуру. Внутри зерен обнаруживается дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций с плотностью $6,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а в

отдельных зернах наблюдается субзернистая структура (см. рис. 11). Размеры субзерен $\sim 0,1-0,2$ мкм. Субзерна разориентированы, азимутальная составляющая угла полной разориентации достигает $\sim 6^\circ$. Иногда имеются области покрытия с нанокристаллической структурой с размерами кристаллов $\sim 10-20$ нм (см. рис. 11).

Непосредственно на свободной поверхности покрытия формируется многофазная структура на основе ГЦК-решетки, содержащая многочисленные включения оксикарбидных фаз нанометровых размеров, размеры кристаллитов составляют $\sim 20-30$ нм. Этот слой тонкий — доли микрометров. По мере удаления от него вглубь размеры оксикарбидных включений увеличиваются до 60 нм, а плотность снижается.

Таким образом, покрытие, возникающее на образце, сформировано поликристаллической фазой с ГЦК-решеткой (твердый раствор на основе никеля). На поверхности покрытия располагается нанокристаллическая оксидная пленка из Fe_3O_4 . По мере удаления вглубь покрытия оксиды становятся крупнее, их плотность падает. В зоне контакта покрытия и стали оксидного подслоя не обнаружено.

Фотографии, которые демонстрируют структуру покрытия и поверхностного слоя стали, получены с сечений, сделанных под малым углом (3°) к поверхности. Отчетливо видно, что в зоне контакта покрытия и стали наблюдается смешанная структура, состоящая из островков покрытия в стали, весьма разнообразной формы и размеров. На фотографии поперечного шлифа покрытия из Hastelloy хорошо различимы оплавленные участки размером около 40–50 мкм, заметны небольшие поры в покрытии [48].

Коррозионные испытания были проведены по методике, хорошо описанной в работе [60], в морской воде для покрытий из Hastelloy различной толщины. Как видно из полученных результатов, потенциал коррозии минимальный у покрытий толщиной 300 мкм, причем в первые часы он уменьшается почти в 3 раза по сравнению с потенциалом подложки из стали SS-400. Сопротивление коррозии лучше, чем в случае более толстых покрытий: при толщине покрытия 300 мкм оно в 12 раз выше в первые часы испытаний. Но, несмотря на это, следует отметить, что после испытаний в морской воде в течение нескольких дней на межфазной границе покрытия и подложки с торца образца возникает большая трещина. Это, возможно, свидетельствует о том, что в поры попадает морская вода и разъедает поверхность подложки.

На рисунке 12 приведена зависимость микротвердости покрытия и приповерхностного слоя образца от глубины. Как видно из рисунка, на поверхности покрытия значение микротвердости немного ниже, чем в глубине покрытия, где она примерно в 2,5 раза выше, чем в поверхностном слое подложки. В переходной области (области стыка покрытия и подложки и приповерхностного слоя) микротвердость имеет увеличенные значения на расстоянии почти до 100 мкм от поверхности стыка.

Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что в поверхностном слое покрытия, полученного из порошка Hastelloy импульсно-плазменным методом, основным компонентом является никель с параметром решетки $a = 3,6251$ Å. Параметр решетки увеличен по сравнению с табличными значениями [38, 61], относи-

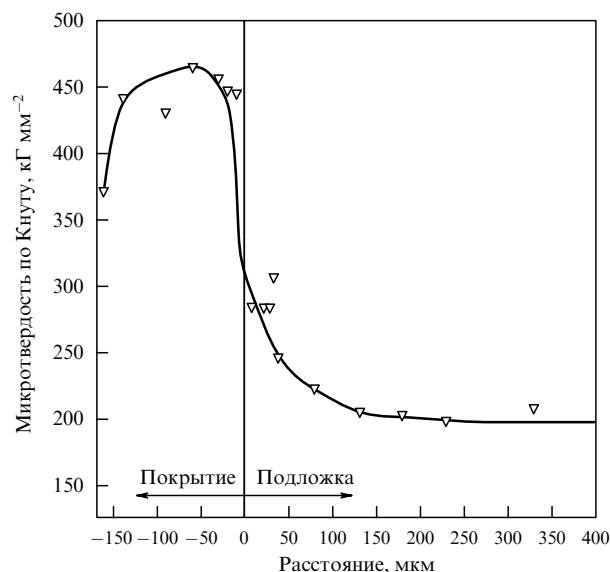


Рис. 12. Зависимость микротвердости, измеренная с помощью пирамидки Кнупа (нагрузка 100 Г по глубине покрытия из Hastelloy и приповерхностного слоя подложки из стали SS-400).

тельная микродеформация решетки $\Delta a/a_0 > 0$ и составляет 2,8 %. Увеличение параметра решетки свидетельствует об искажении кристаллической решетки никеля, прошедшего импульсную плазменную обработку, за счет микронапряжений, вызванных растворенными в нем (Ni) основными компонентами исходного порошка (Mo, Cr, Fe, W). В покрытии также наблюдаются следы хрома и твердорастворимая N-фаза Fe-Cr-Mo [38]. Кроме того, в покрытии присутствуют в незначительных количествах карбидные и оксидные фазы: W_2C , Mo_2C , FeO и Fe_3O_4 . Гексагональные карбид вольфрама и карбид молибдена с параметрами решетки $a(\text{Mo}_2\text{C}) = 2,951$ Å, $a(\text{W}_2\text{C}) = 2,951$ Å и $c(\text{W}_2\text{C}) = 4,663$ Å, $c_{\text{табл}} = 4,633$ Å (что практически согласуется с данными [61] $a(\text{Mo}_2\text{C}) = 3,00$ Å, $a(\text{W}_2\text{C}) = 2,99$ Å и $c(\text{W}_2\text{C}) = 4,72$ Å, $c_{\text{табл}} = 4,71$ Å) имеют блоки мозаики, оцененные по размерам областей когерентного рассеяния, порядка 15 нм. Оценка областей когерентного рассеяния основной фазы показывает, что в поверхностном слое покрытия размеры кристаллитов составляют от 12 до 30 нм.

На основе результатов рентгенофазового анализа (РФА) можно сделать вывод, что поверхностный слой покрытия представляет собой многофазную нанодисперсную структуру, состоящую из твердого раствора на основе никеля Ni-Cr-Fe с незначительным количеством твердого раствора на основе железа Fe-Cr-Mo, смеси оксидных фаз (Mo_2C , FeO и Fe_3O_4) и следами компонентов исходного порошка. Все это вполне согласуется с данными, полученными с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Таким образом, авторы работы [61] делают вывод, что нанесенное покрытие из Hastelloy на основе никеля на подложке из малоуглеродистой стали состоит из поликристаллов (зерен) феррита, внутри зерен наблюдается дислокационная ячеистая субструктура. По границам субзерен располагаются выделения второй фазы — карбида молибдена $\text{MoC}_{0,54}$. На поверхности покрытия образуется нанокристаллический слой оксикарбидных фаз с размерами кристаллитов 20–30 нм, а на самой

поверхности располагается нанокристаллическая оксидная пленка из Fe_3O_4 . В зоне контакта покрытия и стали оксидного слоя не обнаружено. Толщина слоя, насыщенного углеродом, достигает 1 мкм, а кислородом — 1,7 мкм. Коррозионные испытания, проведенные в морской воде, показали уменьшение потенциала коррозии почти в 3 раза и увеличение коррозионной стойкости почти в 12 раз. Однако после трех дней испытаний между покрытием и подложкой образуется коррозионная трещина.

4. Керамические и металлокерамические покрытия, нанесенные на металлическую подложку

4.1. Фазовый и элементный состав оксида алюминия и его свойства

Рассмотрим еще одно направление использования высокоскоростных плазменных струй. В работах [37, 41] была исследована структура покрытий из Al_2O_3 , нанесенных на подложку из стали 3.

Элементный анализ импульсно-плазменного покрытия из оксида алюминия проведен с помощью резерфордского обратного рассеяния (ROP) и упругого резонанса на протонах. На рисунке 13а приведен энергетический спектр упругого резонанса на протонах для образца полученного покрытия. На спектрах отчетливо видно наличие кислорода, алюминия, железа, а также значительное содержание углерода в поверхностном слое покрытия. Структурная формула покрытия, которое сформировалось вследствие импульсно-плазменного напыления, может быть выражена следующим соотношением: $\text{Al}_{38}\text{O}_{59}\text{Fe}_3$. Концентрация углерода в поверхностном слое покрытия достигала 20 ат. %. Появление железа в оксидном покрытии связано с эрозией стального электрода в камере сгорания плазматрона в процессе образования плазменной струи [41–43].

Локальный фазовый и структурный анализ, проведенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с микродифракцией, показал, что исследуемое покрытие имеет многофазную поликристаллическую структуру и состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кристаллиты $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером около 0,25 мкм имеют правильную огранку и не содержат

дефектов. Другие фазы ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) представляют собой кристаллы с размерами 0,1–0,3 мкм, внутри которых наблюдается дефектная субструктура в виде отдельных дислокаций. Области покрытия, примыкающие к подложке, содержат переходный слой, состоящий из интерметаллида AlFe с размерами кристаллов 20–40 нм. В целом этот слой имеет высокую плотность дислокаций, обусловленную ударным воздействием плазменно-детонационной волны.

Рентгеноструктурный анализ, дающий интегральную информацию о слое толщиной в несколько микрометров, также показал наличие α - и γ -фаз Al_2O_3 , причем рассчитанное соотношение фаз оказалось следующим: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 30 %, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — около 60 %, остальное — β - и δ -фазы (рис. 13б).

Из анализа влияния фазового состава на физико-химические и механические характеристики импульсно-плазменного покрытия из оксида алюминия следует, что повышение содержания устойчивой γ -фазы, а также других (метастабильных) фаз снижает твердость, износостойкость и коррозионную стойкость покрытия. Однако при этом повышается сцепление покрытия с основой и увеличивается плотность самого покрытия. Вместе с тем известно [44, 45], что полиморфное превращение $\gamma \leftrightarrow \alpha$ в Al_2O_3 при нагреве в интервале температур 1050–1300 °C связано со значительным изменением объема. Это может приводить к растрескиванию покрытия и отслаиванию его от подложки в том случае, если в двухфазном покрытии γ -фаза превышает 80 % или покрытие имеет толщину более 0,3 мм. В данном случае, как показали авторы [44, 45], наличие нескольких фаз создает градиент релаксирующих напряжений, препятствующих образованию трещин в покрытии. Средняя плотность покрытий, полученных импульсно-плазменным методом, была равна $3,90 \text{ г см}^{-3}$, что немного ниже плотности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая согласно данным [46, 47] составляет $3,98 \text{ г см}^{-3}$. В то же время максимальная твердость покрытия, полученного импульсно-плазменным способом, достигала значения $1,98 \text{ ГПа}$, а теплопроводность — 38 Вт (м К)^{-1} , что близко соответствующим значениям для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [46, 47].

Таким образом, применение импульсной плазменной технологии для напыления покрытий из Al_2O_3 позволяет получать плотные многофазные покрытия, которые имеют хорошую адгезию с подложкой (за счет демпфи-

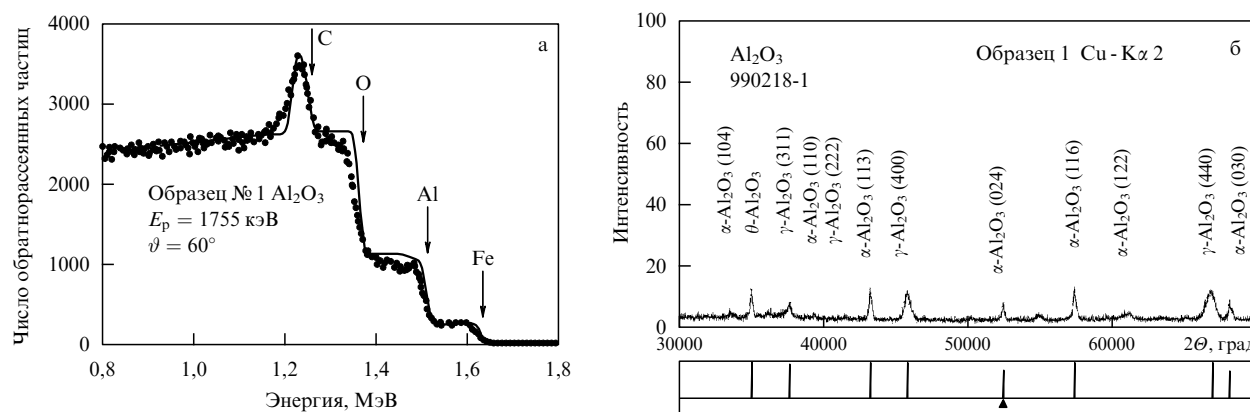


Рис. 13. Энергетический спектр, полученный методами упругого резонанса на протонах (а), и рентгеновская дифрактограмма (б) плазменно-детонационного покрытия Al_2O_3 (расстояние от сопла 40 мм).

