

# УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ

№ 12 (144)  
декабрь  
2016

Издается с января 2005 г.

Главный редактор  
д.т.н., проф.  
Ю.В. ПАНФИЛОВ

Председатель редакционного  
совета

д.т.н., проф., заслуженный  
деятель науки и техники РФ  
В.Ф. БЕЗЪЯЗЫЧНЫЙ

Заместитель главного  
редактора

д.ф.-м.н., проф.  
В.Ю. ФОМИНСКИЙ

Заместители председателя  
редакционного совета:

д.т.н., проф.  
В.Ю. БЛЮМЕНШТЕЙН

д.т.н., проф.

А.В. КИРИЧЕК

д.т.н., проф.

О.В. ЧУДИНА

Редакционный совет:

Ю.П. АНКУДИМОВ, к.т.н., доц.  
А.П. БАБИЧЕВ, д.т.н., проф.

В.П. БАЛКОВ, к.т.н.

В.М. БАШКОВ, к.т.н., доц.

А.И. БЕЛИКОВ, к.т.н., доц.

А.И. БОЛДЫРЕВ, д.т.н., проф.  
С.Н. ГРИГОРЬЕВ, д.т.н., проф.

В.Е. ГРОМОВ, д.т.н., проф.

В.А. ЗЕМСКОВ, к.т.н.

С.А. КЛИМЕНКО, д.т.н., проф.

Ю.Р. КОПЫЛОВ, д.т.н., проф.

Н.К. КРИОНИ, д.т.н., проф.

В.А. ЛЕБЕДЕВ, к.т.н., проф.

В.В. ЛЮБИМОВ, д.т.н., проф.

Е.Д. МАКАРЕНКО

Б.Я. МОКРИЦКИЙ, д.т.н., проф.

Ф.И. ПАНТЕЛЕЕНКО, д.т.н., проф.

Х.М. РАХИМЯНОВ, д.т.н., проф.

Б.П. САУШКИН, д.т.н., проф.

В.П. СМОЛЕНЦЕВ, д.т.н., проф.

А.М. СМЫСЛОВ, д.т.н., проф.

Г.А. СУХОЧЕВ, д.т.н., проф.

В.П. ТАБАКОВ, д.т.н., проф.

В.А. ШУЛОВ, д.ф.-м.н., проф.

М.Л. ХЕЙФЕЦ, д.т.н., проф.

Редакция:

И.Н. МЫМРИНА

Т.В. ПАРАЙСКАЯ

Журнал распространяется по подписке,  
которую можно оформить в любом  
почтовом отделении (индексы  
по каталогам "Роспечать" 85159,  
"Пресса России" 39269, "Почта России"  
60252) или в издательстве.

Тел.: (499) 269-52-98,

268-47-19.

Факс: (499) 269-48-97.

E-mail: realiz@mashin.ru, uthp@mashin.ru

Журнал зарегистрирован  
в РОСКОМНАДЗОРе.

Свидетельство о регистрации  
ПИ № ФС 77-63956 от 09.12.2015 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ УПРОЧНЕНИЯ

- Балдаев Л.Х., Хамицев Б.Г., Балдаев С.Л., Прокофьев М.В. Зависимость полиморфных превращений  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при детонационном напылении от технологических параметров процесса ..... 3

- Галкин В.В. Исследование структуры и повреждаемости листового титанового сплава ОТ4-1 в условиях вязкого разрушения и жестких схем напряженного состояния ..... 12

### ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

- Белоцерковский М.А., Курилёнок А.А., Сосновский И.А. Центробежная наплавка антифрикционных покрытий с наноразмерными наполнителями ..... 19

- Лебедев В.А., Драган С.В., Козырко О.А., Новиков С.В. Выбор параметров управляемых колебаний изделия для структуризации наплавленного металла при механизированных дуговых процессах ..... 24

- Макиенко В.М., Соколов П.В., Романов И.О., Перваков Д.Г., Панкин В.Н. Разработка наплавочных порошковых проволок на основе концентратов и отходов горно-рудного производства Дальневосточного региона ..... 30

