

## Термический отжиг с помощью электронного пучка и его влияние на структуру и фазовый состав гибридных покрытий

*А.Д. Погребняк*<sup>\*</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф.; *Ю.А. Кравченко*<sup>\*\*</sup>, асп.

*В.С. Кинякин*<sup>\*\*</sup>, канд. физ.-мат. наук, доц.

<sup>\*</sup>Сумский институт модификации поверхности,

<sup>\*\*</sup>Сумский

государственный

педагогический

университет

им. А.С.Макаренко

### ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития науки и техники к поверхности используемых на производстве материалов выдвигается ряд требований, соответствие которым обуславливает долговечную работоспособность изготавливаемых деталей. При решении прикладных задач химической промышленности, а также автомобиле-, авиа- и судостроения возникает необходимость применения материалов, обладающих высокими служебными характеристиками (повышенной прочностью и твердостью, достаточной вязкостью и износостойкостью). Важным условием при достижении поставленной цели является также минимальное использование дорогостоящих материалов типа  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ti, Mo, Ni и т.п. В связи с этим значительный технический интерес представляет широкое использование дешевых материалов и нанесение на них покрытий, обладающих необходимыми физико-механическими свойствами. Принимаемые на практике традиционные способы модификации поверхности (физические, химические и электрохимические), а также более новые (ионная имплантация, ионно-ассистированное осаждение тонких плёнок, химическое и физическое испарение материала, электронно-лучевая обработка и т.п.) в некоторых случаях не могут напрямую привести к желаемому эффекту. В связи с этим проводятся исследования эксплуатационных свойств материалов, модифицированных с применением комбинированных технологий. В данном случае под термином «комбинированные методы обработки» подразумеваем последовательное применение плазменно-детонационного и вакуумно-дугового осаждения покрытий с параллельным оплавлением поверхности концентрированными потоками энергии (в частности, сильноточными электронными пучками или потоками импульсной плазмы) [1].

Интерес к плазменно-детонационной технологии обусловлен ее широким использованием для газотермического нанесения порошковых покрытий из тугоплавких коррозионно-стойких сплавов металлов, керамики и металлокерамики [2-5].

Согласно ранее полученным результатам исследований [6] высокая скорость газодинамических потоков плазмы (от 600 до 8000 м/с) при короткоимпульсном (порядка  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  с) [7] плазменно-детонационном осаждении тугоплавких порошков обуславливает возможность формирования покрытий с высокой шероховатостью из-за неполного расплавления частичек порошка и, как следствие, неравномерного заплавления поверхностной структуры покрытий. Поэтому с целью уменьшения шероховатости поверхности, повышения его стойкости к воздействию агрессивных сред, получения металлического блеска и улучшения оптических свойств считается целесообразным применение тонкопленочных покрытий из сверхтвердых соединений металлов (TiN, TiCN, TiAlN и др.) [8-11]. Одним из традиционных и сравнительно недорогих методов получения тонкопленочных покрытий является метод конденсации ионной бомбардировкой (КИБ) [8].

Предполагаемые жесткие условия работы поверхности выдвигают ряд требований, касающихся пористости формируемых покрытий и их адгезионных свойств к поверхности подложки. Одним из эффективных способов решения данной проблемы является применение электронно-лучевого оплавления поверхности, сопровождающегося частичным или полным переплавлением области «покрытие-подложка» [6], а также стимулирование процессов массопереноса элементов покрытия в матрицу подложки и наоборот [12].

Таким образом, целью данной работы являлось определение влияния режимов электронно-лучевого нагрева на процесс формирования морфологии поверхности, а также элементный и фазовый состав гибридных покрытий на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$ , полученных комбинированным способом.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Защитные гибридные покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  были получены на подложке из малоуглеродистой стали типа AISI 321 (состав: основа Fe; 18 вес.% Cr; 9 вес.% Ni; 1 вес.% Ti, 0,3 вес.% C) толщиной 1,1 мм. В установке «Импульс-5» на поверхность подложки плазменно-детонационным методом осаждался слой порошка оксида алюминия при следующих режимах работы плазмотрона: на каждый плазменный импульс расход электрической энергии составлял  $(2,5 \times 3,5) \times 10^3$  Дж; емкость конденсаторной батареи 500 мкФ; частота инициирования детонации - 6 Гц; дистанция от среза сопла плазмотрона до подложки - 0,5 м; расход компонентов горючей газовой смеси (в качестве горючих и плазмообразующих газов использовался пропан, кислород и воздух) -  $2 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

В качестве исходного материала для напыления использовали порошок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд) с размером частиц от 27 мкм до 56 мкм. В процессе импульсно-плазменного осаждения покрытий при скорости перемещения образца 6 мм/с за 1 проход на стальной подложке формировался металлокерамический слой толщиной от 45 мкм до 65 мкм. Известно [12], что частичное оплавление фракций порошка размером от 44 мкм до 56 мкм и их неоднородное перераспределение в потоке импульсной плазмы по скоростям и концентрациям обуславливают формирование поверхности с повышенной шероховатостью. Поэтому с целью увеличения адгезии в области «покрытие-подложка» и уменьшения шероховатости поверхностной структуры в установке «У-212» проводился термический отжиг поверхности порошкового покрытия из оксида алюминия низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) с разной плотностью энергии. Далее на частично оплавленный подслой оксида алюминия в вакуумно-дуговом источнике "Булат-3Т" в атмосфере ионизированного азота (рабочее давление реактивного газа  $\sim 10^{-1}\text{-}10^{-2}$  Па, температура ведения процесса 700 К) осаждались пленки хрома (толщина от 0,2 мкм до 0,5 мкм) и нитрида титана (толщина от 1,5 мкм до 2 мкм). Толщина слоя контролировалась по времени напыления при известной скорости конденсации.

Таким образом, в данной статье представлены результаты исследований морфологических особенностей, элементного и фазового состава 5 серий гибридных покрытий, полученных комбинированным способом.

*Серия 1:* плазменно-детонационное покрытие из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученное на подложке из малоуглеродистой стали.

*Серия 2:* гибридные покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  в исходном состоянии (без оплавления металлокерамического подслоя НСЭП).

*Серия 3-5:* проводилось построчное сканирование поверхности оксида алюминия пучком электронов. В ходе эксперимента применялся НСЭП со следующими параметрами: ускоряющее напряжение составляло 30 кВ, скорость сканирования поверхности 30 м/ч, плотность тока электронного пучка соответственно равнялась: - 8 мА/см<sup>2</sup> (серия 3), 10 мА/см<sup>2</sup> (серия 4), 12 мА/см<sup>2</sup> (серия 5).