рующих свойств устойчивой низкотемпературной фазы γ и метастабильных модификаций β - и δ -фаз) и высокие физико-механические свойства (за счет высокого содержания α -фазы).

4.2. Твердый сплав WC-Co

Пример использования импульсных плазменных струй для нанесения покрытия из твердого сплава (WC-Co-металлокерамика) на подложку из Cu приведен в работах [62, 63].

В поверхностном слое толщиной до 2,8 мкм содержание Co, W, C, O находится в следующей нарастающей последовательности: WC₈₉; Co₈; C₂; O₂. Обращает на себя внимание то, что на поверхности покрытия концентрация вольфрама очень мала (около 1 ат. %), а концентрация углерода достигает 30 ат. %. Как известно из работ [33, 32, 64, 65], при нанесении карбида вольфрама высокоскоростным газовым пламенем (HVOF) и высокоскоростной плазменной струей (HER) в покрытие увеличивается процентное содержание вольфрама до 84,38 % и 87,98 % соответственно. Возможна даже частичная аморфизация сложных фаз, расположенных по границам зерен карбида и кобальта [32]. Изменилось и содержание кобальта до 12,98 % (при HVOF) и 9,22 % (HER). Уменьшилась концентрация углерода от 4,09 % в исходном порошке до 2,5 % (HVOF) и 2,52 % (HER). В работе [32] основу покрытия составляют те фазы, большинство из которых присутствовало в исходном порошке, однако появились и другие фазы, образовавшиеся в результате высокоскоростной закалки.

Фазовый анализ, проведенный с помощью установки Дрон-3 (K α -Cu), показывает, что основной фазой покрытия является WC с гранецентрированной плотноупакованной (ГПУ) решеткой. О наличии других фаз авторы судили по рефлексам в интервале температур от 27 до 87 °C (рис. 14). В этом интервале имеет место перекрытие ряда линий, что затрудняет фазовый анализ. Рассчитанные межплоскостные расстояния по рефлексам, которые удалось выделить, позволяют говорить о наличии в покрытии следующих фаз: W₂C, Co₇W₆, Co₃W, W и Co. Сложные фазы в междолинитном пространстве могут быть в аморфном состоянии, что согласуется с данными работ [62, 63]. Это состояние объясняется высокотемпературным циклом при формировании покрытия.

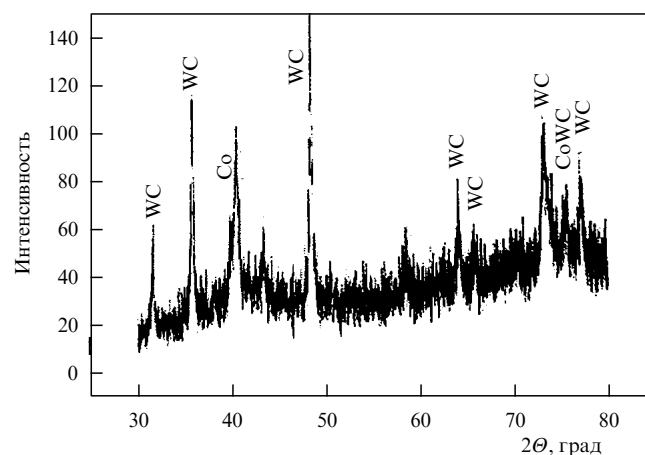


Рис. 14. Участок дифрактограммы, полученный для покрытия из WC-Co.

WC-Co

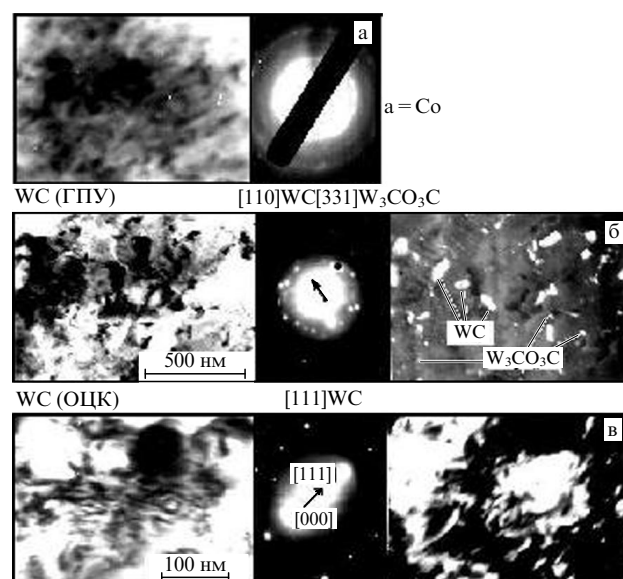


Рис. 15. Электронно-микроскопические фотографии покрытия WC-Co, полученные с помощью ПЭМ с дифракцией: (а) морфология поликристаллов кобальта со средним размером около 25 нм, дифракция локальных участков с поликристаллами Co; (б) морфология участков карбида вольфрама (WC), гранецентрированная плотноупакованная решетка, средний размер кристаллитов 0,15 мкм, по границам зерен наблюдаются наночастицы фазы W₃Co₃C со средним размером ~ 15 нм, дифракция локальных участков карбида WC и W₃Co₃C; (в) морфология участков с карбидом вольфрама (WC) кубической решетки, внутри кристаллитов наблюдается дислокационная субструктура, темнопольное и светловольное изображение, дифракция локальных участков покрытия с присутствием кубического WC.

Структурно-фазовый анализ металлокерамического покрытия (WC-Co), проведенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с дифракцией, показал, что покрытие имеет поликристаллическую структуру, представленную кристаллитами WC с гексагональной решеткой, кристаллитами α - и β -Co и WC с кубической решеткой (рис. 15). Средний размер кристаллов WC с ГПУ решеткой составляет 0,15 мкм, а кобальта — порядка 25 нм. По границам кристаллитов наблюдаются частицы фаз Co₃W₃C размером около 15 нм [66]. Субструктура внутри кристаллитов WC с кубической решеткой — дислокационная. По результатам измерений микротвердость покрытия из WC-Co на поверхности и по косому шлифу составляет от 10^4 до $1,5 \times 10^4$ Н м⁻², а сила адгезии покрытия к подложке — от 210 до 280 МПа для разных участков.

4.3. Структура и морфология покрытия из твердого сплава Cr₃C₂-Ni

В работе [67] были исследованы покрытия из сплава Cr₃C₂-Ni, нанесенного на медную подложку.

Анализ дифрактограмм, измеренных на установке Дрон-2 в кобальтовом излучении на покрытие, показал, что в составе покрытия имеется одна фаза — твердый раствор на основе Ni с периодом решетки $a = 3,525$ Å (табличные данные для Ni — $a = 3,524$ Å). Образуется также соединение Cr₇C₃, однако эта фаза выражена слабее и металлический Cr принадлежит интерметаллиду Cr₃Ni₂.

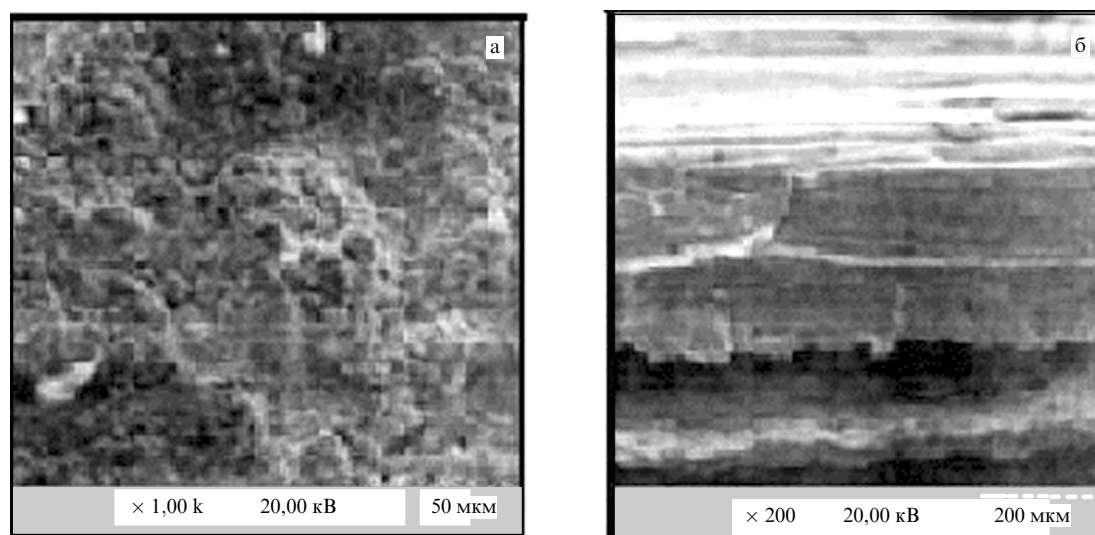


Рис. 16. (а) Морфология поверхности покрытия из Cr_3C_2 (30 ат. % Ni), полученная с помощью растрового электронного микроскопа. (б) Структура покрытия Cr_3C_2 (30 ат. % Ni) на участке поперечного скола покрытия.

На рисунке 16 приведены изображения поверхности (а) и излома (б) покрытия. Структура и морфология покрытия заметно отличаются по глубине: имеются светлые участки (характерные для карбида хрома) и блестящие темные участки (характерные для металлической фазы никеля). Микроанализ этих участков выявил наличие Cr, Ni, O, Cu и Fe в покрытии, причем есть блестящие участки, в которых присутствует только Ni с небольшим содержанием примеси Cr, Cu. В областях, имеющих блестящий оттенок, обнаружено около 96 % Ni и около 4 % Cr. Очевидно, что в этой области находится зерно или порошок никеля с небольшим содержанием Cr, появившегося в результате оплавления порошинки и смешивания в жидкой фазе или газоплазменном состоянии в момент пролета в плазменной струе порошинок оксида Cr и металлического Ni. В областях с серым фоном атомная концентрация Cr составляет около 61 %, Ni — около 8,5 %, кислорода — около 5,6 %, меди — около 13,3 %, железа — 2,6 % и алюминия — выше 5 %, а элементы сера, кальций, кремний составляют менее 1 %. Можно предположить, что Cu проникает из подложки в результате динамического и температурного воздействия плазменной струи. Параметры решетки Cu близки к $3,614 \text{ \AA}$ так же, как и интерметаллида Cr_3Ni_2 , и авторы интерпретируют эту фазу как интерметаллид.

Измерения твердости покрытия по поперечному шлифу, проведенные с помощью пирамидки Роквелла, показали, что максимальное значение твердости в светлых участках (Cr_7C_3 — основная фаза) составляет $66 \pm 4,5 \text{ HRC}$, а на блестящих темных участках с преобладанием твердого раствора Ni — около $45 \pm 1,5 \text{ HRC}$. В измерениях силы адгезии покрытия к подложке путем скрабирования алмазной пирамидкой по поперечному и косому шлифу получены значения, сильно отличающиеся от приведенных, в диапазоне от 25 до 300 МПа.

Анализ результатов измерения твердости на поверхности при разных нагрузках на пирамидку (табл. 5) позволяет заключить, что глубина, на которую вдавливается пирамидка, такая же, как характерный размер отпечатка, и составляет десятки микрометров. Рассмат-

Таблица 5. Результаты измерения твердости по Роквеллу на поверхности покрытия при различной нагрузке на пирамиду

Номер серии испытания	Нагрузка, Г	Твердость, HRC	Примечание
1–4	50	58 ± 1	Серое поле
	100	51 ± 3	
	200	48 ± 5	
6, 8, 9, 12	50	62 ± 4	Однородное серое поле
	100	56 ± 1	
	200	50 ± 1	
10, 11, 13	50	27 ± 7	Светлое поле
	100	35 ± 3	
	200	50 ± 12	

ривая значения твердости в зависимости от приложенной нагрузки, мы можем сделать вывод, что размер кристаллов (зерна) в покрытии имеет тот же порядок.

На рисунке 17 представлена зависимость твердости покрытия, полученная с помощью плазмодетонационной установки по глубине покрытия (косой шлиф), при одинаковой нагрузке на пирамидку. Измерение проводилось только по серым участкам покрытия, что обеспечивало более достоверную информацию о твердости по глубине нанесенного покрытия.

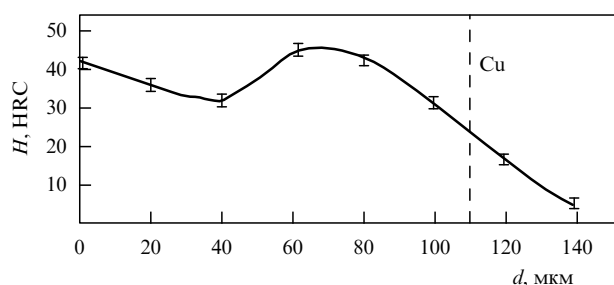


Рис. 17. Зависимость твердости по глубине покрытия из Cr_3C_2 -Ni (косой шлиф) при нагрузке на пирамидку 50 Г.

