



## СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ $Al_2O_3+Cr+TiN$ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ

А. А. БОНДАРЕВ, Ю. Н. ТЮРИН, доктора техн. наук, И. М. ДУДА, инж.  
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),

А. Д. ПОГРЕБНЯК, д-р физ.-мат. наук (Сумской ин-т модификации поверхности)

Методами растровой электронной микроскопии с микроанализом, обратного рассеяния протонов и рентгеноструктурного анализа было проведено исследование морфологии поверхности, элементного и фазового состава композиционных покрытий  $Al_2O_3+Cr+TiN$ , нанесенных комбинированным способом с использованием импульсно-плазменной и вакуумно-дуговой технологий и последующей обработкой электронным пучком. Показано, что после облучения покрытия высокоэнергетическим потоком электронов происходит изменение структуры, состава и свойств композиционного покрытия.

*Ключевые слова:* композиционные покрытия, импульсно-плазменная, вакуумно-дуговая, электронно-лучевая обработка, облучение электронами, структура и фазовый состав, рентгеноструктурный анализ, модифицирование поверхности

В настоящее время представляет интерес формирование защитных покрытий на тонких (0,2...0,5 мм) стенках деталей в атомной, электрохимической и химической промышленности. Эти детали, как правило, изготавливаются из нержавеющей сталей типа 18-10 или специальных сплавов. Для работы таких деталей, как, например, лопатки кислотных насосов, требуется высокая адгезия покрытия к поверхности детали, незначительная закрытая (не выходящая на поверхность) пористость и наличие на поверхности пассивирующих элементов, таких, как хром, алюминий, титан и др. Таким требованиям удовлетворяет импульсно-плазменная технология нанесения покрытий [1, 2].

Защитные композиционные покрытия получали на тонких (толщина образца 0,3 мм) образцах из нержавеющей стали следующим образом. С помощью высокоскоростной плазменной струи на установке «Импульс-5» наносили базовое покрытие из оксида алюминия толщиной около 45...60 мкм. В качестве исходного порошка использовали порошок  $\alpha-Al_2O_3$  размером 27...56 мкм.

Покрытие наносили на следующих режимах: расход компонентов горючей смеси  $2 \text{ м}^3/\text{ч}$  при частоте инициирования детонации 4 Гц; расход электрической энергии на каждый плазменный импульс 2500...3500 Дж; длина порошковой струи, ограниченная цилиндрическим стволом, 0,350 м, дистанция 0,040 м; диаметр нанесенного за 1 импульс пятна покрытия 0,033 м.

В работе [1] показано, что покрытие содержало до 8 %  $\gamma$ -фазы  $Al_2O_3$ , аморфные фазы и остальное  $\alpha$ -фаза. Микротвердость слоя составляла до

13000 МПа. Сцепляемость покрытия из порошка  $Al_2O_3$  с подложкой из стали, определенная по клеевой методике и методами скрайбирования, составляла 40...60 МПа.

Для улучшения коррозионных свойств на покрытие из  $Al_2O_3$  был осажден слой хрома толщиной около 0,5 мкм и последующий слой покрытия из нитрида титана толщиной от 1,2 до 2 мкм. Покрытие осаждали с использованием вакуумно-дугового источника «Булат-5М». После этого поверхность обрабатывали высокоточным электронным пучком (СЭП) на установке «У-212» [3]. Плотность энергии СЭП была достаточной для полного плавления композиционного покрытия и частичного плавления поверхности подложки (ускоряющее напряжение составляло 30 кВ, ток пучка 20 мА, амплитуда колебания луча 15 мм, скорость сканирования поверхности 50 м/ч (серия № 1), 30 (серия № 2), 3...15 (серия № 3).

Особенности обработки СЭП заключались в том, что диаметр пучка составлял 0,3 мм при шаге развертки 0,9 мм. Это обеспечивало образование на поверхности полосатой макроструктуры, когда полосы с оплавленным покрытием чередовались с полосами неоплавленного покрытия.