Исследование морфологии поверхности проводилось методом растровой электронной микроскопии с использованием отраженных и вторичных электронов на сканирующем электронном микроскопе РЭМ-103-01. Для определения химического состава поверхности и распределения элементов покрытия по глубине применялся рентгеновский микроанализатор, который установлен на растровом электронном микроскопе.

Распределение элементов покрытия по глубине определялось на косом шлифе (угол наклона составлял 25 градусов).

Дополнительно элементный состав поверхности определялся методом оже-электронной спектроскопии на сканирующем оже-спектрометре

РН-660 фирмы Perkin Elmer (США). Все измерения проводились в сверхвысоком вакууме порядка  $1 \times 10^{-10}$  мм рт. ст. Химический состав покрытия по глубине определялся путем ионного распыления гибридных слоев ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 3,5 кэВ с периодической регистрацией оже-электронов.

Определение фазового состава поверхности проводили методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{Cu}_{K\alpha}$  - излучение). Дифрактограммы снимались в диапазоне углов  $2\theta$  от 20 до 100 градусов ( $\theta$  - угол Брегга). Для расшифровки дифрактограмм применялись справочное пособие [13] и лицензионная база данных PCPDFWIN.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе исследований было изучено влияние разных режимов термического отжига на морфологию формируемой поверхности и элементный состав покрытий. На рис. 1а представлена фотография исходного состояния плазменно-детонационных покрытий из оксида алюминия. Поверхность покрытия представляет собой чередование неравномерно распределенных выступов, переходящих во впадины. Более наглядно поверхность металлокерамического покрытия показана на рис. 1б. Считаем, что рельефное строение поверхности является следствием применения порошка корунда с размером частиц от 44 мкм до 56 мкм. Не полностью оплаваясь в газовой атмосфере плазмотрона, порошинки формируют покрытие путем последовательной укладки множества деформирующихся частичек с разной температурой, скоростью, агрегатным состоянием и массой. Согласно [12] эти факторы обуславливают чешуйчатое строение поверхности с зернистыми включениями и микровыступами (порами). Для устранения пор в поверхности и

формирования сплавленной структуры покрытия применялись легкие фракции порошка оксида алюминия размером от 27 мкм до 44 мкм [2, 14]. Судя по фотографии, представленной на рис. 1б, в процессе плазменно-детонационного напыления  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при указанных режимах работы плазмотрона на поверхности подложки формируется сплавленное порошковое покрытие с высокой шероховатостью. Рельефные выступы на поверхности имеют вид разбрызганных быстро застывших капель. По приведенным в работе [6] теоретическим расчетам при подобных режимах работы плазмотрона температура плазменной струи достигает порядка 15000 К. Вероятнее всего, что такой температуры вполне достаточно для явного сплавления напыляемых частиц порошка. Опускаясь до увеличений в 2000 раз, нами не было обнаружено ни одного участка, где бы было что-то подобное вплавленной в рельеф поверхности частично оплавленной порошинке. Но на поверхности наблюдаются участки площадью от нескольких мкм<sup>2</sup>, на которых обнаружено сравнительно тонкое металлокерамическое покрытие (рис. 1в).

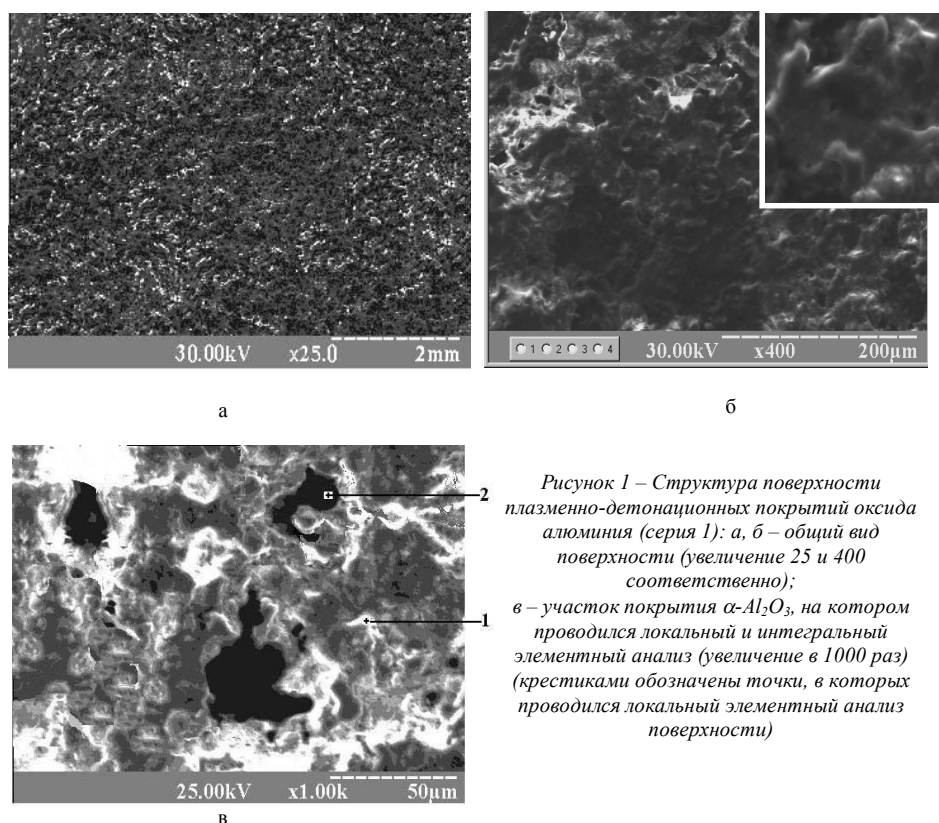
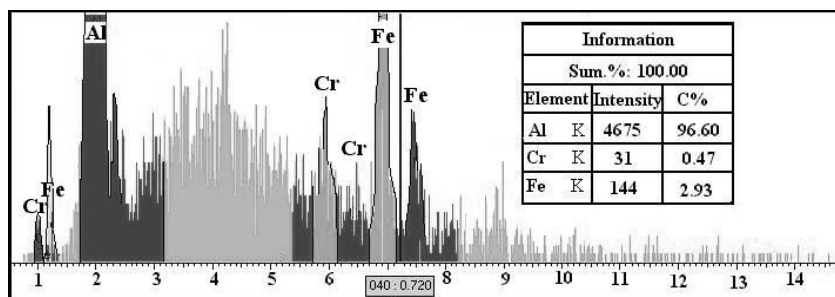
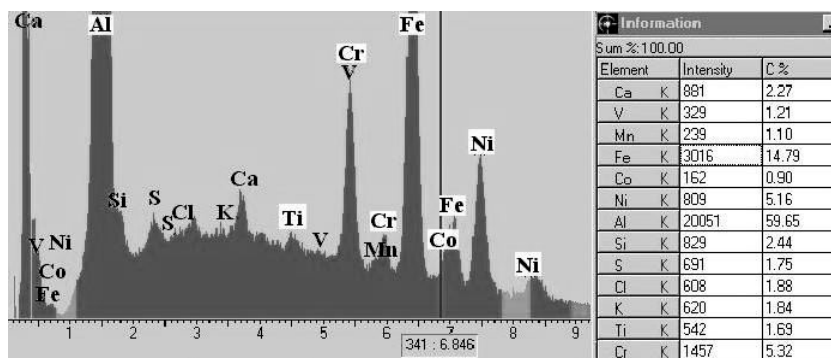