В работе [67] показано, что при оптимальных расчетных режимах нанесения покрытия из карбида хрома с 30 ат. % Ni можно достичь достаточно хорошего качества покрытия с высокой твердостью (до 66 HRC) и хорошей адгезией (до 300 МПа). При этом покрытие состоит из твердого раствора на основе Ni, сложных карбидов Cr (Cr_7C_3) и интерметаллида Cr_3Ni_2 , а также возможно образование CrO. Испытания деталей тепловых электростанций, таких, как лопасти импеллеров, поверхности труб в котлах, работающих в окислительной среде (на воздухе), в шлаковой среде (шлаковые частицы) при высокой температуре (300–800 °C) с покрытием из Cr_3C_2 -Ni, нанесенного с помощью импульсной плазменной струи, продемонстрировали их хорошую стойкость и работоспособность.

4.4. Структура и свойства порошкового покрытия из сплавов алюминия (Al-Co, Al-Ni)

В работах [68, 69] использовались покрытия из Al-Co и Al-Ni, нанесенные с применением плазменно-детонационной технологии на подложки из меди и алюминиевого сплава.

Алюминиевые сплавы сочетают в себе множество положительных свойств: низкую плотность, высокие удельную прочность, электро- и теплопроводность, хорошую пластичность и вязкость, высокую коррозионную стойкость ко многим органическим кислотам, к морской воде. Такие свойства делают их незаменимыми во многих отраслях промышленности. К недостаткам алюминиевых сплавов можно отнести низкую твердость, низкий модуль упругости, большую химическую активность со многими неорганическими кислотами, низкую износостойкость. Устранить эти недостатки можно путем осаждения или нанесения на поверхность покрытия из других материалов, что позволит увеличить твердость и повысить коррозионную стойкость. Известно, что Co и Al образуют интерметаллидные фазы, поэтому представляет определенный интерес создание покрытия, в котором есть Al и другой элемент (Co), способный сильно менять свойства. Кроме того, использование высокоскоростных пламенных струй для нанесения покрытий на металлическую подложку открывает широкие возможности для получения хорошего качества покрытий из металлов и сплавов (отличающихся от состава подложки).

В качестве основы в работах [68, 69] использовали подложки из Cu и сплава Al-Mg-Mn. Последний относится к алюминиевым сплавам, не упрочняющимся термической обработкой [1]. На образцы размером 14 × 20 мм было нанесено покрытие из порошка Al-Co плазменно-детонационной установкой "Импульс-5" с параметрами: частота следования импульсов от 2 до 4 Гц, емкость $C = 550$ мкФ, расстояние между образцами и соплом плазматрона $H = 550$ мм, скорость перемещения не более $V = 0,5$ см с^{-1} , число проходов 2–4, размер порошков 35 ± 68 мкм (состав Al и Co).

На рисунке 18 представлены результаты анализа поверхностного слоя покрытия из Al-Co, нанесенного высокоскоростной импульсной плазменной струей методом упругого резонанса на протонах (УРЯР) [70]. Как видно из спектров, в покрытии кроме Al и Co имеются кислород (высокая концентрация — до 19–17 ат. %) и углерод (небольшая концентрация — от 2,5 до 1,5 ат. %) в слое на глубине до 2,5 мкм. В то же время кислород

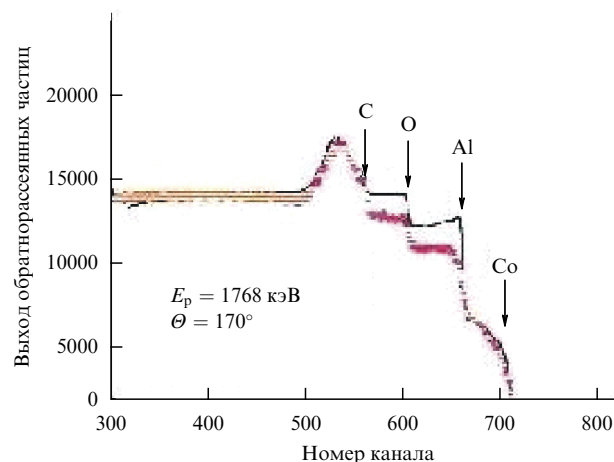


Рис. 18. Энергетический спектр, полученный на покрытии Al-Co, измеренный методом упругого резонанса ядерных реакций на протонах (УРЯР). Покрытие нанесено на подложку из Cu.

присутствует в слое толщиной почти 22 мкм в приповерхностном слое покрытия (табл. 6). По результатам анализа, проведенного с помощью SIMS, выявлено наличие N^+ , Al^+ , AlN^+ , AlO^+ , Al_2^+ , AlN_2 , AlO_2^+ , Al_2N^+ , CoN^+ и CoN^+ . В связи с тем, что при анализе RBS мы специально не уделяли внимание азоту, то можно предположить, что наряду с кислородом в поверхностном слое имеется азот, который в процессе пролета плазменной струи в стволе и дистанции от ствола до материала формирует кластеры AlN_2^+ и CoN^+ . Кроме того, имеются также всевозможные кластеры (целый спектр) оксидов Al (AlO ; AlO_2), которые в совокупности дают соединение Al_2O_3 .

Таблица 6. Элементный состав покрытия из Al-Co, ат. %

Глубина покрытия, нм	Co	Al	O	C
83,7	6,43	72,79	19,11	1,67
248,5	8,53	71,04	18,39	2,04
437,8	10,68	68,99	18,00	2,33
714,1	11,42	68,09	17,84	2,65
1108,4	13,23	66,43	17,38	2,96
1497,0	14,79	64,67	16,88	3,66
1885,6	14,79	64,67	16,88	3,66
2276,9	14,91	65,31	16,98	2,80
5516,5	14,96	68,00	17,04	0,00
13615,7	14,96	68,00	17,04	0,00
21714,9	14,96	68,00	17,04	0,00
29339,5	18,03	81,97	0	0,00

Исследование морфологии поверхности покрытия и по глубине (косой шлиф) показало, что на поверхности формируется типичная структура, возникающая при динамическом воздействии плазменной струи и ее температурном воздействии [71, 72]. Наблюдается значительная шероховатость, соответствующая типичному размеру диаметра порошинок Al и Co или расплавленных в процессе пролета плазменной струи. Измеренная с помощью пирамидки Виккерса твердость покрытия оказалась значительно выше, почти в 2 раза, чем твердость самой подложки. Следует отметить, что обнаружено повышение твердости в переходном слое.

Сила адгезии, определенная методом скрабирования алмазной пирамидкой по поперечному шлифу, составляла от 12,5 до 22 кг мм⁻². Это достаточно высокая адгезия.

Из расчета рентгенограмм на поверхности покрытия из Al-Co следует наличие трех решеток ГЦК. В результате анализа полученных данных обнаружена одна решетка α -Co. Ее параметр равен 3,515 Å. Значительная часть пиков дифрактограмм принадлежит алюминию с параметром решетки 4,088 Å. В результате испарения медного электрода в поверхностном слое обнаружено присутствие Cu с параметром решетки 3,614 Å.

На дифрактограмме имеется также множество пиков, которые подпадают под соединения $\text{Al}_2\text{Co}_{15}$, $\text{Al}_2\text{Co}_{19}$ и $\text{Al}_4\text{Co}_{113}$. Учитывая, что растворимость кобальта в алюминии очень низкая (в жидком состоянии ниже 0,4 ат.%, а в твердом меньше 0,01 ат.%), образование интерметаллидов кобальта с никелем вполне возможно.

В расчетах получено следующее процентное соотношение фаз в покрытии: 71 % Co, 13 % Al, 6 % Cu, 5 % $\text{Cu}_2\text{Al}_{15}$, 4,5 % ($\text{Co}_2\text{Al}_{19} + \text{Co}_4\text{Al}_{113}$) (последний результат определен для двух соединений вместе, так как многие их пики попадают в одни и те же области поднятия фона дифрактограммы и разделить их практически невозможно).

Таким образом, в работе показано, что использование высокоскоростной импульсной плазменной струи для нанесения покрытия из Al-Co на медный сплав приводит к увеличению микротвердости (в 2 раза выше по отношению к подложке) и повышению силы адгезии.

В работе [69] исследовались покрытия из Al-Ni, нанесенного на подложку из Cu. Так как свойства материала во многом зависят от состояния его поверхности, в этой работе были проведены исследования морфологии поверхности покрытий. Результаты экспериментов свидетельствуют о формировании поверхности, соответствующей типичному рельефу покрытия, получаемого при осаждении порошка высокоскоростной импульсно-плазменной струей на подложку. Получаемые таким образом покрытия имеют очень развитый рельеф с высокой шероховатостью. На поверхности наблюдается чередование серебристо-серых участков с вкрапленными в них мелкими серыми буграми, напоминающими слепившиеся и не полностью оплавленные порошинки. При большем увеличении можно четко увидеть на поверхности множество впадин неопределенной формы. На поверхности было зафиксировано наличие ярких светящихся участков. Согласно данным микроанализа доминирующим элементом в этих областях является алюминий, причем на этих участках его концентрация примерно на порядок выше концентрации основного компонента порошка — никеля. Интегральная характеристика этой области свидетельствует о том, что в основном покрытие составляют Ni и Al. Кроме этого, на поверхности имеются такие элементы, как Fe, Cr, Cl, Ca и Si. Они могут осесть на поверхность покрытия в камере сгорания плазматрона. Са относится к неконтролируемым примесям, поскольку попадает на поверхность покрытия, по-видимому, после того, как образцы оказываются в атмосфере воздуха. Соотношение концентрации Ni и Al заметно изменяется на разных участках поверхности (на темных и серых участках концентрация Ni значительно выше концентрации Al). По полученным результатам микроанализа можно ска-

зать, что доминирующим элементом поверхности (толщиной до 1 мкм) является Ni.

Дополнительно элементный анализ покрытий был проведен методами РОР и УРЯР. По энергетическим спектрам упругого резонанса ядерных реакций (с начальной энергией α -частиц 1768 кэВ) и обратного рассеяния протонов (с начальной энергией протонов 2020 кэВ) видно, что тонкий приповерхностный слой покрытия содержит основные составляющие исходного порошка — алюминий и никель. В покрытии были зафиксированы высокие концентрации углерода и кислорода. Наличие полочки в спектре и несовпадение расчетных, а также экспериментальных данных свидетельствуют об образовании на поверхности интерметаллидных соединений никеля с алюминием (близких по стехиометрии к Ni_3Al). Можно предположить присутствие в покрытии соединения Ni_3Al и чистого Ni, что дает в совокупности данную стехиометрию. По полученным спектрам были рассчитаны эффективные профили всех элементов и определено распределение концентрации составных элементов покрытия по глубине. Судя по результатам, поверхность покрытия сильно насыщена кислородом и углеродом, концентрация которых начинает стремительно уменьшаться в глубь поверхности материала (до 1 мкм). На поверхности покрытия зафиксирована небольшая концентрация никеля (7,2 % при $h = 37$ нм), но ближе к подложке его концентрация сильно возрастает (до 65 %) и он становится основным компонентом матрицы покрытия. Высокую концентрацию алюминия на поверхности авторы объясняют тем, что алюминий является более легкой фракцией с низкой температурой плавления и в плазменной струе он находится, в основном, в расплавленном состоянии. При взаимодействии плазменной струи с поверхностью происходит динамическое воздействие и деформация порошинок Ni, а расплавленная газоплазменная фаза из Al завершает нанесение покрытия поверхности.

Согласно результатам проведенных исследований в состав исходного порошка ПТ-НА-001 входит 93,5 % никеля и 6,5 % алюминия. Параметры решеток основных составляющих покрытия соответственно равны: $a(\text{Ni}) = 3,524$ Å ($a_{\text{таб}}(\text{Ni}) = 3,5238$ Å [73]) и $a(\text{Al}) = 4,054$ Å ($a_{\text{таб}}(\text{Al}) = 4,0484$ Å [73]). Формирование покрытия сопровождается рядом фазовых преобразований в исходном материале порошка. Из анализа фрагментов рентгенограмм состава порошка в исходном состоянии и сформировавшегося покрытия в процессе расчета рентгенограмм было установлено, что поверхность покрытия большей частью состоит из атомов Ni (85 %). Наряду с основной фазой матрицы порошка в покрытии образуются такие фазы, как NiO (4 %) и Ni_3C (3 %). При этом выбранные режимы нанесения покрытий влияют положительно на образование в поверхности интерметаллидных соединений никеля с алюминием. Нами установлено, что поверхность покрытия в своем составе имеет около 5 % Ni_3Al . На рентгенограмме также четко видно наличие на поверхности небольшого количества чистого алюминия (концентрация до 3 %).

Сила сцепления покрытия и подложки значительно меняется от участка к участку. В проведенных испытаниях сила адгезии колебалась в пределах от $28 \pm 2,2$ до 45 ± 3 МПа.