- Фоменко Л.А., Соколова Т.Н., Сурменко Е.Л., Родионов И.В. Лазерно-электрохимическая реставрация защитных покрытий тонкопленочных гибридных интегральных схем ..... 36

### ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

- Ковенский И.М., Малыш С.В. Восстановление изношенных поверхностей с неоднородной структурой электрохимическим хромированием ..... 39

### ПЕРСПЕКТИВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗАЦИИ

- Илюшкин М.В., Табаков В.П., Марковцева В.В., Кокорин В.Н., Морозов О.И., Гаврилина Ю.Н. Моделирование процесса интенсивной деформации в роликах с использованием программного пакета Ansys LS-Dyna ..... 43

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов,  
публикуемых в журнале "Упрочняющие технологии и покрытия", допускаются со  
ссылкой на источник информации и только с разрешения редакции

Журнал входит в Перечень утвержденных ВАК РФ изданий  
для публикации трудов соискателей ученых степеней



# ОБЩИЕ ВОПРОСЫ УПРОЧНЕНИЯ

УДК 621.793

Л.Х. Балдаев, Б.Г. Хамицев, С.Л. Балдаев (ООО "Технологические системы защитных покрытий", г. Москва),  
М.В. Прокофьев (Московский авиационный институт — МАИ (НИУ))  
E-mail: v.neuimin@tspc.ru

## Зависимость полиморфных превращений $\text{Al}_2\text{O}_3$ при детонационном напылении от технологических параметров процесса

Проведены исследования процесса полиморфных превращений при формировании детонационных покрытий из оксида алюминия. Установлена зависимость количественного соотношения фаз  $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также аморфной фазы от условий теплоотвода из зоны формирования покрытия. Исследовано влияние некоторых параметров процесса напыления на ход полиморфных превращений в оксиде алюминия и на механические свойства покрытий.

**Ключевые слова:** детонационное покрытие, полиморфное превращение, модификационный состав, корунд, стеклофаза, скорость стрельбы.

*The investigation of polymorphic transformations which are involved during the formation of detonation spraying of aluminum oxide was realized. The dependence of the quantitative ratio between phases  $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ , as well as the ratio of the amorphous phase from the conditions of heat removal from the zone of coating formation was determined. The influence of some parameters of the coating process on the course of polymorphic transitions in aluminum oxide and mechanical properties of the coatings was investigated.*

**Keywords:** detonation coating, polymorphic transformation, modified composition, alumina, glass phase, productivity of detonation spraying.

### Введение

Покрытия из оксида алюминия входят в число наиболее распространенных среди керамических покрытий, наносимых газотермическими методами напыления. Благодаря высокой теплостойкости, низкой теплопроводности, неподверженности коррозии, значительной твердости, а также диэлектрическим свойствам они широко используются в авиационной промышленности, судостроении, теплоэнергетике и других отраслях машиностроения.

Механизм полиморфных превращений при формировании газотермических покрытий из оксида алюминия является весьма сложным и несмотря на значительное количество проведенных исследований в данной области еще недостаточно изучен. Импульсный характер процесса детонационного напыления, весьма высокие скорости охлаждения напыляемого материала и ряд других технологических факторов оказывают определенное влияние на ход полиморфных превращений и фазовый состав формирующегося слоя.

В работах, посвященных изучению фазового состава газотермических покрытий из оксида алюминия

[1–3], исследовали зависимость модификационного состава от степени нагрева частиц порошка и условий охлаждения напыляемого материала.

Авторами работы [4] было также установлено влияние ряда параметров процесса детонационного напыления, определяющих степень нагрева частиц, на ход полиморфных превращений и содержание фаз  $\alpha$ - и  $\gamma\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Очевидно, что на фазовый состав покрытий оказывают влияние не только степень разогрева частиц исходного порошка, но и ряд других факторов, в частности интенсивность охлаждения напыляемого материала после попадания его на подложку. В данной работе исследовали влияние различных параметров процесса детонационного нанесения оксида алюминия, определяющих условия теплоотвода из зоны формирования покрытия, на ход полиморфных изменений в нем.