Рисунок 1 – Структура поверхности плазменно-детонационных покрытий оксида алюминия (серия 1): а, б – общий вид поверхности (увеличение 25 и 400 соответственно); в – участок покрытия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , на котором проводился локальный и интегральный элементный анализ (увеличение в 1000 раз) (крестиками обозначены точки, в которых проводился локальный элементный анализ поверхности)

На фотографиях поверхности в отраженных электронах эти участки имеют темную окраску. Это может быть обусловлено как полученным составом поверхности (доминирующими элементами являются элементы подложки), так и наличием на поверхности в этих областях неглубоких впадин. Локальные спектры, полученные на ярко светящихся участках поверхности, свидетельствуют о том, что основным составляющим элементом матрицы покрытия является алюминий. На рис. 2а представлен один из таких спектров. Считаем, что наличие пиков хрома и железа на нем обусловлено их осаждением на поверхности из газовой атмосферы плазмотрона, в которую они попадают в момент разбрызгивания поверхности подложки при её разогреве потоками импульсной плазмы. На интегральном спектре участков поверхности (рис. 2б) дополнительно появляются пики Ni и различных примесей типа Co, Ca, Mn и S. Вероятнее всего, что их наличие обусловлено как попаданием тяжелых фракций из потоков импульсной плазмы, так и дальнейшим загрязнением поверхности в воздухе.



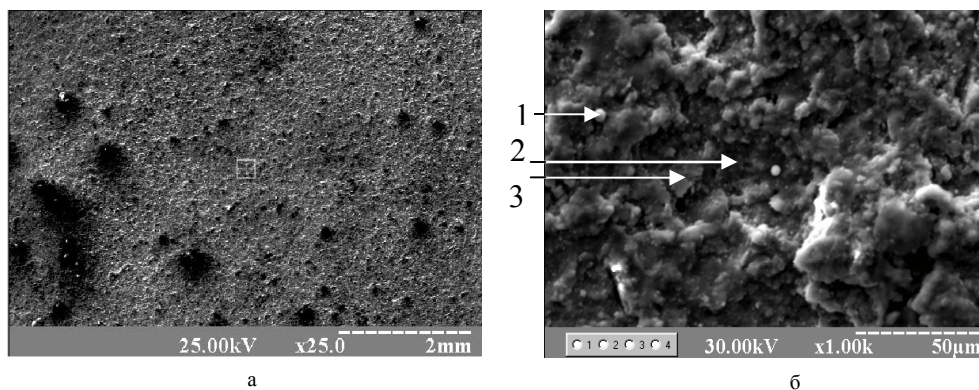
a



б

Рисунок 2 - Элементный состав поверхности покрытий  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  серии : А – локальный элементный анализ (т. 1, рис. 1в); Б – интегральный химический состав участка поверхности, представленной на рис. 1 В

Вакуумно-дуговое осаждение пленок хрома и титана вносит существенные изменения в рельеф формируемой поверхности. На рис. 3а представлена фотография исходного состояния покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$ . Сравнивая рисунки 1а и 3а, следует отметить значительное уменьшение шероховатости поверхности. Вероятнее всего, что пленки Cr и TiN сглаживают рельеф путем частичного заполнения различных впадин. Более наглядно рельефность видна на рис. 3б. Но в отличие от полученного плазменной детонацией покрытия  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поверхность гибридных покрытий имеет более сглаженную структуру без острых выступов.



a

б

Рисунок 3 – Морфология поверхности гибридных покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  (серия 2):  
 а – общий вид поверхности (увеличение в 25 раз);  
 б – фотография участка покрытия, полученная при увеличении в 1000  
 (1, 2, 3 – точки локального элементного анализа поверхности)

Локальный и интегральный элементный анализ указывает на то, что основной составляющей поверхности гибридных покрытий является титан (вероятнее всего нитрид титана). Кроме этого, на спектрах четко видны пики Al, Cr, Fe и пики Ni (на уровне фона) (рис. 4а).

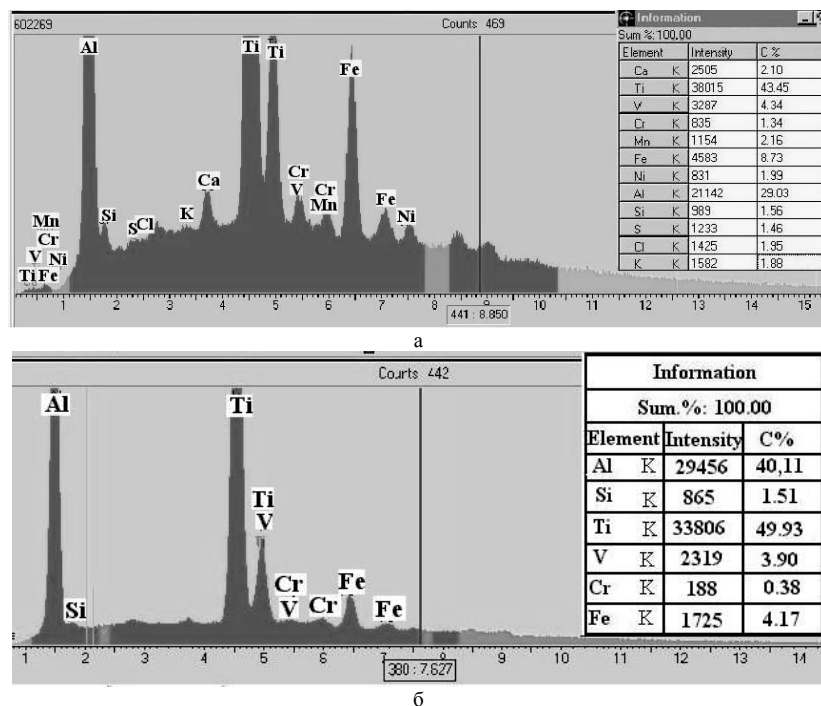


Рисунок 4 – Химический состав поверхности гибридных покрытий  $Al_2O_3/Cr/TiN$  (серия 2):  
 а – интегральный элементный микроанализ участка поверхности, изображенного на рис. 3б; б – локальный элементный состав покрытия (т. 3, рис. 3б)

Проведенные локальные исследования качественного элементного состава поверхности указывают на то, что он является постоянным и не меняется от точки к точке. Может изменяться только весовая доля каждого элемента (от 40 вес.% до 80 вес.% для Ti; от 20 % до 45 % для Al). Скорее всего в тех точках, где процентное содержание атомов титана максимально, толщина пленки нитрида титана превышает максимально возможную глубину микроанализа поверхности. Для наглядности один из локальных спектров поверхности представлен на рис. 4б.