Значения микротвердости в измерениях по поверхности и поперечному шлифу покрытия имели значительный

разброс. На исследуемых участках покрытия они находились в пределах от $65 \pm 3,5$ до $3,0 \times 10^2 - 4,2 \times 10^2$ кГ мм⁻². Авторы предполагают, что максимальное значение микротвердости поверхность имеет на участках с преобладанием концентрации интерметаллидных соединений никеля с алюминием и карбидов никеля, тогда как более низкие значения исследуемой характеристики можно наблюдать в областях с преобладанием чистого никеля или алюминия, а также небольших добавок железа и хрома, попавших на поверхность покрытия из эродируемого электрода плазмотрона.

Таким образом, в работе [69] установлено, что в процессе нанесения порошковых покрытий из никеля и алюминия с помощью импульсно-плазменного потока в исходном порошке происходят фазовые превращения и образование интерметаллидных соединений. В результате оплавления исходного материала в плазменном потоке компоненты перераспределяются, что влечет за собой наличие локальных участков на поверхности покрытия с большой концентрацией (до 83 %) алюминия. Насыщение покрытия газами атмосферы плазмотрона является причиной образования на поверхности оксидной пленки и карбида никеля. Частичное оплавление исходного порошка приводит к формированию интерметаллидного соединения Ni₃Al. Вероятнее всего, что именно наличием на поверхности карбида и интерметаллида никеля обусловлено локальное упрочнение поверхности.

5. Особенности структуры и физико-механических свойств гибридных и комбинированных покрытий

5.1. Структура и свойства гибридных покрытий из Al₂O₃/Cr/TiN, нанесенных на подложку из стали 3

Большой интерес представляют защитные покрытия деталей для электрохимического и химического оборудования. Известно, что отдельные виды обработки, такие, например, как ионная имплантация, ионно-ассистированное осаждение тонких пленок, электронно-лучевая обработка, нанесение покрытий с помощью высокоскоростных плазменных струй и т.д. [70, 74–81], не могут напрямую привести к желаемому эффекту. Поэтому в последнее время для решения прикладных задач используют комбинированные методы обработки, которые позволяют решать важные задачи в материаловедении [82]. Вместе с тем, известно, что такие детали, как, например, лопатки кислотных насосов, требуют высокой адгезии покрытия к поверхности детали, низкой (малой) пористости и наличия пассивирующих элементов типа Cr, Ti и др. [83, 84].

В работе [83] были проведены исследования структуры, элементного и фазового составов комбинированного покрытия на основе Al₂O₃/Cr/TiN, нанесенного на подложку из стали 3 (0,3 масс.% C), до и после облучения электронным пучком, а также служебных характеристик гибридного покрытия. Особое внимание уделялось процессам диффузии и массопереноса.

На тонких образцах (толщиной 0,3 мм) из аустенитной нержавеющей стали 321 (состав: 18 масс.% Cr, 9 масс.% Ni, 1 масс.% Ti, остальное — Fe) были получены

защитные покрытия. Методика нанесения защитных гибридных покрытий была такова. С помощью высокоскоростной импульсной плазменной струи на установке "Импульс-5" наносилось базовое порошковое покрытие из оксида алюминия (порошок α -Al₂O₃ с размером поршинок 27–56 мкм) толщиной от 45 до 65 мкм при следующих рабочих параметрах установки: частота детонации (число импульсов) — 4 Гц; расход электрической энергии на каждый плазменный импульс — $(2,5 - 3,5) \times 10^3$ Дж; расстояние от среза сопла плазмотрона до подложки — 40 см, диаметр пятна — 33 мм. Для улучшения коррозионных свойств поверхности в растворе серной кислоты на покрытие из Al₂O₃ в вакуумно-дуговом источнике типа "Булат-3Т" наносили слой нитрида титана (TiN) толщиной от 1,2 до 2 мкм. Для повышения адгезии перед нанесением слоя нитрида титана керамическую поверхность покрывали подслоем хрома (Cr) (толщина от 0,2 до 0,5 мкм).

После нанесения гибридного покрытия часть образцов была оставлена для исследований в исходном состоянии, а часть использована для дальнейшей модификации [83].

Поверхность гибридного покрытия облучали сильно-точным электронным пучком (СЭП). Плотность энергии пучка электронов подбирали таким образом, чтобы оплавить полностью покрытие из Al₂O₃/Cr/TiN и частично подложку.

На фотографиях поверхностного слоя гибридного покрытия из Al₂O₃/Cr/TiN до и после облучения СЭП видно, что поверхность имеет высокую шероховатость (рис. 19). Анализ результатов исследования также свидетельствует о большой шероховатости, так как осажденные в вакууме пленки из Cr и TiN повторяют рельеф покрытия, полученного с помощью импульсно-плазменной струи. Отметим также, что образование "капельной" фракции, которая видна на поверхности гибридного покрытия, обусловлено бессегрегационным осаждением TiN и Cr. Облучение гибридных покрытий СЭП приводит к образованию на поверхности "полосчатой" структуры (чередование светлых (исходное состояние покрытия) и темных полос (поверхность, оплавленная электронным пучком)). На этих полосках точками обозначены места, откуда проводился микроанализ.

На рисунке 20 представлены спектры, снятые в разных областях поверхности покрытия. На округлых включениях (области капельной фракции) получены спектры следующих элементов: Ti, Cr, Fe (см. рис. 19). Доминирующим элементом является титан. Установлено, что концентрация указанных элементов в области расплавленной капли в разных точках не постоянна. Дополнительно обнаружено присутствие Al. Участки, не подверженные облучению СЭП, содержат 13,9 масс.% Al, 48,2 масс.% Ti, 0,03 масс.% Cr, 0,42 масс.% Fe. В участках, оплавленных СЭП, находится около 55 масс.% Al, 0,5 масс.% Ti, 0,2 масс.% Cr и 0,8 масс.% Fe.

Более подробно элементный состав гибридных покрытий исследовался с помощью обратнорассеянных (ОР) протонов. Расшифровка спектра приведена на рис. 20б (наличие на поверхности Al, Ti, кислорода и азота в гибридном покрытии после облучения СЭП). Результаты ОР-анализа указывают на увеличение концентрации кислорода в покрытии (вплоть до самой поверхности) в образцах после облучения СЭП. В при-

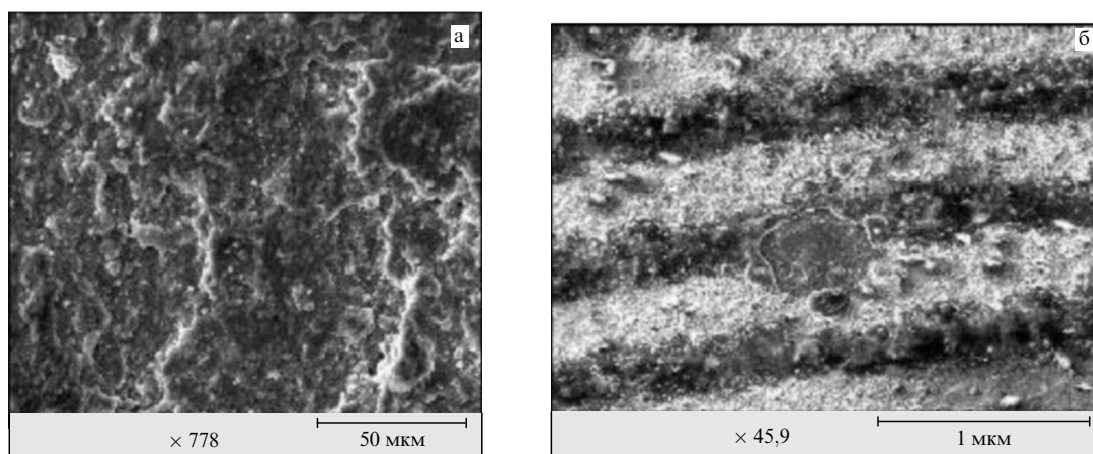


Рис. 19. Структура поверхности гибридных покрытий, нанесенных комбинированным способом: (а) покрытие Al_2O_3 без плавления в отсутствие СЭП, (б) покрытие $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$, облученного СЭП, после плавления.

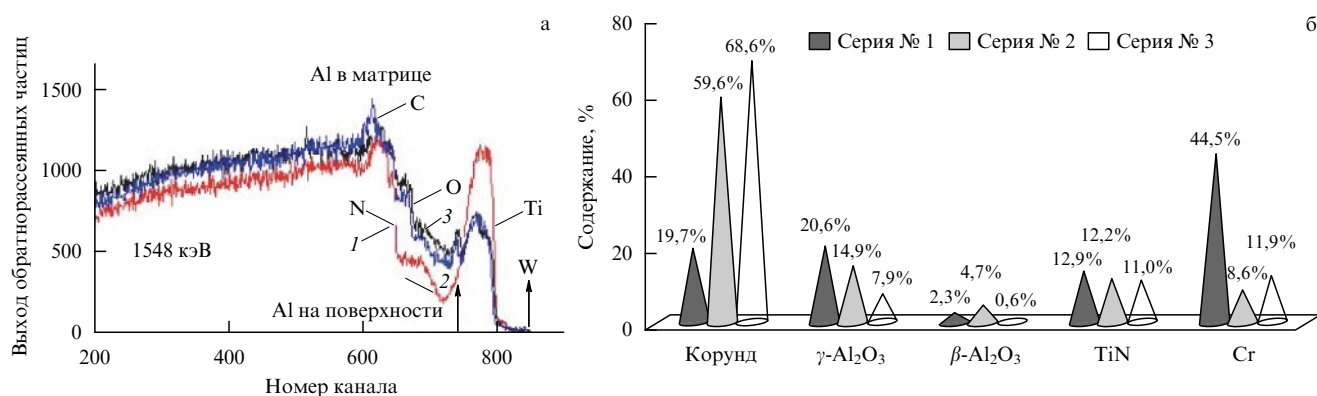


Рис. 20. (а) Энергетический спектр обратнорассеянных протонов с начальной энергией 1548 кэВ: 1 — исходное покрытие, 2 — покрытие после воздействия СЭП с меньшей плотностью энергии, 3 — покрытие после воздействия СЭП с большей плотностью энергии, (б) результаты расчета процентного соотношения фаз гибридных покрытий, полученные из рентгеновских дифрактограмм.

поверхностных слоях покрытия без обработки СЭП концентрация кислорода значительно меньше. Согласно полученным данным в покрытиях после электронно-лучевого плавления наблюдается уменьшение по глубине содержания Ti и одновременно уширяется профиль распределения. На основе теории диффузии с учетом хорошего совпадения формы распределения концентрации Ti с гауссовой кривой был рассчитан эффективный коэффициент диффузии титана ($2,4 \times 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) [85–87].

На этих же образцах авторы работы [88] проводили исследование фазового состава (XRD-анализ) гибридных покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что основной элемент матрицы подложки — $\gamma\text{-Fe}$ (ГЦК) с параметром решетки 3,592 Å. Согласно XRD-анализу, дающему интегральную характеристику слоя толщиной в несколько микрометров, гибридное покрытие является многофазным соединением. Наряду с основной фазой порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiN и Cr. Была проведена оценка процентного соотношения фаз в покрытиях с двумя режимами обработки (серия № 2, серия № 3). На рисунке 20б представлены результаты проведенных расчетов. Видно, что модификация покрытия из $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$ с помощью СЭП приводит к полиморф-

ному превращению $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\beta \rightarrow \alpha$ в Al_2O_3 . Это позволило сделать вывод о существенном влиянии модификации поверхности с помощью СЭП на параметры решетки составляющих элементов покрытия.

Обнаружены изменения параметров решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые связаны с формированием остаточных сжимающих напряжений (серия № 1 (без облучения СЭП): $a(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 4,773 \text{ Å}$, $c(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 13,581 \text{ Å}$, $c/a = 2,87$; серия № 2 (облучение СЭП с меньшей плотностью мощности): $a(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 4,773 \text{ Å}$; $c(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 12,996 \text{ Å}$; $c/a = 2,72$; серия № 3 (облучение СЭП с более высокой плотностью мощности): $a(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 4,767 \text{ Å}$; $c(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 12,878 \text{ Å}$; $c/a = 2,71$) [85, 73].

В исходном состоянии, до облучения СЭП, например, параметр решетки нитрида титана равен 4,264 Å, а после воздействия СЭП (режим частичного оплавления) он составляет 4,221 Å. После обработки СЭП с полным проплавлением комбинированного покрытия параметр решетки увеличился до 4,247 Å. Обнаружены изменения параметра решетки Cr (серия № 1: $a(\text{Cr}) = 2,879 \text{ Å}$, серии № 2, 3: $a(\text{Cr}) = 2,868 \text{ Å}$).

Для более точной интерпретации результатов об элементном составе покрытий методом ож-электронной спектроскопии были проведены дополнительные исследования [83]. Если атом находится в связанном

состоянии, энергия ожэ-электронов несколько отличается от исходного состояния элемента и на спектре появляются дополнительные пики [88]. По результатам анализа профилей концентрации элементов по глубине гибридного покрытия была оценена его толщина, которая при травлении ионами Ag^+ в течение 30 мин составляет 2,5–3 мкм. Следует отметить, что в покрытии обнаружен широкий спектр элементов и их композиций (соединений или кластеров). Вблизи поверхности наблюдается высокая концентрация Ti и N, затем при увеличении времени травления появляются пики Cr и Al, а также кластеры Cr_2 , Cr_2Fe_3 .