### Используемое оборудование и материалы

Для нанесения покрытий из оксида алюминия использовали автоматическую детонационную установку "Объ". Конструкция установки позволяет в широких

пределах изменять режимы процесса напыления, в частности регулировать ее скорострельность от одного до шести выстрелов в секунду. Установка оснащена двумя дозаторами порошка с регулируемой дозой его подачи в ствол. Манипулятор установки имеет систему регулирования частоты вращения и скорости возвратно-поступательного перемещения напыляемой детали.

В качестве исходного порошкового материала использовали микрошлифпорошок марки 25A (ТУ 3980-075-00224450-99) с зернистостью F400, представляющий собой чистый корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), оксид алюминия марки M105 SFP фирмы Metco, состоящий только из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) марки "ч" (ТУ 6-09-426-75). Гранулометрический состав порошков исследовали методом лазерной дифракции в водных дисперсиях на приборе Analysette 22 (фирма Fritsh, Германия). Результаты гранулометрического анализа приведены в табл. 1.

*Таблица 1*  
Гранулометрический состав использовавшихся  
для напыления порошков

Материалы, использующиеся для изготовления покрытий	Средний размер частиц Mode, мкм	Разброс размеров частиц Span ( $d_{90} - d_{10}$ )/ $d_{50}$	Средний размер частиц D [4, 5], мкм
Гамма-оксид алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) марки M105 SFP фирмы Metco	15,72	1,22	15,30
Микрошлифпорошок марки 25A (ТУ 3980-075-00224450-99) с зернистостью F400	16,24	0,79	14,97
Глинозем марки "ч" (ТУ 6-09-426-75)	3,24	0,90	3,97

Гистограммы распределения объемной доли частиц по размерам представлены на рис. 1.

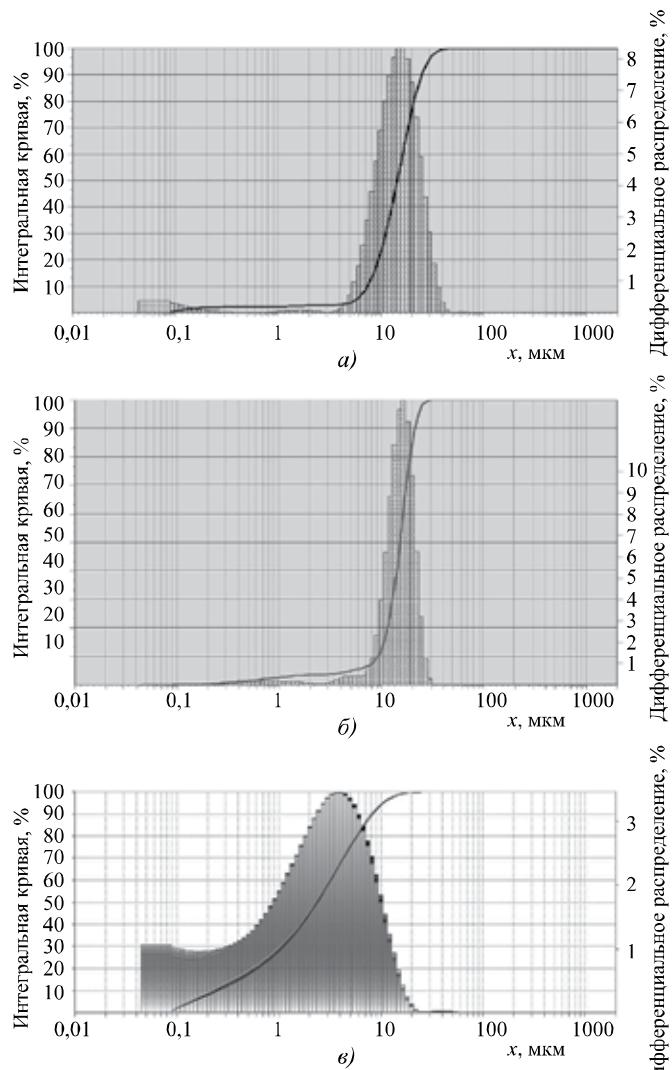
Механические свойства напыляемых покрытий оценивали по прочности сцепления с подложкой  $\sigma_{\text{сн}}$ , которую определяли по штифтовой методике на партии образцов из 5...7 штук измерением твердости по Виккерсу (HV5), а также измерением микротвердости по толщине слоя при проведении металлографического анализа.