Предположение о разной толщине осажденных пленок нитрида титана подтверждается при анализе структуры поверхности гибридного покрытия по глубине. На рис. 5 представлена фотография такого участка, полученная на косом шлифе.

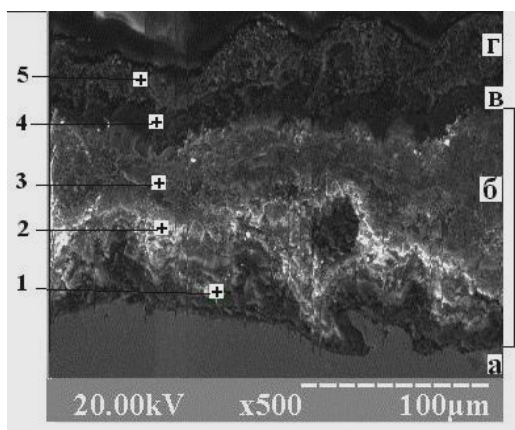


Рисунок 5 – Фотография косого шлифа приповерхностной области (серия 3):

1, 2, 3, 4, 5 - точки локального элементного микроанализа

На ней четко видны 4 структурные элемента - подложка (а), слой оксида алюминия (б), пленки хрома (в) и нитрида титана (г). Судя по всему, в процессе плазменно-детонационного напыления  $\alpha-Al_2O_3$  происходило лишь частичное оплавление поверхности подложки с вплавлением в неё порошка корунда. Вероятнее всего, что именно этот факт обеспечил наличие необходимой адгезии в области "покрытие-подложка", поскольку вряд ли можно ожидать существования в переходной зоне сильной химической связи между  $\alpha-Fe$  (Im3m –



ОЦК-структура, основной элемент матрицы подложки) и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\bar{R}3c$  - тетрагональная структура), так как металл и металлокерамика имеют разные физические свойства и тип решетки. На косом шлифе покрытия также видно наличие на поверхности порошкового слоя высокоразвитого рельефа, который частично сглаживается пленками хрома и нитрида титана.

Несмотря на то, что плазменно-детонационное порошковое покрытие имеет 3 визуально отличные зоны (рис. 5), элементный состав области (б) от точки к точке практически не изменяется. Основными составляющими матрицы выступают алюминий и кислород, а их концентрация в разных точках изменяется незначительно. На границе между покрытием и основой концентрация атомов алюминия достигает порядка 60, а кислорода около 35 вес.%. Примесными элементами в этой части покрытия выступают составляющие элементы подложки (Fe, Cr и Mn). В ярко светящейся области покрытия доминирующим элементом выступает алюминий. Его концентрация в некоторых точках достигает 70 вес.%. Вторым по содержанию является кислород (до 25 вес.%) Продвигаясь выше, особых отличий в элементном составе поверхности обнаружено не было, лишь на некоторых локальных спектрах начали появляться пики хрома. На рис. 6а приведен один из интегральных спектров, полученных на участке металлокерамического покрытия. Исследование элементного состава тонкопленочных покрытий показало, что в состав подслоя хрома входит около 70 вес.% алюминия и 20 вес.% кислорода.

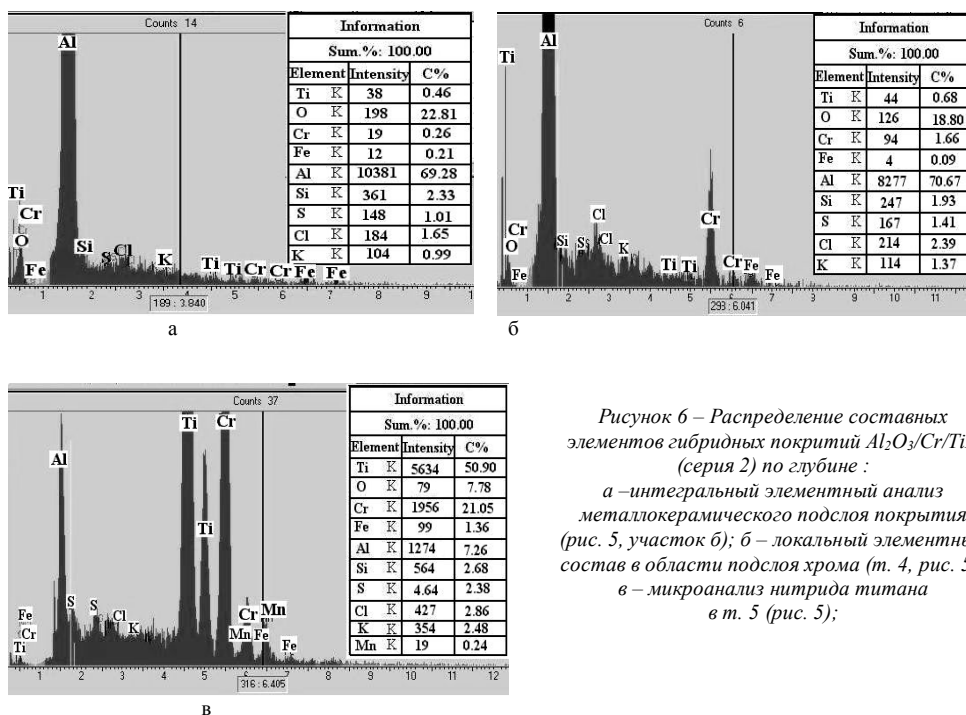
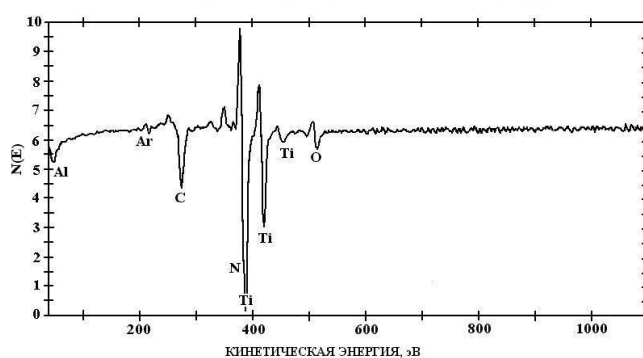