В таблице 7 представлены некоторые данные коррозионных испытаний. Уменьшение потенциала коррозии E , так же как и уменьшение токов коррозии $i_{\text{кор}}$ и пассивации $i_{\text{пас}}$ в случае электронного воздействия на покрытие $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$, свидетельствует о хорошей коррозионной стойкости в серной кислоте гибридного покрытия. Можно предположить, что данное увеличение стойкости к коррозии связано с уменьшением сквозных пор в Al_2O_3 , при увеличении толщины покрытия за счет TiN и Cr и его перемешивании со слоем керамики [86].

Таблица 7. Результаты коррозионных испытаний покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$ на нержавеющей стали типа AISI 321 в растворе серной кислоты с молярной концентрацией 0,5M

Номер серии испытаний	Образец	E , мВ	$i_{\text{кор}}$, мА	$i_{\text{пас}}$, мА	$E_{\text{пас}}$, мВ	E , мВ
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}$	– 425	3,8	1,15	1015	1012
2	Исходное состояние $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}$	– 360	0,15	0,14	970	935
3	Частичное оплавление поверхности СЭП $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}$	– 265	0,95	0,5	985	970
	Полное проплавление поверхности с частичным оплавлением подложки					

Следует также отметить, что плотность покрытия Al_2O_3 в исходном состоянии составляет $3,9 \text{ г см}^{-3}$, в то время как из литературы известно, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет плотность $3,98 \text{ г см}^{-3}$, а адгезия покрытия из Al_2O_3 к подложке (без обработки электронным пучком) равна 40–65 МПа [7]. Однако облучение поверхности СЭП с ее полным проплавлением приводит к значительному увеличению адгезии до 140–160 МПа (что также связано с плавлением и перемешиванием в "жидкой" фазе) [87].

Твердость покрытия без облучения электронами составляла от $1,3 \times 10^4$ до $1,42 \times 10^4 \text{ Н мм}^{-2}$, а после облучения в мягком режиме (серия № 2) $\sim 1,6 \times 10^4 \text{ Н мм}^{-2}$, в жестком режиме (серия № 3) $(1,78 \pm 0,8) \times 10^4 \text{ Н мм}^{-2}$. Таким образом, видно, что происходит увеличение твердости после обработки СЭП.

Нанесение гибридных покрытий из $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$ с последующей обработкой СЭП в двух режимах приводит к изменению фазового состава покрытия (результаты XRD-анализа), массопереносу элементов, в частности Ti (результаты AES, BS и микроанализ), а также к значительному изменению рабочих характеристик, таких как адгезия, твердость и коррозионная стойкость в серной кислоте.

5.2. Физико-механические свойства и структура покрытий из никелевых сплавов до и после облучения электронным пучком

Среди современных методов получения коррозионно-стойких материалов с высокими эксплуатационными характеристиками следует выделить комбинированные (дуплексные, триплексные) методы обработки поверхности [15–16]. В последнее время для получения покрытий из порошковых материалов применяют высокоскоростную импульсно-плазменную струю [82–86, 89]. Однако такие покрытия имеют ряд недостатков: образование на поверхности тонких оксидных слоев и наличие в покрытии пор (от 0,5 до 1,8 %). Для снятия этих проблем и улучшения адгезии в области покрытие–подложка используется комбинированная обработка поверхности покрытий потоками импульсной плазмы и электронными пучками с высокой плотностью энергии [73]. Такое воздействие на поверхность твердого тела концентрированных потоков энергии приводит к поглощению части падающей энергии, которая, в свою очередь, обуславливает протекание разнообразных физико-химических явлений в поверхностном слое материала и в глубине покрытия (нагрев, структурно-фазовые переходы с изменением агрегатного состояния, изменение фазового состава поверхности, плазмохимические реакции, интенсификация практически всех механизмов диффузии и т.д.) [73].

Известно также, что одним из основных классов порошковых материалов для получения коррозионно-стойких покрытий являются сплавы на основе никеля. Плазменные покрытия из никелевых сплавов широко используются для защиты поверхности от коррозии и износа [90, 91].

Таким образом, в работе [73] авторы решали задачу получения порошковых покрытий на основе Ni на подложке из малоуглеродистой стали, нанесенных плазменно-детонационным методом с последующим оплавлением поверхности и части подложки сильноточным электронным пучком, а также исследовали их структуру, фазовый состав, микротвердость, твердость и коррозионную стойкость полученных покрытий.

Для получения износ- и коррозионно-стойких твердых покрытий в работах [73, 90, 91] были проведены следующие исследования. На подложку из малоуглеродистой стали с помощью установки "Импульс-5" наносились порошковые покрытия из никелевого сплава (толщина от 60 до 110 мкм). Материалом для получения коррозионно-стойких покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками служили два вида порошка (стандарт, Россия): ПГ-10Н-01 (основа Ni, В — 3,3 %, С — 0,8 %, Si — 4,3 %, Cr — 14–20 %, Fe — до 7 %) и ПГАН-33 (основа Ni, Cr — 24 %, Mo — 4 %, Si — 2 %, W — 1 %, В — 2 %). Следует отметить, что такие добавки, как Si и В, были введены в состав поверхности порошка для уменьшения силы поверхностного натяжения расплавленного покрытия в период его модификации концентрированными источниками энергии. Mo и W выступают как легирующие элементы, дающие возможность увеличить твердость полученных покрытий.

Часть исследуемых образцов была оставлена в исходном состоянии, а часть оплавлена сильноточным электронным пучком (СЭП) (источник У-212). Обработка поверхности СЭП проводилась в двух режимах: мягком — проплавление покрытия и жестком — полное

проплавление покрытия и оплавление поверхности подложки толщиной в 2 раза большей, чем само покрытие (плотность мощности пучка соответственно равна 1000 и 2000 Вт см⁻²). При этом скорость перемещения электронного пучка составляла 80 м с⁻¹, а ширина обработанной дорожки — 10–12 мм. Следует отметить, что количество энергии, попавшей на единицу площади поверхности, сильно влияет на силу поверхностного натяжения материала, что является следствием модификации поверхности покрытий СЭП, сопровождающейся большими скоростями отвода тепла в глубь поверхности материала [91, 92].

Измерение микротвердости проводилось на приборе PMT-3 с алмазной пирамидкой Виккерса при нагрузке на индентор 20, 50 и 100 Г. Исследования осуществлялись на поперечных шлифах в глубь поверхности покрытия [14].

Испытания на износостойкость проводились на установке СМЦ-2 по схеме плоскость–цилиндр в среде технического вазелина [73, 93] как на материале основы, так и на поверхности покрытий [93].

Коррозионную стойкость модифицированного покрытия исследовали с помощью электрохимического оборудования. Скорость сканирования поверхности материала (см. [87]) составляла 15 мВ с⁻¹. В работах [87, 73] был проведен анализ структуры и фазового состава. Результаты исследований микроструктуры поверхности свидетельствуют о разных морфологических особенностях поверхности покрытий, формирующихся под действием потока импульсной плазменной струи (с оплавленным и расплавленным порошком) и электронного пучка.

Изучение изображений поверхности после импульсной плазменной обработки, полученных на разных увеличениях, позволило сделать следующие выводы. Характер микрорельефа поверхности, модифицированной импульсно-плазменной струей, свидетельствует о наличии очень высокой шероховатости (рис. 21). Неполное оплавление некоторых частичек порошка в импульсно-плазменном потоке и их последующее высокоскоростное деформирование на поверхности подложки являются причиной формирования поверхности в виде застывшей лавы.

В некоторых местах вообще можно рассмотреть очертание застывших деформированных частичек. На поверхности также четко видны отдельные ровные темные участки покрытия, имеющие явно зернистую структуру. Кроме того, наблюдаются впадины с сильно рельефным дном и чередующимися темными и светлыми участками.

Из анализа спектра, снятого в разных областях поверхности покрытия после импульсно-плазменного оплавления, можно заключить, что его основными составляющими являются Ni (52 мас.%), Fe (9 мас.%), Cr (12,5 мас.%) и Mo (21 мас.%). Зафиксированы также небольшие концентрации (до 10 мас.%) Al, Si и Ti. Локальный элементный анализ наводит на мысль о неоднородном перераспределении элементов, входящих как в исходный состав порошка, так и в газовую атмосферу плазматрона. Авторами были обнаружены области, в которых максимальная концентрация Ni составляла порядка 75 %, а минимальная — порядка 3 %. При этом концентрация молибдена на участках с минимальным количеством никеля достигала 84 %. Учитывая, что молибден — составляющий элемент порошка ПГАН-33 и что при нанесении покрытий использовался эродируемый электрод из молибдена, считаем такое локальное увеличение концентрации элемента вполне возможным.

Исследования фазового состава исходного порошка показали, что он представляет собой ГЦК-структуру, подобную твердому раствору никеля с замещенными атомами хрома. Порошковое покрытие после импульсно-плазменной обработки является многофазным соединением. Из фрагментов рентгенограммы, полученной с поверхности порошкового покрытия, и из результатов проведенных расчетов видно, что основу матрицы составляют такие элементы, как Ni (48 %) и Mo (20 %). Из расчетов также следует, что решетка Ni претерпевает некоторые изменения. Обнаружено возникновение растягивающих напряжений с последующим увеличением параметра решетки: $a(\text{Ni}) = 3,53 \text{ \AA}$ ($a_{\text{таб}}(\text{Ni}) = 3,524 \text{ \AA}$). Оплавляясь, исходный порошок образует соединение FeCr, массовая доля которого может составлять 15 %.

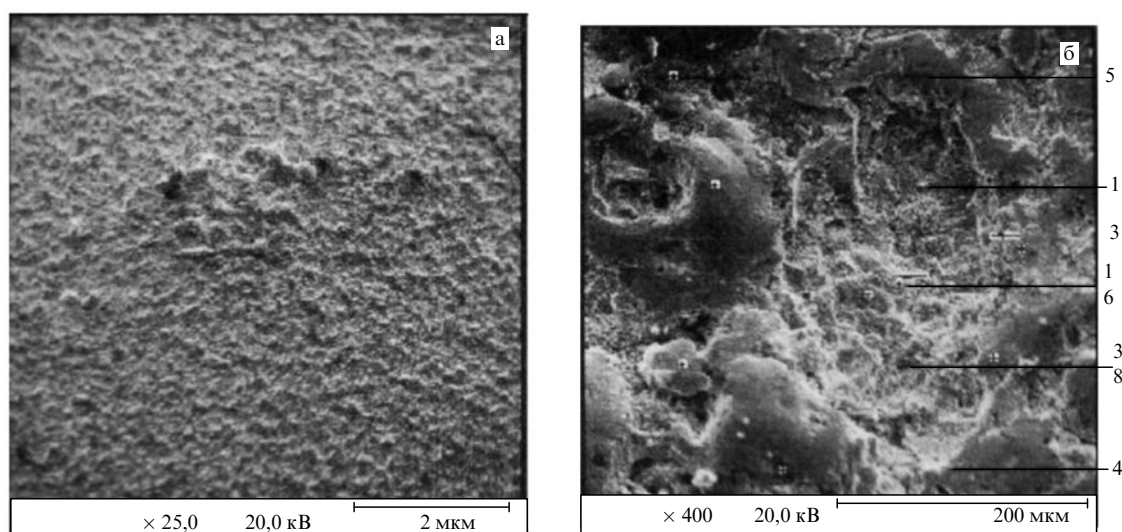


Рис. 21. Микрофотографии (а, б) участка поверхности порошкового (ПГАН-33) покрытия, полученного осаждением высокоскоростной импульсной плазменной струей, на котором проводился элементный анализ, с обозначениями мест локального микроанализа.

Кроме того, в покрытии образуется интерметаллидное соединение Fe_7Mo_6 и, возможно, FeMo (явное поднятие области фона на рентгенограммах в районе $2\theta = (42 - 50)^\circ$). На их долю приходится соответственно 12 и 4 % от общего состава поверхности покрытия.

Следует отметить, что после обработки СЭП поверхности покрытия ПГ-10Н-01 на ней формируется волнистый микрорельеф, а в некоторых областях наблюдаются мелкие впадины. Исследование рельефа поверхности этих впадин показало, что они являются центрами скопления мелких включений, в состав которых согласно данным элементного анализа входят значительные доли S, Al и Ta. Основным же элементом является железо. На поверхности покрытия обнаружены неравномерно распределенные темные области, в которых максимальная концентрация основного компонента — железа достигает порядка 94 % (это следует из анализа спектров, снятых в одной из таких точек покрытия). Интегральная характеристика элементного состава поверхности после электронного оплавления указывает на увеличение концентрации железа почти в 6 раз относительно его доли в исходном материале порошка. Вероятнее всего, что в процессе оплавления поверхности электронным пучком происходит полное проплавление порошкового покрытия с частичным оплавлением поверхности подложки и локальное перемешивание компонентов подложки и покрытия. Кроме этого, в состав покрытия входит около 15 % Cr и 40,5 % Ni.