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) выполняли на рентгеновском аппарате ALR X'TRA (фирма Thermo-Fisher Scientific, Швейцария) с медным анодом ( $\text{CuK}_{\alpha}$ ). Применяли " $\Theta - \Theta$ "-способ сканирования с горизонтальным расположением столика образца на главной оси гониометра и полупроводниковый детектор  $\text{Si}(\text{Li})$ , настроенный на дублет  $\text{CuK}_{\alpha_1,\alpha_2}$ . Для оценки количественного содержания фаз использовали программу количественного рентгеноструктурного анализа SIROQUANT V3. Электронно-микроскопические

исследования проводили на электронном микроскопе Helios 660, FEI (США).

### Результаты исследований

В работах [1, 2] наличие в покрытии из  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$ -модификации связывается с недостаточной степенью проплавления частиц корунда, представляющего собой исходный порошок. Для получения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  непосредственно в процессе напыления авторы [1] подогревали подложку до температуры 800 °C и более. Однако результаты многократных исследований структуры напыляемых покрытий и расчета энергетических параметров частиц порошка с помощью методов численного моделирования



*Рис. 1. Распределение объемной доли частиц напыляемых покрытий по размерам:*

*a* — гистограмма гамма-оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) марки M105 SFP фирмы Metco; *b* — гистограмма порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с зернистостью F400; *c* — гистограмма порошка глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) марки "ч" по ТУ 6-09-426-75; *x* — размер частиц