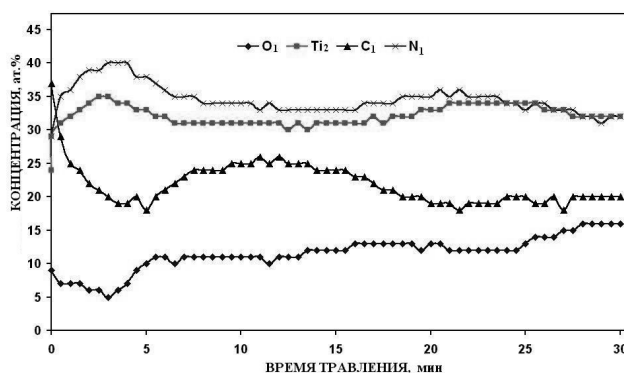
Рисунок 6 – Распределение составных элементов гибридных покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  (серия 2) по глубине: а – интегральный элементный анализ металлокерамического подслоя покрытия (рис. 5, участок б); б – локальный элементный состав в области подслоя хрома (т. 4, рис. 5); в – микроанализ нитрида титана в т. 5 (рис. 5);

На спектре (рис. 6б) также четко выделяется пик хрома и концентрация этого элемента увеличивается с продвижением к слою нитрида титана. Процентное содержание кислорода и алюминия уменьшается соответственно до 8 ат.%. Основными элементами приповерхностной области выступают Cr и Ti с малой концентрацией Al (рис 6в). Параллельно проводились исследования элементного состава поверхности гибридных покрытий методом оже-электронной спектроскопии. Изначально проводилась подчистка поверхности ионами аргона, при которой удалялось примерно 0,1 мм верхнего слоя покрытия. Исследования показывают, что основными элементами матрицы покрытия являются Ti, N и C. Их концентрация соответственно составляет 31 ат.%, 36 ат.% и 25 ат.%. На спектрах также видны маленькие пики алюминия и кислорода. С продвижением вглубь поверхности покрытия до 0,3 мкм было обнаружено увеличение концентрации

атомов углерода (до 35 ат.%). Процентное содержание кислорода остается практически неизменным и находится в пределах от 5 ат.% до 7 ат.%. На рис. 7а представлен фрагмент одного из таких спектров. Было также обнаружено монотонное увеличение концентрации атомов кислорода с продвижением вглубь поверхности покрытия. Но на глубине 0,5 мкм концентрация атомов углерода резко уменьшается до 18 ат.% и дальше начинает постепенно возрастать. На расстоянии 1,5÷2 мкм от поверхности она достигает максимума (25 ат.%). С продвижением вглубь слоя оксида алюминия наблюдается постепенное уменьшение концентрации атомов углерода. Считаем, что наличие атомов С в поверхностном слое покрытия обусловлено его попаданием из газовой атмосферы плазмотрона (в ее состав изначально входят пропан и бутан) в момент формирования металлокерамического покрытия (поэтому и наблюдается 2-й максимум концентрации на глубине 1,5÷2 мкм).



а



б

Рисунок 7 – Результаты исследований элементного состава поверхности, полученные методом оже-электронной спектроскопии (серия 2):

а – оже-спектр, полученный в приповерхностной области покрытия;

б – концентрационные профили распределения составных элементов покрытия по глубине

Появление кислорода и углерода в приповерхностных областях обусловлено процессами термической диффузии атомов кислорода в пленки хрома и нитрида титана при их вакуумно-дуговом осаждении. На рис. 7б наглядно представлено распределение составных элементов покрытия в приповерхностной области.

Согласно [15, 16] применение концентрированных потоков энергии для модификации поверхности материалов существенно расширяет технологические возможности. Обработка поверхности сильноточными электронными пучками сопровождается интенсивным торможением электронов в зоне контакта, которое приводит к нагреванию, образованию расплава, испарению, взрывному вскипанию и выбросу вещества. В экспериментах применялись маломощные электронные пучки, которые не несли разрушающего действия порошкового слоя оксида алюминия, а лишь давали возможность кратковременного термического отжига поверхности. На рис. 8а представлено фотографию гибридного покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  с оплавленным подслоем окиси алюминия. Плотность тока пучка электронов составляла  $8 \text{ мА/см}^2$ . Визуально о каких-

либо существенных отличиях в формировании поверхностной структуры исходных и оплавленных покрытий  $Al_2O_3/Cr/TiN$  (см. рис. 3а и 8а) сказать трудно. Но следует отметить, что термический отжиг плазменно-детонационного покрытия обуславливает формирование однородной поверхностной морфологии (без яркосветящихся участков и темных пятен). Сохраняется чешуйчатое строение поверхности гибридных покрытий, но сам рельеф немного видоизменен. Покрытие состоит из множества мелких, сплавленных, бесформенных и неравномерно распределенных частиц (рис. 8б). Покрытие шероховато, но на нем начинают появляться области с низкой рельефностью.

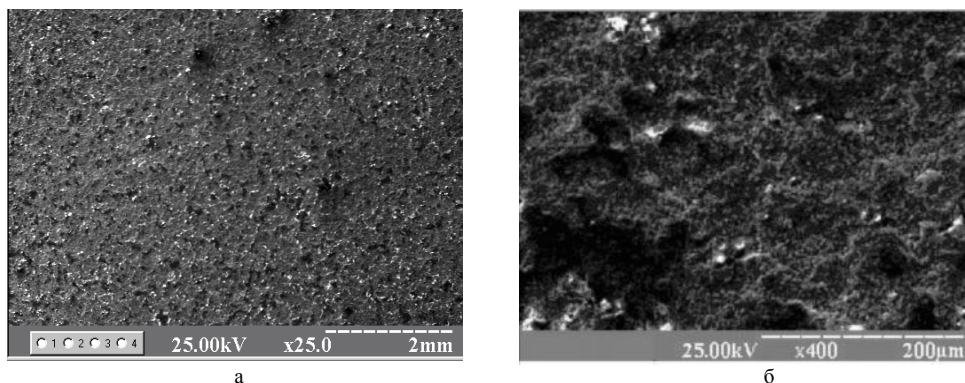


Рисунок 8 – Морфология поверхности гибридных покрытий с частично оплавленным подслоем  $\alpha-Al_2O_3$  (плотность тока электронного пучка –  $8 \text{ mA/cm}^2$ ; серия 3):  
а – общий вид поверхности (увеличение в 25 раз);  
б – рельеф поверхности покрытия при увеличении в 400 раз