Зафиксировано сильное влияние оплавления поверхности покрытия электронным пучком на его формирующийся состав. По проведенным расчетам рентгенограмм, в состав исходного порошка ПГ-10Н-01 входят 72 % Ni, 20 % FeCr и 8 % CrB. Оплавление поверхности СЭП приводит к тому, что основными составляющими покрытия являются Ni и Fe. На их долю приходится соответственно около 65 и 6 % от общего фазового состава поверхности. Решетка Ni сильно растянута: $a(\text{Ni}) = 3,55 \text{ \AA}$, а параметр решетки $\alpha\text{-Fe}$ равен 2,86 Å. Одновременно в результате модификации покрытия на поверхности образуются оксидные соединения Ni_2O_3 (9 %), NiO (4 %) и Fe_2O_3 (9 %). В состав поверхности покрытия входит также около 6,5 % Cr.

На основе анализа фотографий поверхности покрытий ПГ-10Н-01, полученных после ее обработки СЭП в жестком режиме и после импульсной плазменной обработки, можно сделать вывод, что плазменно-детонационное напыление сопровождается образованием зернистой структуры. Обработка поверхности СЭП приводит к сплавлению этих зерен и делает ее более однородной. Следует отметить, что в покрытии выявлено присутствие незначительного количества маленьких пор (круглые или овальные участки). Их размеры и количество после импульсно-плазменной модификации оказываются больше, чем после модификации поверхности СЭП. Но в таких покрытиях более четко прослеживается формирование зеренной структуры. Проведенные исследования фазового состава покрытий, обработанных СЭП в жестком режиме, дали следующие результаты. В состав поверхности покрытия входят 50 % Ni ($a(\text{Ni}) = 3,54 \text{ \AA}$) и 11 % Cr ($a(\text{Cr}) = 2,88 \text{ \AA}$) [94].

Увеличение плотности мощности СЭП при облучении покрытия стало причиной роста на поверхности концентрации основного компонента матрицы подложки — железа и образования интерметаллидных

соединений между составляющими элементами порошка. На рентгенограмме четко видно наличие пиков, соответствующих соединениям CrB и FeCr, массовая доля которых в покрытии толщиной около 1 мкм равна соответственно 13 и 26 %.

Самое большое увеличение микротвердости наблюдается у образцов, облученных электронным пучком при максимальной плотности мощности. Относительно исходного материала подложки микротвердость поверхности после оплавления выросла в 4,5 раза. Четко наблюдается прирост микротвердости на глубине свыше 300 мкм. В то же время при облучении покрытия электронным пучком с частичным оплавлением подложки твердость увеличивается только в 3 с лишним раза и соответственно максимальная глубина упрочненного слоя составляет всего около 100 мкм, т.е. примерно равна глубине самого порошкового покрытия. Значения микротвердости покрытия без обработки электронным пучком (сразу после нанесения высокоскоростной импульсной плазменной струей) значительно меньше, чем после термического отжига поверхности электронным пучком. Установлено, что протяженность области термического влияния плазменной струи достигает приблизительно 200 мкм, а электронного пучка в жестком режиме оплавления — 500 мкм.

Анализируя кривые износа в зависимости от числа оборотов и времени их стирания, можно заключить, что эффективность плазменно-детонационного напыления покрытия равна приблизительно 2, а электронно-лучевой технологии — 9 для мягкого режима и 90 для жесткого режима. Это можно объяснить тем, что после обработки СЭП в мягком режиме происходит уменьшение пористости поверхности покрытия из Ni-сплава, а после обработки в жестком режиме — оплавление покрытия и перемешивание поверхностного слоя покрытия с основой. Кроме этого, увеличение износостойкости поверхности образцов после ПДО и СЭП можно связать с изменением структурно-фазового состояния поверхности.

Отметим также, что минимальный износ соответствует режиму обработки электронным пучком при проплавлении покрытия и оплавлении поверхности подложки на глубину, примерно равную толщине покрытия.

Как видно из табл. 8, наилучшие результаты коррозионных испытаний получены для образцов с покрытием, модифицированным электронным пучком (наименьшие потенциал коррозии E , токи коррозии $i_{\text{кор}}$ и пассивации $i_{\text{пас}}$). Такая стойкость к коррозии объясняется тем, что поверхность оплавлена, измельчены зерна, уменьшена пористость и, самое главное, произ-

Таблица 8. Результаты коррозионных испытаний образцов с покрытием из никелевых сплавов в растворе серной кислоты с молярной концентрацией 0,5М

Образец	E , мВ	$i_{\text{кор}}$, мА	$i_{\text{пас}}$, мА	$E_{\text{пас}}$, мВ
Подложка без обработки	– 685	5,7	2,52	1352
Покрытие из порошка	– 330	0,78	1,1	1035
Покрытие из порошка с последующей обработкой электронным пучком	– 278	0,59	0,82	984

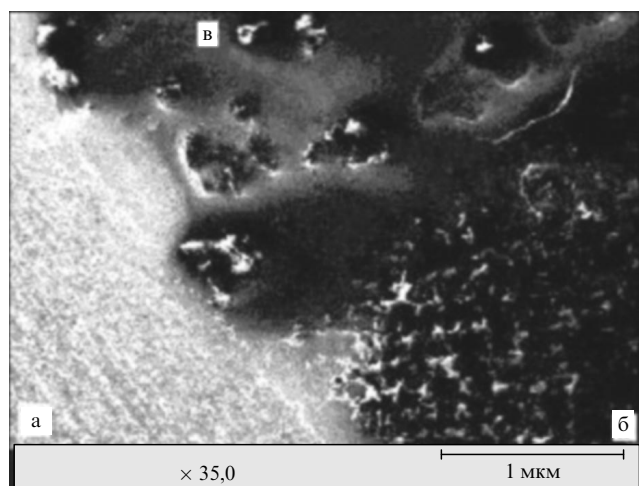


Рис. 22. Снимок, полученный с помощью РЭМ в районе "тройной точки": (а) косой шлиф, (б) поверхность после нанесения покрытия, (в) поверхность покрытия, оплавленная электронным пучком.

ходит перераспределение элементов вблизи поверхности покрытия.

На рисунке 22 представлен снимок поверхности покрытия после двойной обработки в районе "тройной точки". Как мы видим, шероховатость уменьшилась по всей облученной части образца, однако есть участки с очень большой шероховатостью, образованной за счет расплава. Есть участки с не полностью растворенными частичками порошка (скорее всего, это участки из тугоплавких элементов и их карбидов).

Таким образом, проведенные исследования элементного состава порошковых покрытий указывают на то, что основной составляющей поверхности покрытий после электронно-лучевой обработки является Ni. Облучение электронным пучком с последующим перемешиванием компонентов влечет за собой появление в никелевой матрице покрытия составных компонентов подложки. Установлена связь между фазовым, химическим составом и морфологией поверхности покрытий при обработке электронным пучком с механическими характеристиками: микротвердостью, износом при трении и стойкостью к коррозии в растворе серной кислоты и кислых средах.

Причинами изменения рабочих характеристик являются измельчение зерен (от десятков микрон до единиц микрон и сотен нанометров), залечивание пор, увеличение адгезии покрытия к подложке и, возможно, уменьшение размеров шероховатости за счет оплавления электронным пучком.

6. Взаимодействие импульсной плазмы с поверхностью металла

Известно, что в процессе воздействия концентрированными источниками энергии происходит быстрый нагрев (за 10^{-3} – 10^{-6} с) поверхностного слоя металла с последующим интенсивным его охлаждением путем отвода тепла как в объем металла, так и в окружающую среду. Высокие скорости нагрева и охлаждения поверхностного слоя металла (10^4 – 10^8 К с $^{-1}$) способствуют формированию дисперсной кристаллической структуры, высокой

плотности дислокаций, а также изменению концентраций углерода и азота [95, 96].

Термическое воздействие концентрированными источниками энергии совмещают с процессами легирования. Поверхности изделий легируют посредством плавления предварительно нанесенных покрытий [97] или путем ввода в рабочую среду (плазму) газообразных легирующих добавок: азота, углеводородных газов, цианидов [54]. Исследования показывают, что наиболее эффективно импульсное воздействие на поверхность изделия. Это обусловлено более высокими скоростями нагрева и охлаждения, упругопластической деформацией поверхности и, как следствие, интенсификацией практически всех известных механизмов диффузии [97].

Рост коэффициентов диффузии при скоростной упругопластической деформации объясняется увеличением средней концентрации вакансий, которая превышает равновесную. Исследования [84–86] показывают, что при скоростной пластической деформации кристаллических тел скорость миграции атомов в них превышает скорость диффузионного переноса элементов в жидком металле. В месте ударного воздействия твердого бойка по поверхности образца (время деформации $\tau = 4 \times 10^{-3}$ с, степень деформации — 10 %, температура в зоне контакта — 800 °С) коэффициент диффузии ($D = 8,3 \times 10^{-3}$ см 2 с $^{-1}$) на два порядка выше, чем в жидком металле [95]. Аналогично повышает массоперенос и скоростное деформирование в импульсном магнитном поле.

Исследования [84–86] показали, что при любой импульсной обработке поверхности изделия коэффициент массопереноса растет и мало зависит от размера зерна. С увеличением количества импульсов коэффициент массопереноса монотонно снижается. Наиболее интересно то, что одновременное воздействие на поверхность изделия разными видами импульсной обработки значительно повышает массоперенос и это увеличение носит синергетический характер.

С целью эффективного формирования мощных плазменных струй использовали нестационарные детонационные режимы горения горючих газовых смесей [95].

При выбросе импульсной плазменной струи из плазмотрона она замыкает электрическую цепь между электродом — анодом и поверхностью изделия — катодом. В результате прохождения по этой струе электрического тока плазма нагревается за счет выделения джоулева тепла $Q = \sigma E^2$ Вт м $^{-3}$.

Энергетические характеристики плазменных струй на выходе из плазмотрона линейно зависят от напряженности электрического поля и длины межэлектродного зазора. При длине межэлектродного зазора $L = 200$ мм и напряженности электрического поля 400 кВ м $^{-1}$ плазменная струя может иметь температуру 15000 К, а скорость 5 км с $^{-1}$.

Экспериментально характеристики плазменной струи определялись на промышленном плазмотроне с длиной межэлектродного зазора 200 мм. По результатам спектрального анализа плазменной струи получена температура, усредненная по времени существования плазменной струи. Температура плазмы определялась по относительной интенсивности линий железа. Интегральные по времени спектры излучения плазмы показывают, что ее температура на выходе из плазмотрона составляет 15000–20000 К.

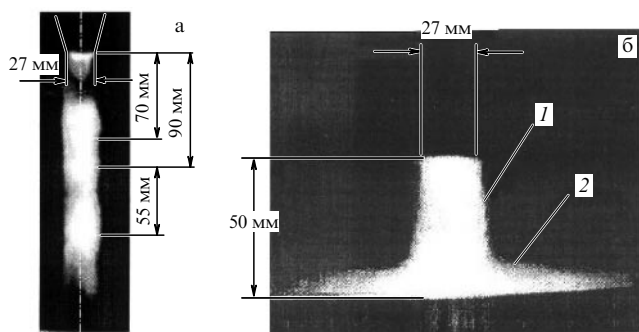


Рис. 23. (а) Плазменная струя, свободно выходящая из сопла плазматрона, (б) скоростная фотосъемка взаимодействия импульсной плазменной струи с преградой (мишенью-подложкой): 1 — плазменная струя, 2 — ударно сжатый слой

При изучении скоростных фоторазверток плазменных струй в них зафиксированы скачки уплотнения и периодической структуры (рис. 23а, б). Замеры начального диаметра струи (диаметра сопла генератора) и расстояния до первого скачка уплотнения дают возможность рассчитать скорость струи. На фоторазвертке заметно, что первый скачок практически состоит из двух, что объясняется неравномерностью плазменной струи, которая состоит из струй, имеющих различную скорость. Оценим скорость струи V по формуле

$$L_w = 1,3d_a\sqrt{M^2 - 1}, \quad (15)$$

перепирав ее в виде

$$V = a_0 \sqrt{\left(\frac{L_w}{1,3d_a}\right)^2 + 1}, \quad (16)$$

где $d_a = 0,027$ м — диаметр сопла плазматрона; $M = V/a_0$ — число Маха; $L_{w1} = 70$ мм, а $L_{w2} = 90$ мм — длины волны периодической структуры, изображение которой получено с помощью скоростной фотосъемки. Скорость звука a_0 определим по формуле

$$a_0 = \sqrt{\gamma RT}, \quad (17)$$

где в нашем случае $\gamma = 1,3$ — постоянная адиабаты, $R = 300$ Дж (кг К)⁻¹ — газовая постоянная, $T = 15000$ К — температура струи.

Подставив (16) в (17), получим $V_1 = 5,4$ км с⁻¹, $V_2 = 6,7$ км с⁻¹, что согласуется с теоретическими данными.