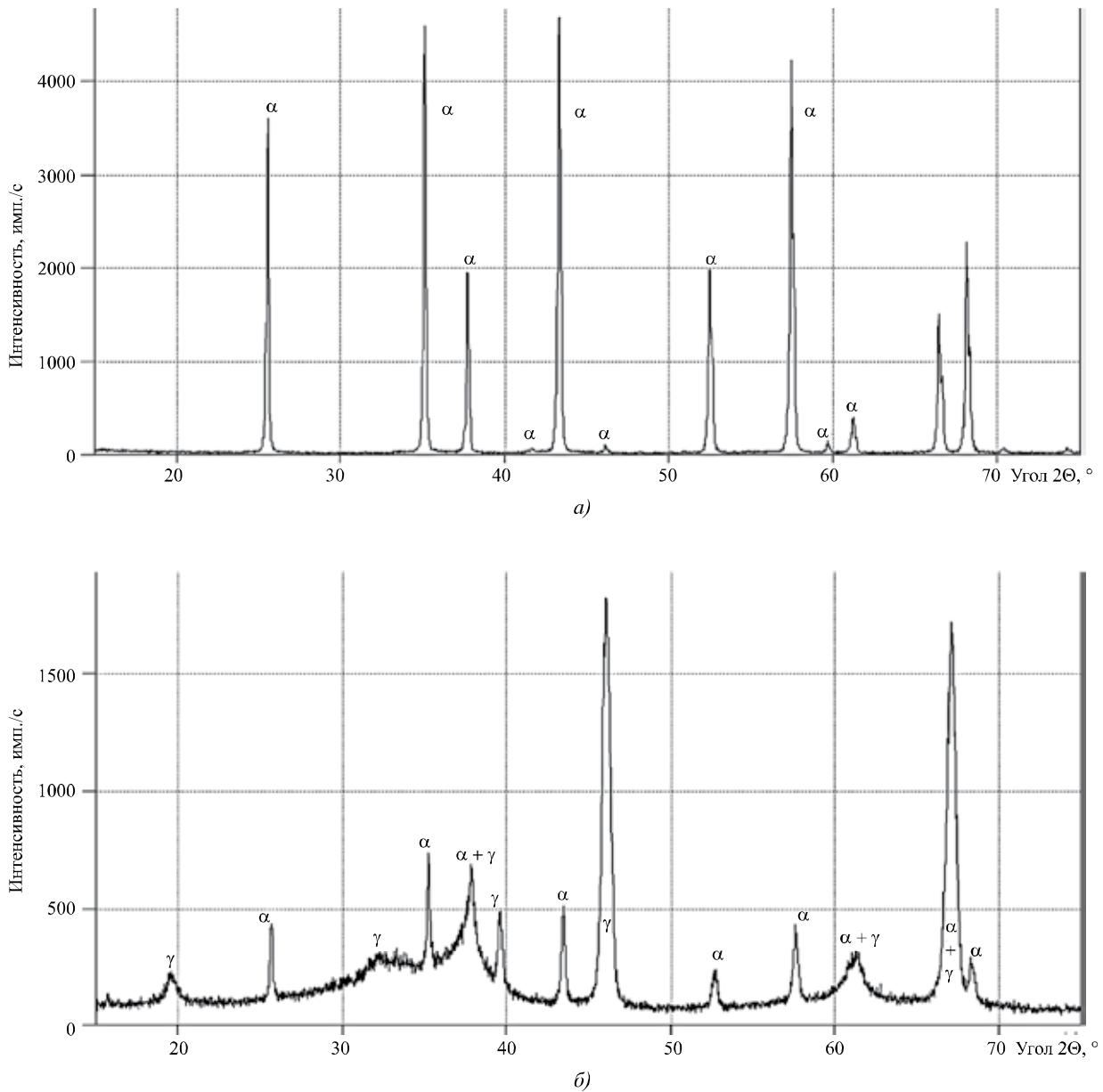


Рис. 2. Рентгенограммы исходного порошка корунда с зернистостью F400 (а) и покрытия из него (б)

динамики двухфазного потока [4] вызывают сомнения по поводу выводов авторов работы [1]. Так, например, при напылении корунда с зернистостью F400 объемное содержание  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в покрытии может составить 18 % и более. Рентгенограммы исходного порошка и покрытия представлены на рис. 2.

При этом расчеты энергетических параметров частиц порошка в процессе разгона и разогрева в стволе детонационной установки показывают, что даже наиболее крупные из них должны полностью расплавиться. Для установления происхождения  $\alpha$ -модификации оксида алюминия в покрытии исследовали фазовый состав покрытия из порошка марки M105 SFP фирмы Metco, который целиком состоит из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Рентгенограммы порошка и покрытия представлены на рис. 3.

Таким образом, наличие в покрытии первичного не-проплавившегося корунда исключается. С помощью РФА в покрытиях из данного порошка было обнаружено значительное количество  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что указывает на то, что эта модификация образовалась заново при охлаждении оксида алюминия. При определенных условиях напыления объемное содержание корунда достигало 42 %. Исходя из полученных результатов и учитывая скорости охлаждения при детонационном напылении, можно предположить, что образование  $\alpha$ -модификации происходит уже в первые моменты формирования слоя. Следует отметить, что при напылении данного порошка плазменным методом в покрытиях также было выявлено наличие  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этом какого-либо предварительного подогрева или выдержки нанесенного покрытия в нагретом состоянии в теч-