На рис. 9 представлен интегральный спектр элементного состава поверхности, показанной на рисунке 8б. Установлено, что основным составляющим элементом матрицы приповерхностного слоя является титан (70 вес.%) с небольшой концентрацией атомов алюминия (до 10 вес.%). Пленки хрома и нитрида титана на поверхности имеют различную толщину. Об этом свидетельствуют локальные спектры элементного состава. Согласно экспериментальным данным, во многих точках поверхности концентрация атомов титана находится в пределах 60-80 вес.%, а алюминий составляет от 8 вес. % до 20 вес. %. Но были также обнаружены участки, на которых наблюдается обратная зависимость, а хром вообще не обнаружен.

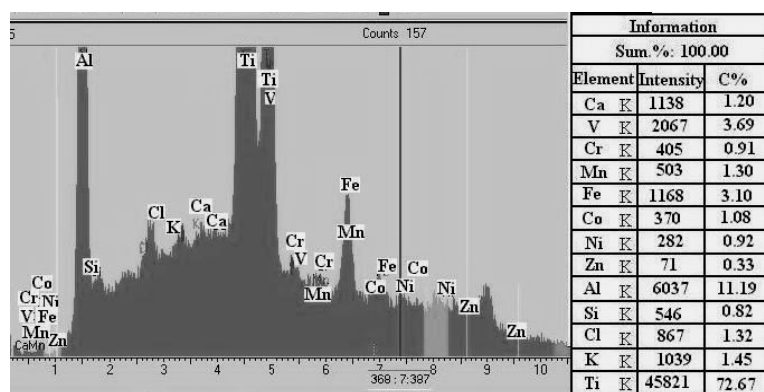


Рисунок 9 – Химический состав поверхности гибридных покрытий  $TiN/Cr/Al_2O_3$  (серия 3)

Увеличение плотности тока электронного пучка до  $10 \text{ mA/cm}^2$  не вносит существенных изменений в структуру формируемого покрытия. Его строение подобно покрытиям, описанным для серии 3.

На рис. 10а представлена фотография поверхности гибридного покрытия  $Al_2O_3/Cr/TiN$  серии 5. Термический нагрев оксида алюминия пучком электронов с плотностью тока 12



мА/см<sup>2</sup> сопровождается явным оплавлением поверхности металлокерамики. Покрытие все так же имеет развитый рельеф, но на поверхности наблюдается множество небольших по площади участков с низкой шероховатостью (рис. 10Б). Следует отметить, что на фотографиях видно также большое количество светлых округлых частичек, которые сгруппированы в основном во впадинах поверхности покрытия. По сравнению с образцами без электронной модификации их размеры и количество значительно уменьшились.

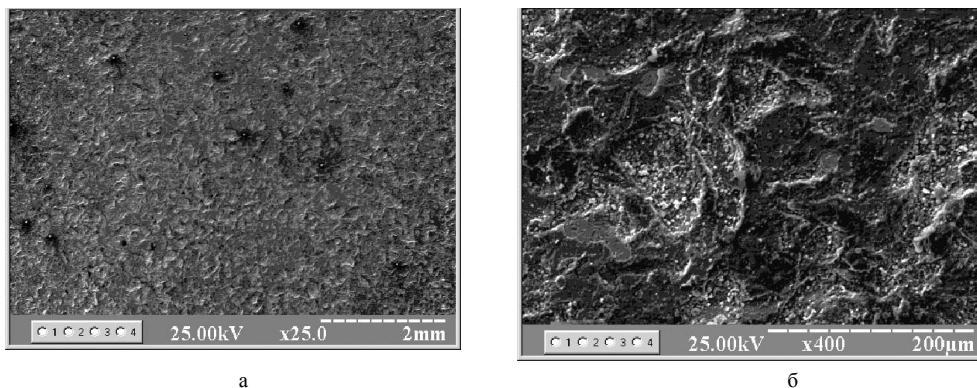
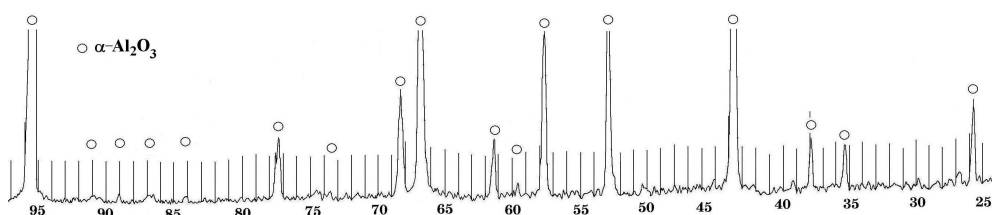


Рисунок 10 – Структура поверхности гибридных покрытий после термического отжига подслоя оксида алюминия (плотность тока электронного пучка – 12 мА/см<sup>2</sup>; серия №5): а – общий вид поверхности (увеличение 25 раз); б – рельеф поверхности покрытия при увеличении в 400 раз.

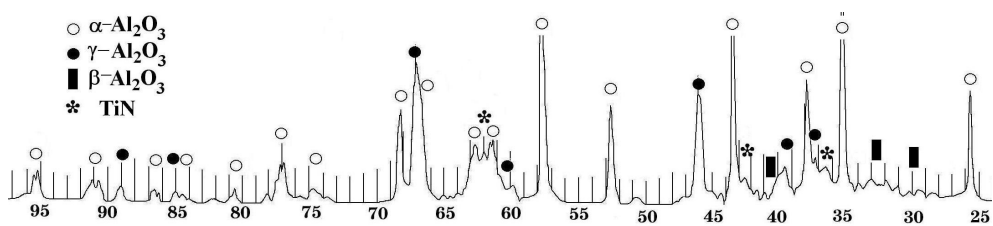
Но физические и механические свойства определяются не только морфологическими особенностями и элементным составом поверхности. Весомое значение играет фазовый состав, поскольку оксиды металлов, бориды, нитриды и карбиды имеют температуры плавления до 3000°С [2]. Этот факт значительно расширяет их температурный диапазон применения. Физико-механические свойства оксидно-алюминиевой керамики определяются процентным соотношением  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [17, 18]. И хотя  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  является термически устойчивой фазой, которая выдерживает температуры до 2500°С [18] и обладает почти самой высокой твердостью (9 по шкале Мооса), но по пластичности она значительно уступает  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так как имеет мелкозернистую структуру с минимальным количеством связи между зернами [12]. О влиянии  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\mu$ -,  $\eta$ - и  $\xi$ -фаз трудно что-либо сказать, поскольку их относят к неустойчивым промежуточным фазам [17,18].