Исследование поверхности осуществляли на сканирующем электронном микроскопе «РЭМ-МА-102». Анализ полученных результатов (рис. 1) свидетельствует о шероховатости покрытий. Отмечена достаточно низкая шероховатость исходного покрытия  $Al_2O_3$  (рис. 1, а). После обработки СЭП композиционного покрытия шероховатость увеличилась (рис. 1, б), особенно в области оплавленного покрытия. В зону обработки СЭП попала область капли титана, осажженной в вакуумно-дуговом источнике «Булат-5М» (рис. 1, б), которая представляет собой кратер диаметром порядка 0,5 мм, на дне которого наблюдается присутствие оплавленных включений округлой формы.

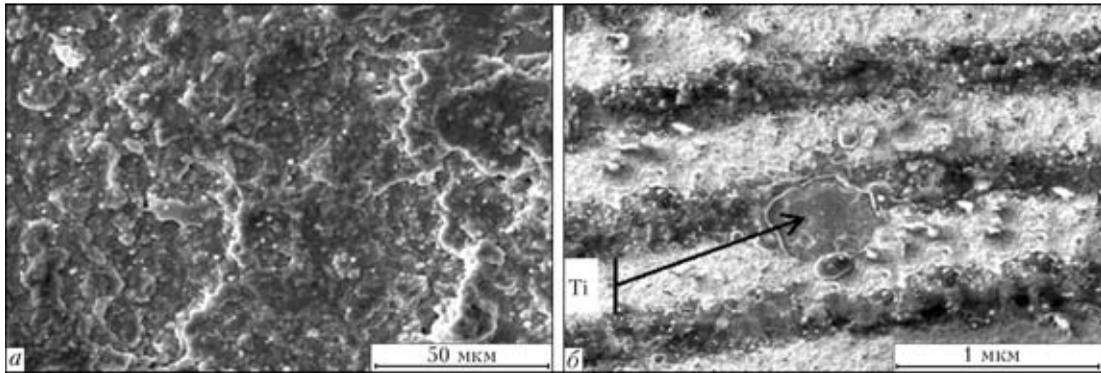


Рис. 1. Микроструктуры поверхности композиционных покрытий: *a* — покрытие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после импульсно-плазменного нанесения; *b* — покрытие  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}+\text{TiN}$  после обработки СЭП (серия № 2)

Элементный анализ проводили на рентгеновском спектрометре, выполненном на базе полупроводникового Li-Si детектора. Спектры, полученные на округлых включениях дна кратера, имеют в наличии такие элементы, как титан, хром и железо, доминирующим из которых является титан. Установлено также, что концентрация этих элементов в разных точках дна кратера не постоянная, т. е. толщина капельных фракций тоже разная. На чистых участках поверхности кратера обнаружено присутствие небольших концентраций алюминия. Результаты, полученные на участках покрытия, неоплавленных СЭП, были следующими, мас. %: 13,9 Al, 48,2 Ti, 0,03 Cr и 0,42 Fe. В областях покрытия после плавления СЭП находится, мас. %: 55,18 Al, 0,519 Ti, 0,2 Cr и 0,83 Fe. Дополнительно элементный анализ композиционных покрытий провели методом обратного рассеяния (ОР) протонов на ускорителе «Сокол» ННЦ ХФТИ. Расшифровка спектра показала наличие на поверхности покрытия алюминия, титана, кислорода и азота в образцах, подверженных плавлению. ОР-анализ указывает, что после обработки СЭП в композиционном покрытии увеличивается концентрация кислорода по всей его толщине. В приповерхностных слоях покрытия, без обработки СЭП, концентрация кислорода значительно меньше. Согласно полученным результатам в композиционных покрытиях после электронно-лучевого плавления наблюдается уменьшение по глубине содержания титана и одновременное уширение профилей распределения. С учетом теории диффузии и хорошего совпадения формы распределения концентрации титана с гауссовой кривой получен эффективный коэффициент диффузии титана примерно  $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ .

На рентгеновском дифрактометре «ДРОН-2,0» в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении провели исследование фазового состава подложки покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и поверхности композиционных покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}+\text{TiN}$ . Полученные результаты свидетельствуют о том, что основным элементом матрицы подложки является  $\gamma\text{-Fe}$  (ГЦК) с параметром решетки 0,3592

нм. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что поверхность покрытия является многофазным соединением. Одновременно с основной фазой порошка корунда наблюдается наличие таких фаз, как  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , TiN и хром. Проведена оценка процентного соотношения фаз в покрытиях с несколько измененными режимами модифицирования (рис. 2). Анализ данных свидетельствует о существенном влиянии на фазовый состав материала покрытия режимов нанесения покрытий и энергии обработки СЭП. Вероятнее всего именно высокотемпературное импульсно-плазменное нанесение покрытия и электронно-лучевая обработка являются причиной возникновения полиморфного превращения типа  $\gamma \rightarrow \alpha$  и  $\beta \rightarrow \alpha$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С увеличением длительности электронно-лучевой обработки наблюдается повышение концентрации исходного состава напыляемого порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Для сохранения  $\gamma$ -фазы, зародыши которой образовались в расплаве, необходимо проводить закалку частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со скоростью не более  $10^7 \text{ K/c}$  в воздушной атмосфере [4]. В воздушной среде  $\alpha$ -фазу можно получить, если охлаждать частицы со скоростью менее  $5 \cdot 10^4 \text{ K/c}$ .

Из проведенных расчетов сделан вывод о существенном влиянии модифицирования поверхности СЭП на изменение параметров решетки составляющих элементов покрытия (серия № 1:  $a = 0,477 \text{ нм}$ ,  $c = 0,136 \text{ нм}$ ,  $c/a = 2,87$ ; серия № 2:

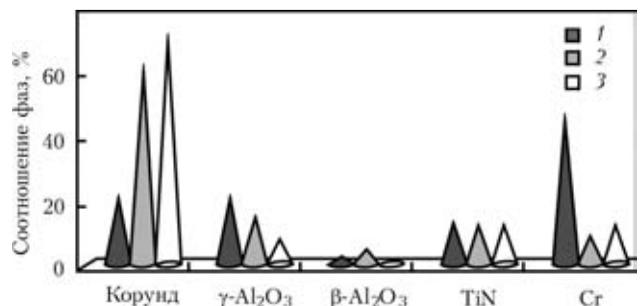


Рис. 2. Результаты расчета процентного соотношения фаз композиционных покрытий серий № 1–3 (1–3)



$a = 0,477$  нм,  $c = 0,129$  нм,  $c/a = 2,72$ ; серия № 3:  $a = 0,477$  нм,  $c = 0,129$  нм,  $c/a = 2,71$ ).

В исходном состоянии покрытия параметр решетки нитрида титана равен 0,426 нм. После обработки поверхности низкой дозой СЭП он составляет 0,422 нм. В композиционных покрытиях после обработки поверхности высокой дозой СЭП размер решетки нитрида титана 0,425 нм. Результаты, касающиеся параметров решетки подслоя хрома, были следующими: для серии № 1  $a = 0,288$  нм; для серии № 2  $a = 0,287$  нм; для серии № 3  $a = 0,288$  нм.

Таким образом, основными составляющими поверхности являются алюминий, титан, хром, азот и кислород. После нанесения композиционных покрытий исходный материал покрытия из порошка оксида алюминия претерпевает ряд фазовых преобразований [4, 5]. Рентгеноструктурный анализ показал присутствие в покрытии оксида алюминия в виде трех модификаций ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $\beta$ - $Al_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ): хрома и нитрида титана.