Структура плазменной струи характерна для сверхзвукового истечения струй в режиме недорасширения и соответствует взрывному характеру работы плазматрона, при котором возможно значительное превышение давления в камере по сравнению с окружающей средой. Картина взаимодействия плазменной струи с преградой характеризуется наличием плазменной струи 1 и области ударно сжатого слоя (УСС) 2 (см. рис. 23), что достаточно типично [93].

После пробоя УСС электрический ток будет течь по плазменной струе от центрального электрода в плазматроне к поверхности обрабатываемого изделия. Плотность электрического тока в плазменной струе составляет $J = (1-7) \times 10^3$ А см⁻², температура $T = 15000$ –

30000 К. Тепловой поток в изделие зависит от плотности электрического тока и изменяется в диапазоне $q = (0,1-5) \times 10^6$ Вт см⁻². Оценку тепловых потоков проводили на основе теоретического анализа нестационарного уравнения теплопроводности по толщине закаленных слоев сталей мартенситного класса [95].

Управление временем воздействия плазменного импульса и его энергетическими характеристиками осуществлялось изменением емкости C конденсаторов, напряжения $U_{зар}$ на обкладках конденсаторной батареи, индуктивности L в цепи разряда, расстояния до поверхности изделия H и изменением размера активного пятна взаимодействия плазменной струи с поверхностью изделия.

Были проведены эксперименты, в которых измерялись временное изменение электрического тока в межэлектродном зазоре, а также ток между центральным электродом и поверхностью изделия. Эксперименты проводили с использованием поясов Роговского по известной методике [86] при следующих характеристиках: $C = 1000$ мкФ, $U_{зар} = 3500$ В, $H = 70$ мм, $L = 3 \times 10^{-5}$ Гн. Из анализа временного распределения токов следует, что электрическое сопротивление ударно сжатого слоя (УСС), который образуется при натекании плазменной струи на поверхность изделия, гораздо выше, чем сопротивление разрядного промежутка между coaxиальными электродами. Измерения показали, что пробой УСС происходит только через 1,2 мс. За это время конденсаторы успевают перезарядиться и расходимый электрод в течение 0,2 мс является катодом, а затем в течение 0,4–0,6 мс — снова анодом.

В экспериментах выявлено, что поверхность изделия претерпевает в первый момент упруго-деформационное взаимодействие с ударной волной и импульсной струей плазмы, затем при пробое УСС поверхность подвергается воздействию электрического тока. Амплитудное значение тока 5 кА. В результате образуется импульсное магнитное поле напряженностью до 2000 Э. В дальнейшем, в течение 3–5 мс, на поверхность натекают продукты сгорания и эрозии электродов.

В результате импульсно-плазменной обработки изделий из сплава на основе железа формируется упрочненный легированный слой. Наличие видимых дефектов в слое зависит от состава плазмы и количества импульсов обработки. Например, после обработки плазмой с повышенным содержанием кислорода ($\alpha > 1$) в слое видны включения оксидов. После точно такой же обработки, но с $\alpha < 0,8$ оксидов не обнаружено ($\alpha = \chi/\chi^0$ — коэффициент избытка окислителя, $\chi^0 = v(O_2)/v(C_nH_m)$ — молярный стехиометрический коэффициент, χ — действительное соотношение компонентов). Для кислородно-пропановой смеси $\chi^0 = 5$. Упрочненный слой имеет большую толщину и равномерность после многократной (5 импульсов) импульсно-плазменной обработки.

Максимальная твердость упрочненного слоя на образцах из стали У8, предварительно прошедших закалку и высокий отпуск, была достигнута при использовании электродов из вольфрама и молибдена. Обработка осуществлялась без плавления поверхности, удельная мощность струи составляла 10^6 Вт см⁻². Микротвердость измеряли на поперечных шлифах с помощью твердомера ПМТ-3. Для измерений использовали алмазную пирамидку Кнупа. Нагрузка на пирамидку составляла $P = 100$ Г.

Результаты исследований образцов из стали У8А, выполненных на микроскопе Neorot-2 и сканирующем электронном микроскопе Т-20, показывают, что приповерхностный слой характеризуется наличием большого количества белых глобулярных образований размером до 3,5 мкм. Рентгенограммы поверхности образцов из стали У8 и конструкционных сталей, обработанных в условиях одних и тех же режимов, демонстрируют одинаковый фазовый состав. В оже-спектрах поверхности обработанной стали наблюдается высокая интенсивность пиков углерода, титана и азота, заметно слабее интенсивность пиков железа, а темные пятна на поверхности состоят почти целиком из углерода.

Рентгенофазовый анализ упрочненных импульсной плазменной струей поверхностных слоев образцов из углеродистых сталей фиксирует уширение линий α -Fe и появление линий остаточного аустенита Fe. Увеличение числа импульсов сопровождается дальнейшим уширением линий α -Fe при уменьшении их интенсивности, а также ростом относительной интенсивности линий γ -Fe. Судя по соотношению интенсивностей линий остаточного аустенита и феррита, количество аустенита при одном и том же режиме обработки наибольшее в случае использования электрода из вольфрама. Рентгеноспектральные исследования показали, что материал расходоуемого электрода проникает в упрочненный слой изделия. Например, при использовании расходоуемого электрода из титана он обнаружен в упрочненном слое на глубине до 20 мкм [95].

Определение величины массопереноса легких элементов проводили методами оже-спектроскопии. Образцы изготавливали из инструментальной стали 9ХС (0,93 % С, 1,4 % Si, 1,1 % Cr, 0,35 % Ni, 0,4 % Mn, 0,03 % S, 0,03 % Р). Концентрационное распределение элементов по толщине слоя исследовали на установке LAS-2000 на косых шлифах под углом 8° к поверхности. Результаты измерения усредняли полиномом пятой степени, находя минимум целевой функции (среднеквадратичного отклонения) в среде Mathcad 7 Professional на ЭВМ.

Эксперименты показали, что при воздействии на поверхность изделия тридцатью плазменными импульсами ($\tau_{им} = 0,6$ мс) концентрация азота на глубине 20 мкм составляет до 3,2 ат.%. Подобное распределение концентраций элементов достижимо при термической диффузии, если коэффициент массопереноса будет порядка $D = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

В оже-спектроскопических исследованиях установлено, что после импульсно-плазменной обработки валков из чугуна, в зависимости от состава используемого электрода, на поверхности изделия формируется слой, содержащий молибден, вольфрам, хром, титан, углерод, железо, кислород и другие легирующие элементы. В глубине, под упрочненным слоем, имеются также молибден и углерод, пики которых доминируют над линиями железа. Структура расплавленного слоя чугуна — мелкокристаллическая игольчатая и характеризуется наличием глобул материала электрода. Микротвердость в слое на глубине 80–100 мкм составляет 10–14 ГПа.

Импульсно-плазменное упрочнение достигается за счет сверхбыстрого охлаждения легированной в расплаве поверхности изделия. Размытие границ кластеров и "замерзание" вследствие переохлаждения ведет к образованию метастабильных структур с чрезвычайно силь-

ным раздроблением структурных элементов. Это демонстрируют как результаты просвечивающей электронной микроскопии, так и вид излома.

О дополнительном раздроблении структуры после плазменной обработки свидетельствует появление на электронограмме почти сплошного тонкого кольца, соответствующего рефлексам (110) α -Fe [95].

После твердофазной обработки изделий импульсной плазмой в результате рентгенофазового анализа в модифицированном слое выявлена высокая интенсивность линий аустенита, которая возрастает при интенсификации обработки. На основе литературных данных сделан вывод, что это обусловлено развитием кристаллографической текстуры в случае фазовой перекристаллизации в условиях охлаждения при наличии сильного градиента температур. Известно, что для кристаллических веществ с кубической решеткой в этих условиях имеет место преимущественная ориентация вдоль градиента температур направления $\langle 001 \rangle$, что проявляется в относительном возрастании интенсивности линии (200).

Исследование уширения рентгеновских дифракционных линий показало, что после плазменной обработки уширение линий как α -Fe, так и γ -Fe можно считать пропорциональным $\tan Q$, что свидетельствует о преобладающем вкладе в уширение неоднородных упругих искажений решетки [95]. Эти искажения могут быть связаны как с упругими деформациями, обусловленными дислокациями и/или когерентной связью частиц разных фаз, так и с неоднородным распределением легирующих элементов, в частности титана, азота, углерода.

7. Заключение

Рассмотрено одно из направлений в технологии — использование термической плазмы для получения новых материалов и наноразмерных порошков, нанесения комбинированных и защитных покрытий, а также модификации поверхности материалов с помощью воздействия импульсной плазменной струи. Показано, что результаты исследования этого направления технологии эффективны для использования во многих отраслях промышленности. Использование импульсных высокоскоростных струй на сегодняшний день является одним из перспективных способов получения новых композиционных, высоколегированных материалов на поверхности изделий из конструкционных материалов.

Обработка поверхности металлов термической плазмой развивается и скоро будет широко использоваться для уплотнения порошковых материалов, напыления покрытий, плазмо-химического осаждения покрытий из паровой фазы и синтеза тонких порошков с размерами зерен, не превышающих нанометровый диапазон. Промышленное развитие этих технологий в большой степени зависит от развития и внедрения методов эффективного контроля технологии, полученных покрытий и материалов.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке проектов № 3078 УНТЦ, Linkage Collaborative Grant (NATO) № 957618, проектов НАН Украины "Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии (новые физические принципы получения нанопленок, нанотехнологий и покрытий с помощью электронных,

ионных и плазменных потоков)"; проекта 6/33 "Разработка физико-металлургических основ комплексного легирования поверхности сплавов на основе железа".

За помощь в подготовке данного исследования авторы признательны сотрудникам института "Электросварки" НАН Украины О.В. Колисниченко, М.Л. Жадкевичу, А.А. Бондареву; сотрудникам Сумского института модификации поверхности О.П. Кульментьевой, В.С. Кшнякину, Ю.А. Кравченко, М.В. Ильяшенко, А.Г. Бойко, В.В. Понарядову, Ш.М. Рузимову; сотрудникам Восточно-Казахстанского государственного технического университета Д.Л. Алонцевой и М.К. Кальшканову; сотрудникам института "Металлофизика" НАН Украины М.А. Васильеву, В.Ф. Мазенко, О.М. Ивасишину, а также P. Misaelides (Thessaloniki, Greece), S. Kuroda (Tsukuba, Ibaraki, Japan), J. Han (Suwon, Korea), W. Zhao (Beijing, China).