Методом рентгеноструктурного анализа проводилось исследование фазового состава исходного материала и приповерхностных областей (слои в несколько мкм) исследуемых покрытий. Дифрактограммы, снятые с исходного порошка оксида алюминия (рис. 11а) свидетельствуют о том, что при нанесении плазменно-детонационных покрытий применялся материал, основной фазой которого является  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На дифрактограмме наблюдаются практически все линии, свойственные данному соединению. Никаких других дополнительных фаз методом рентгеноструктурного анализа обнаружено не было. Их наличие возможно, но процентное содержание меньше 5 вес.%. Параметры решетки  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  согласно расчета составляют:  $a=4,76 \text{ \AA}$ ,  $c=12,97 \text{ \AA}$ ,  $c/a=2,72$  ( $a_{\text{таб}}=4,76 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{таб}}=13 \text{ \AA}$  [18]). В процессе плазменно-детонационного напыления порошок  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  претерпевает ряд фазовых преобразований. Матрицу порошкового покрытия составляет  $\alpha$ -фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Но на дифрактограммах появилось множество четких пиков, которые соответствуют кубической  $\gamma$ -фазе оксида алюминия. В районе углов  $2\theta$  30-34° наблюдается значительное поднятие фона рентгенограмм. Какие-либо пики в этой области выделить сложно, но в нее попадают пики, соответствующие отражениям от плоскостей (110) и (113)  $\beta$ -фазы оксида алюминия. В состав поверхности покрытия

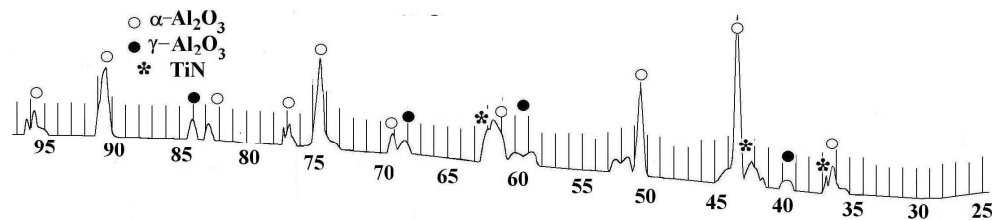
согласно расчета входит около 70 вес.% исходной фазы корунда и около 30 вес.%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Данные могут быть немного завышены, поскольку в составе также предположительно имеется  $\beta$ -фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Параметры решетки  $\alpha$ -фазы оксида алюминия соответственно равны  $a=4,77 \text{ \AA}$ ,  $c=12,93 \text{ \AA}$ ,  $c/a=2,71$ . Параметр элементарной ячейки  $\gamma$ -фазы составляет  $7,9 \text{ \AA}$  ( $a_{\text{таб}}=7,92 \text{ \AA}$  [18]).



а



б



в

Рисунок 11 – Фрагменты дифрактограмм, свидетельствующие о фазовом составе:  
а - исходного порошка  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

б – поверхностных слоев гибридных покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  (серия 2);

в - поверхностных слоев гибридных покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  после термического отжига электронным пучком (серия 5)

Поверхность гибридных покрытий является многофазным соединением (рис. 11б). На дифрактограммах дополнительно появляются пики нитрида титана. Оксид алюминия проявляется в виде четких пиков

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рефлексы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  получаются расплывчатыми, поскольку во многих областях дифрактограммы наблюдается наложение  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и пиков нитрида титана. На рентгенограммах присутствует гало в области углов  $30 \div 34^\circ$  без четко выраженных пиков, которое мы все также связываем с наличием в структуре покрытия  $\beta$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Предварительно проведенная оценка процентного соотношения фаз в поверхности покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  без термического отжига подслоя оксида алюминия указывает на то, что основу матрицы поверхности составляет около 60 вес.%  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25 вес.%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 15 вес.%

( $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}$ ). Их параметры решетки соответственно равны:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $a=4,77 \text{ \AA}$ ;  $c=13,07 \text{ \AA}$ ;  $c/a=2,74$ );  $a(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)=7,90 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{TiN})=4,25 \text{ \AA}$  ( $a_{\text{таб}}(\text{TiN})=4,23 \text{ \AA}$  [13]).

Методом рентгеноструктурного анализа ни в одном из исследуемых покрытий Cr обнаружено не было. Считаем, что его концентрация в приповерхностной области меньше 5 вес.%, что подтверждается результатами количественного элементного анализа, описанными выше

Оплавление подслоя оксида алюминия током пучка  $8 \text{ mA/cm}^2$  особых изменений в фазовый состав покрытия не вносит. На дифрактограммах также выделяются пики оксида алюминия в виде 3 модификаций ( $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз) и пики нитрида титана. Зато заметные отличия в расположении и интенсивности пиков можно отметить на дифрактограммах, снятых с поверхности покрытий серии 5 (рис. 11в). Выделяются четкие пики  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiN}$ . В районе углов, на которых должна наблюдаться кубическая  $\gamma$ -фаза оксида алюминия, пики или вообще отсутствуют, или имеются только их следы, которые проявляются в виде дифракционных отражений, лишь незначительно превышающих уровень фона. Гало в области углов  $30$ - $34^\circ$  вообще пропало. Похоже, что в процессе термического отжига керамического подслоя пучком электронов с плотностью тока  $12 \text{ mA/cm}^2$  порошковый подслей разогревается до температуры не ниже  $1100$ - $1200^\circ\text{C}$ , поскольку в этой области температур  $\gamma$ -фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  начинает переходить в  $\alpha$ -фазу [18]. Но так как  $\gamma$ -фаза оксида алюминия все еще имеется в наличии, то температура на поверхности не поднималась выше  $1450^\circ\text{C}$  (температура, при которой в оксиде алюминия заканчивается фазовый переход  $\gamma \rightarrow \alpha$ ). Согласно расчета в состав поверхности покрытия входит  $75 \text{ вес.}\% \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $a=4,76 \text{ \AA}$ ,  $c=13,4 \text{ \AA}$ ,  $c/a=2,82$ ). Остальные  $25 \text{ вес.}\%$  приходятся на  $\text{TiN}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Параметр решетки нитрида титана согласно расчетам равен  $4,23 \text{ \AA}$ .