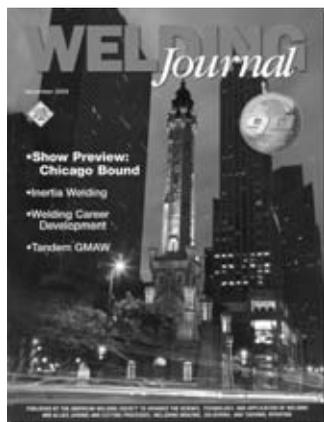
Модифицирование композиционного покрытия с помощью СЭП приводит к восстановлению

фазы корунда, увеличивает коэффициент диффузии титана. Материал композиционного покрытия после плавления СЭП имеет большую плотность, состоит из высокотемпературных фаз оксида алюминия, легированных титаном и хромом. Ожидается, что это покрытие будет иметь повышенные коррозионные свойства при эксплуатации в активных высокотемпературных средах.

1. *Тюрин Ю. Н.* Совершенствование оборудования и технологий детонационного нанесения покрытий // Автомат. сварка. — 1999. — № 5. — С. 13–18.
2. *Тюрин Ю. Н., Жадкевич М. Л.* Плазменные упрочняющие технологии. — Киев: Наук. думка, 2008. — 218 с.
3. *Ланкин Ю. Н., Бондарев А. А., Бондарев Андр. А.* Компьютерное управление процессами в сварочной ванне при электроннолучевой сварке // Инженерия поверхности и реновация изделий. — Киев: АТМ Украины, 2001. — С. 143–146.
4. *Structure and properties of  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3 + Cr_2O_3$  coatings deposited to steel 3 (0,3 wt% C) substrate using pulsed detonation technology / A. D. Pogrebnjak, Y. N. Tyurin, A. A. Kobzev, O. Kolisnichenko // Vacuum Surf. Eng. — 2001. — 62. — P. 21–26.*
5. *Углов В. В., Черенд И. И., Ходасевич В. В.* Модификация оксида алюминия имплантацией ионами азота // Физ. и химия обработки материалов. — 1998. — № 2. — С. 37–40.

Morphology of surface, element and phase composition of the  $Al_2O_3+TiN$  hybrid coatings deposited by the combined methods using the pulse-plasma and vacuum-arc technologies with subsequent electron beam treatment were examined by scanning electron microscopy with microanalysis, back-scattered protons and X-ray diffraction analysis. It is shown that exposure to the high-energy flow of electrons causes a change in structure, composition and properties of the hybrid coatings.

Поступила в редакцию 02.02.2010



ПО СТРАНИЦАМ ЖУРНАЛА  
«WELDING JOURNAL»,  
2009, № 11/12



**ДУГОВАЯ СВАРКА В СРЕДЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА СДВОЕННЫМ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПЛАВЯЩИМСЯ ЭЛЕКТРОДОМ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СВАРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ТОЛСТОЛИСТОВОГО МЕТАЛЛА (№ 11. — P. 34–35)**

Дуговая сварка металлическим плавящимся электродом в среде инертного газа используется в течение многих лет, однако процесс сварки с одновременным введением в зону сварки двух электродных проволок пока не нашел широкого применения при изготовлении сварных конструкций из толстолистного металла. Это частично объясняется тем, что по сравнению с процессом сварки одиночной проволокой резко увеличивается количество параметров, которыми приходится оперировать в процессе сварки.

Однако разработчикам EWI (Edison Welding Institute) удалось найти новую область практического применения способа сварки сдвоенным металлическим электродом для изготовления сварных конструкций в судостроении, агрегатов энергетического комплекса, тяжелого машиностроения и в других отраслях промышленности. К преимуществам разработанного способа (по сравнению с известными способами дуговой сварки металлическим плавящимся электродом в среде инертного газа пульсирующей дугой, сварки при постоянном напряжении, сварки порошковыми проволоками,