Список литературы

- Smith R W, Novak R *Powder Metall. Int.* **23** 147 (1991)
- Smith R W, Novak R *Powder Metall. Int.* **23** 231 (1991)
- Pober R, Abbott R *Am. Ceram. Soc. Bull.* **73** (2) 45 (1994)
- Boulos M J. *Thermal Spray Technol.* **1** 33 (1992)
- Steffens H-D, Babiak Z, Wewel M *IEEE Trans. Plasma Sci.* **PS-18** 974 (1989)
- Thorpe M L *Adv. Mater. Process.* **134** (4) 69 (1988)
- Marantz David R, Marantz Daniel R, in *Thermal Spray Research and Applications: Proc. of the 3rd National Thermal Spray Conf., Long Beach, Calif., USA, 20-25 May 1990* (Ed. T F Bernecki) (Materials Park, OH: ASM Intern., 1991) p. 113
- Sampson E, Nieder L, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design, and Applications: Proc. of the 5th National Thermal Spray Conf., June 7-11, 1993, Anaheim, Calif., USA* (Eds C C Berndt, T F Bernecki) (Materials Park, OH: ASM Intern., 1993) p. 251
- Sampson E, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design, and Applications: Proc. of the 5th National Thermal Spray Conf., June 7-11, 1993, Anaheim, Calif., USA* (Eds C C Berndt, T F Bernecki) (Materials Park, OH: ASM Intern., 1993) p. 257
- Wang X et al., in *Advances in Thermal Spray Science and Technology: Proc. of the 8th National Thermal Spray Conf., 11-15 September, 1995, Houston, Texas, USA* (Eds C C Berndt, S Sam-path) (Materials Park, OH: ASM Intern., 1995) p. 31
- Heberlein J, Pfender E *Mater. Sci. Forum* **140/142** 477 (1993)
- Ohtake N, Yoshikawa M *J. Electrochem. Soc.* **137** 717 (1990)
- Ohtake N et al., in *Applications of Diamond Films and Related Materials: Proc. of the 1st Intern. Conf., ADC'91, Auburn, Alabama, USA, August 17-22, 1991* (Eds Y Tzeng et al.) (Amsterdam: Elsevier, 1991) p. 431
- Pfender E et al. *Diamond Relat. Mater.* **1** 127 (1992)
- Yoshida T et al. *J. Appl. Phys.* **54** 640 (1983)
- Kumar A, Roy R J. *Mater. Res.* **3** 1373 (1989)
- Kong P, Pfender E, in *Ceramic Powders Processing Science: Proc. of the 2nd Intern. Conf., Berchtesgaden, Bavaria, FRG, October 12-14, 1988* (Eds H Hausner, G L Messing, S Mirano) (Köln: Deutsche Keramische Gesellschaft, 1989)
- Kong P, Pfender E, in *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials* (Eds Z A Munir, J B Holt) (New York: VCH, 1990) p. 420
- Kong P et al., in *Better Ceramics Through Chemistry IV* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 180, Eds B J J Zelinski et al.) (Pittsburgh, Pa.: Materials Res. Soc., 1990) p. 849
- Or T et al., in *Plasma Processing and Synthesis of Materials III* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 190, Eds D Apelian, J Szekeley) (Pittsburgh, Pa.: Materials Res. Soc., 1991) p. 83
- Zhu H, Lau Y, Pfender E, in *LOOKRF Plasma Synthesis of YBa₂Cu_{7-x} Powders Using a Liquid Injection Method* O Talk Summaries, Electronics Division, presented at the 91st Annual Meeting of the American Ceramic Society (Ed. K M Nair) (Indianapolis: American Ceramic Society, 1989) p. 173
- Kong P, Pfender E, in *LOOKRF Plasma Synthesis of YBa₂Cu_{7-x} Powders Using a Liquid Injection Method* O Talk Summaries, Electronics Division, presented at the 91st Annual Meeting of the American Ceramic Society (Ed. K M Nair) (Indianapolis: American Ceramic Society, 1989) p. 378
- Terashima K, Yoshida T, Akashi K *Jpn. Symp. Plasma Chem.* **8** (3) 157 (1988)
- Ono T et al. *Plasma Chem. Plasma Process.* **7** (2) 201 (1987)
- Zu H, Lau Y, Pfender E, in *ISPC-9: Intern. Symp. on Plasma Chemistry, Pughochiuso, Italy, 1989* (Ed. R D Agostino) (Bari: Univ. of Bari, 1989) p. 1497
- Kong P, Pfender E, in *Non-Oxide Ceramic Engineering* (Eds A W Weimer, W Rafaniello) (London: Chapman and Hall) (in press)
- Siegel R W *Mater. Sci. Eng. A* **168** 189 (1993)
- Grishick S L, Chiu C-P *J. Plasma Chem. Plasma Process.* **9** 355 (1989)
- Rao N et al. *Plasma Chem. Plasma Process.* **15** 581 (1995)
- Boulos M, Pfender E *MRS Bull.* **21** (8) 65 (1996)
- Tyurin Y N, Pogrebnjak A D *Surf. Coat. Technol.* **111** 269 (1999)
- Погребняк А Д и др. *Письма в ЖТФ* **26** (21) 53 (2000)
- Погребняк А Д и др. *ЖТФ* **71** (7) 111 (2001)
- Лебедев А Д, Урюков Б А *Импульсные ускорители плазмы высокого давления* (Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1990) с. 280
- Uglum J R et al. *ASM Thermal Spray Soc.* **7** 373 (1997)
- Bhagat R B et al. *ASM Thermal Spray Soc.* **7** 361 (1997)
- Pogrebnjak A D et al. *Vacuum* **62** 21 (2001)
- Pogrebnjak A D, Kul'ment'eva O P, Tyurin Yu N, in *New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation, NEET-2001: II Intern. Symp., 14-17 February 2001, Lublin, Poland* (Ed. K Dolny) (Lublin: Lublin Univ. of Technology, 2001) p. 119
- Тюрин Ю Н "Способ детонационного нанесения", Авт. свид. СССР № 1045491 (1983)
- Харламов Ю А "Детонационно-газовые установки для нанесения покрытий", Деп. в УкрНИИТИ 25.08.88, № 2101-УК88 (Ворошиловград, 1988) с. 22
- Погребняк А Д и др. *Металлофиз. и новейшие технологии* (2005) (в печати)
- Погребняк А Д и др. *Физ.-хим. основы материаловед.* (1) 35 (2005)
- Жадкевич М Л и др. *Пробл. металлургии, сварки и материаловед.* (Тбилиси) (3 (5)) 24 (2004)
- Погребняк А Д и др. *Письма в ЖТФ* (2005) (в печати)
- Погребняк А Д и др. *Физ. инженерия поверхности* (Харьков) **1** (34) 52 (2003)
- Heath G R, Dumola R J, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century: Proc. of the 15th Intern. Thermal Spray Conf., 25-29 May 1998, Nice, France* (Ed. C Coddet) (Materials Park, OH: ASM Intern., 1998) p. 1495
- Miyamoto M, Sakutatu T, Tago M, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century: Proc. of the 15th Intern. Thermal Spray Conf., 25-29 May 1998, Nice, France* (Ed. C Coddet) (Materials Park, OH: ASM Intern., 1998) p. 1501
- Thorpe M L, Richter H J, in *Thermal Spray: Intern. Advances in Coatings Technology: Proc. of the Intern. Thermal Spray Conf., 28 May-5 June 1992, Orlando, FL, USA* (Materials Park, OH: ASM Intern., 1992) p. 137
- Тюрин Ю Н *Автоматическая сварка* (5) 13 (1999)
- Лебедев А Д, Урюков Б А *Ускорители плазмы высокого давления* (Новосибирск, 1995) с. 210
- Погребняк А Д и др., в сб. *Пленки и покрытия — 2001: Труды 6-й Международной конф., 3-5 апреля, 2001, Санкт-Петербург* (Под ред. В С Клубника) (СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001) с. 56
- Тюрин Ю Н и др., в сб. *Пленки и покрытия — 2001: Труды 6-й Международной конф., 3-5 апреля, 2001, Санкт-Петербург* (Под ред. В С Клубника) (СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001) с. 71
- Погребняк А Д, Тюрин Ю Н, Кобзев А П *Письма в ЖТФ* **27** (15) 1 (2001)
- Погребняк А Д и др. *Физ.-хим. основы материаловед.* (4) 47 (2001)
- Беликова А Ф и др. *Физ.-хим. основы материаловед.* (9) 100 (1989)

56. Pogrebnjak A D et al., in *New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation, NEET-2001: II Intern. Symp., 14–17 February 2001, Lublin, Poland* (Ed. K Dolny) (Lublin: Lublin Univ. of Technology, 2001) p. 51
57. Погребняк А Д и др. *Письма в ЖТФ* **30** (4) 78 (2004)
58. Pogrebnjak A D et al., в сб. *Пленки и покрытия — 2001: Труды 6-й Международной конф., 3–5 апреля, 2001, Санкт-Петербург* (Под ред. В С Клубника) (СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001) с. 324
59. Погребняк А Д и др., в сб. *Пленки и покрытия — 2001: Труды 6-й Международной конф., 3–5 апреля, 2001, Санкт-Петербург* (Под ред. В С Клубника) (СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001) с. 82
60. Погребняк А Д и др. *ФММ* (5) 45 (2004)
61. Pogrebnjak A D et al., in *6th Intern. Symp. Sputtering & Plasma Processes, ISSP 2001, Kanazawa, Japan, June 13–15 2001* (Kanazawa, 2001) p. 92
62. Yuschenko K A, Borisov Y S, Tyurin Yu N "Method and Device for Plasma-detonation Working of Metal Articles", European Patent № 0531527 A1 (1991)
63. Voss A et al. *Thin Solid Films* **220** 116 (1992)
64. Gavrilbko T P, Nikolaev Y A, Ulianitsky V Y, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century: Proc. of the 15th Inter. Thermal Spray Conf., 25–29 May 1998, Nice, France* (Ed. C Coddet) (Materials Park, OH: ASM Intern., 1998) p. 1485
65. Lugscheider E, Oberlander B C *Sci. Rev.* **88** (5) 283 (1991)
66. *Modelling of Laser Hard-Facing of Steels with Carbide Powder Injection* (BRITE/EURAM Programme) (Luxemb.: OPEC, 1990) p. 337
67. Погребняк А Д и др. *Письма в ЖТФ* **29** (24) 35 (2003)
68. Pogrebnjak A D et al., in *New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation: III Intern. Symp., Zakopane, Poland, May 13–16, 2003* (Lublin: Lublin Univ. of Technology, 2003) p. 154
69. Pogrebnjak A D et al., in *New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation: III Intern. Symp., Zakopane, Poland, May 13–16, 2003* (Lublin: Lublin Univ. of Technology, 2003) p. 157
70. Rej D J et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* **127/128** 987 (1997)
71. Погребняк А Д и др. *Физ.-хим. основы материаловед.* (2005) (в печати)
72. Клименов В А и др. *Физ.-хим. основы материаловед.* (6) 68 (1997)
73. Погребняк А Д и др. *Металлофиз. и новейшие технологии* **25** 1329 (2003)
74. Pogrebnjak A D, Ruzimov Sh M *Phys. Lett. A* **120** 259 (1987)
75. Pogrebnjak A D et al. *Phys. Lett. A* **123** 410 (1987)
76. Nakagawa Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L719 (1988)
77. Nakagawa Y et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* **39** 603 (1989)
78. Иванов Ю Ф, Лыков С В, Ротштейн В П *Физ.-хим. основы материаловед.* (5) 62 (1993)
79. Yatsui K et al., in *Proc. of the 10th Intern. Conf. "High Power Particle Beams", San-Diego, USA, June 16–25, 1994* (San Diego, 1994) p. 27
80. Davis H A et al. *MRS Bull.* **21** 58 (1996)
81. Davis H A et al. *Mater. Chem. Phys.* **54** 213 (1998)
82. Proskurovsky D I et al. *Vac. Sci. Technol. A* **16** 2480 (1998)
83. Misaelides P et al. *Surf. Coat. Technol.* **180–181** 290 (2004)
84. Tyurin Yu N, Pogrebnjak A D *Surf. Coat. Technol.* **142–144** 293 (2001)
85. Герцриген Д С, Мазанко В Ф, Фальченко В М *Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах* (Киев: Наукова думка, 1991)
86. Тюрин Ю Н, Колисниченко О В, Цыганков Н Г *Автоматическая сварка* (1) 38 (2001)
87. Misaelides P et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* (2005) (in press)
88. Pogrebnjak A D et al., in *Proc. of the 7th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, 25–27 July 2004, Tomsk, Russia* (Tomsk, 2004) p. 417
89. Itin V I et al., in *Proc. of the 3rd Intern. Conf. "Energy Pulse and Particle Beam Modification of Materials", September 4–8 1989, Dresden, GDR* (Phys. Res., Vol. 13, Eds K Hohmuth, E Richter) (Berlin: Akademie Verlag, 1990); *Surf. Coat. Technol.* **142–144** 293 (2001)
90. Валяев А Н, Кишимото Н, Погребняк А Д *Модификация свойств материалов и синтез тонких пленок при облучении интенсивными электронными ионными пучками* (Усть-Каменогорск: Восточно-Казахстанский технический университет, 2000) с. 345
91. Бойко В И и др. *Физ.-хим. основы материаловед.* (1) 29 (1992)
92. Бойко В И и др. *Физ.-хим. основы материаловед.* (5) 28 (1993)
93. Жадкевич М Л и др. *Пробл. металлургии, сварки и материаловед.* (Тбилиси) (1 (3)) 26 (2004)
94. Жетбаев А К и др. *Фазовые преобразования в имплантационных системах металл — металлоид* (Алма-Аты: Гылым, 1995) с. 182
95. Погребняк А Д, Тюрин Ю Н *Усп. физ. металлов* **4** 1 (2003)
96. Прохоров А М, в сб. *Научные основы прогрессивной технологии* (Под ред. В Н Лымзина) (М.: Машиностроение, 1982) с. 164
97. Бойко В И, Валяев А Н, Погребняк А Д *УФН* **169** 1243 (1999)

Modification of material properties and coating deposition using plasma jets

A.D. Pogrebnjak

*Sumy Institute for Surface Modification, P.O.Box 163,
ul. Romenskaya 87, Bldg."M", 40030 Sumy, Ukraine
Tel. (10-380-542) 22-03 38*

E-mail: apogrebnjak@ua.fm

Yu. N. Tyurin

*E.O. Paton Institute for Electric Welding, National Academy of Sciences of Ukraine
ul. Bozhenko 11, 30650 Kiev, Ukraine
Tel. (10-380-44) 261-50 34*

E-mail: ytyurin@i.com.ua

The state of the art in plasma jet application to modifying structural properties and in the study of doping and element mass transfer processes is reviewed. The effect of thermal plasma parameters on the efficiency of processing of metal surfaces is discussed. The structure and properties of pulsed-plasma-deposited protective coatings are analyzed. A new fabrication approach to combined coatings is considered, and their structure and properties are studied using the examples of Fe and Cu steels and alloys (including titanium alloys). The possibility of modification processes being controlled by pulsed plasma jets is demonstrated. Physical factors affecting modification processes, coating deposition, and the structure and properties of metal, metal-ceramic and ceramic coatings are analyzed.

PACS numbers: **52.77. – j, 81.15. – z, 81.65. – b, 82.45.Bb**

Bibliography — 97 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **175** (5) 515–544 (2005)

*Received 9 September 2004
Physics – Uspekhi* **48** (5) (2005)