## ВЫВОДЫ

1 Применение комбинированных методов нанесения гибридных покрытий сопровождается формированием на подложке 3 слойной защитной системы. В процессе плазменно-детонационного осаждения порошка оксида алюминия под влиянием высокотемпературной импульсно-плазменной струи происходит частичное оплавление поверхности подложки с одновременным вплавлением частиц порошка в подложку в местах разрушения оксидной пленки. В конечном итоге на поверхности подложки формируется структура с чешуйчатым рельефом. Вакуумно-дуговое осаждение пленок хрома и нитрида титана дает возможность сглаживания рельефа поверхности металлокерамического подслоя. Установлено, что электронно-лучевой отжиг покрытий из оксида алюминия способствует заплвлению впадин, характерных для плазменно-детонационных порошковых покрытий и значительному понижению шероховатости покрытий.

2 Составляющими элементами поверхности являются  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$ . В покрытиях  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  без термического отжига электронным пучком наблюдается неравномерное перераспределение по поверхности атомов титана и алюминия. Электронно-лучевое оплавление металлокерамики током пучка  $12 \text{ mA/cm}^2$  способствует формированию приповерхностного слоя, основным элементом матрицы которого является титан.

3 Исследования показали, что во время плазменно-детонационного осаждения порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в исходном материале происходит ряд фазовых преобразований, в процессе которых формируется керамический подслей гибридных покрытий, состоящий из  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз оксида алюминия. Электронный термический отжиг металлокерамических покрытий способствует восстановлению исходной фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  путем фазовых переходов  $\gamma \rightarrow \alpha$  и  $\beta \rightarrow \alpha$ . Параметры решетки  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз оксида алюминия практически совпадают с табличными данными и существенно не зависят от выбранных условий модификации поверхности.

## SUMMARY

*The paper presents the results of studies of the morphological features, the element and a phase composition for  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  hybrid coating surfaces, which were obtained using a combined method. We found an effect of a thermally annealed aluminum oxide sublayer on the coating surface relief and the element composition. It was demonstrated that the plasma-detonation deposition of the corundum powder was accompanied by the phase transformations of  $\alpha \rightarrow \gamma$  and  $\alpha \rightarrow \beta$  in the initial powder material, and the electron irradiation of a ceramics was accompanied by a back restoration of the  $\alpha$  phase in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which, in its turn, allowed the formation of the surface of the high hardness.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Импульсно-плазменная модификация свойств поверхности и нанесение покрытий // Успехи физики металлов. – 2003. - Т. 4, №1. – С. 1-72.
2. Хасуи А., Моригако О. Наплавка и напыление: Пер с яп. В.П. Попова/ Под ред. В.С. Степанина, Н.Г. Шестерина. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.
3. Костиков В.И., Шестерин Ю.А. Плазменные покрытия. - М.: Metallurgia, 1978.- 160 с.
4. Ящерицин П.И., Пантелеенко Ф.И., Хейфец М.Л. Анализ процессов самоорганизации при формировании свойств поверхностного слоя изделий комбинированными методами обработки // ФХОМ.- 1997, № 3. - С. 39-48.
5. Pogrebnyak, Il'jashenko, Kul'ment'eva, Kshnjakin, Kobzev, Tyurin, Kolisnichenko. Structure and properties of  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3+Cr_2O_3$  coatings deposited by pulsed detonation technology // 6-th International conference "FC' 2001". - Санкт-Петербург. - 2001. - P. 324-329.
6. Тюрин Ю.Н., Жадкевич М.А., Погребняк А.Д., Колисниченко О.В. Импульсно-плазменное оборудование и технологии для модифицирования и нанесения покрытий на рабочие поверхности инструмента и деталей машин // 6-я Международная конференция «Пленки и покрытия». – Санкт-Петербург. – 2001. – С. 71-81.
7. Погребняк А.Д., Василюк В.В., Кравченко Ю.А., Кульментьева О.П., Алонцева Д.Л. Дуплексная обработка никелевого сплава, нанесенного на подложку из стали 3 // Трение и износ. - 2004. - Т. 25, № 1. - С. 71-76.
8. Обрезов О.И., Вершок Б.А., Дормашев А.Б., Маргулев И.Я., Молчанова С.А. Свойства TiN-покрытий, осажденных методом конденсации с ионной бомбардировкой в сопровождении пучка высокоэнергетических ионов // Изв. академии наук. Сер. Физика. - 2002. - Т. 66, №8. - С. 1199-1203.
9. Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А. Структура и свойства защитных гибридных покрытий, нанесенных комбинированным способом (обзор) // Вісник СумДУ. - 2004. - №8(67). - С.49-69.
10. Стяжкин В.А., Копылов А.А., Палеева С.А. Вакуумно-плазменные покрытия системы Ti-N для компрессорных лопаток турбин // Защита металлов. - 2000. - Т. 36, № 3. - С. 328-329.
11. Бойко Ю.Ф., Белова Е.К., Алексеева О.А. Особенности структуры вакуумно-плазменных покрытий TiN // ФХОМ. - 1986. - № 5. - С. 71-73.
12. Кудинов В.В., Пекшев П.Ю., Белашенко В.Е., Солоненко О.П., Сафиуллин В.А. Нанесение покрытий плазмой. - М.: Наука, 1990. - 408 с.
13. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Приложение. - М.: Metallurgia, 1970.-108 с.
14. Беликова А.Ф., Булаев А.М., Буракова С.М., Киселев Ю.Н., Миронов Э.А. Динамика формирования детонационных покрытий // ФХОМ. – 1989. - № 4. - С. 100-106
15. Рыкалин Н.Н., Зуев И.В., Углов А.А. Основы электронно-лучевой обработки металлов. - М.: Машиностроение, 1978. - 239 с.
16. Валяев А., Погребняк А., Кишимото Н., Ладышев В. Модификация свойств материалов и синтез тонких пленок при облучении интенсивными электронными и ионными пучками. - Усть-Каменогорск, 1999. – 285 с.
17. Борисова А.Л., Адеева Л.И., Сладкова В.Н. Фазовые превращения в газотермических покрытиях из оксида алюминия // Автоматическая сварка. - 1997.- № 4. - С. 26-32.
18. Варенова Н.Г., Кузнецов Л.К., Малыгин Н.Д., Перевезенцев В.Н., Щербань М.Ю. Фазовые превращения в керамике  $\alpha-Al_2O_3$ , спекаемой под воздействием микроволнового излучения // ФХОМ. – 1992. - № 5. - С. 131-135.

*Поступила в редколлегию 10 декабря 2004г.*