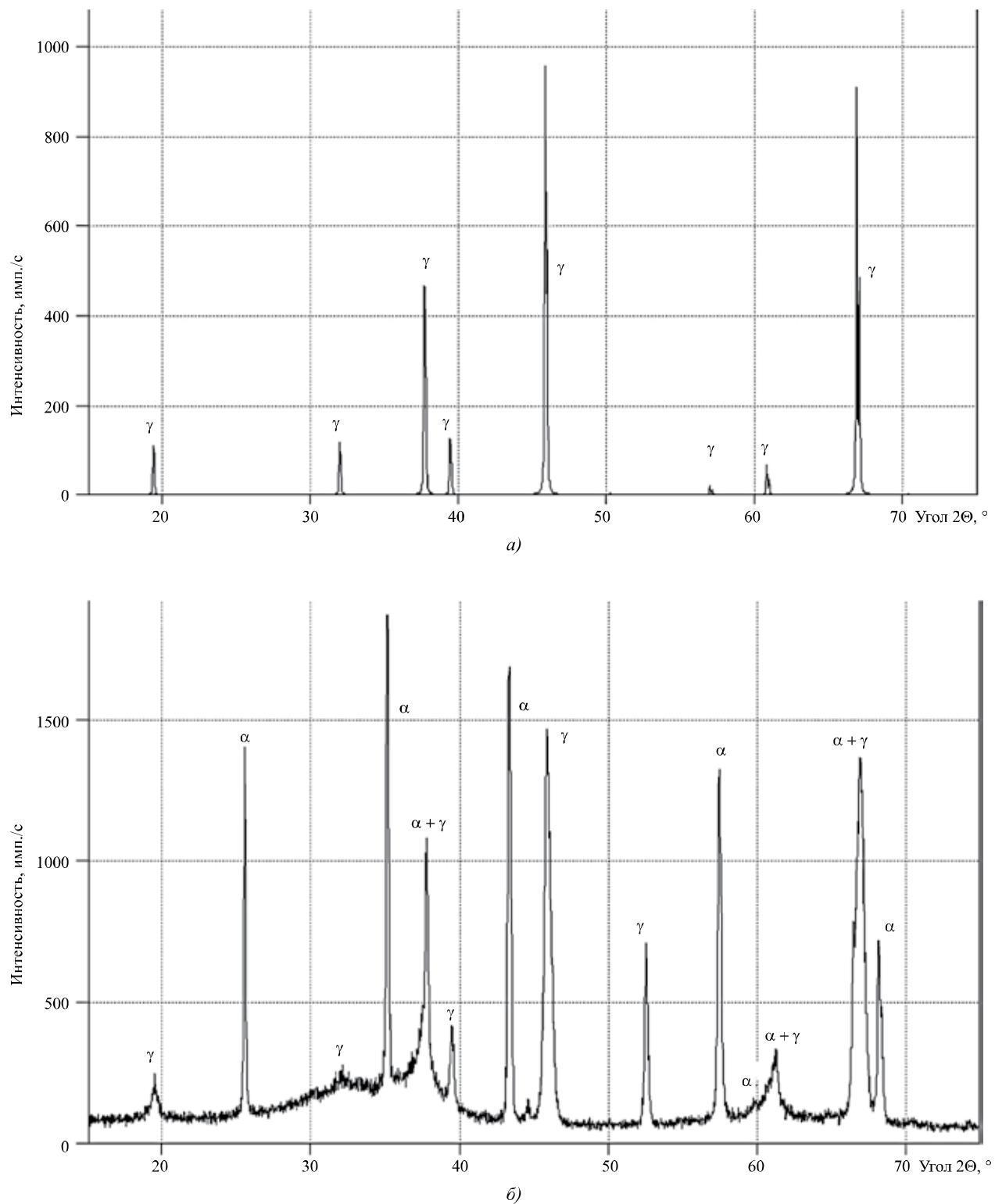


Рис. 3. Рентгенограммы порошка  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки M105 SFR фирмы Metco (а) и покрытия из него (б)

чение определенного времени, как описано в [1], не проводилось. При проведении РФА покрытий, полученных как из порошков чистого корунда, так и из порошков, целиком состоящих из  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кроме отчетливых линий  $\alpha$  и  $\gamma$ -модификаций было также зафиксировано наличие ши-

роких диффузных максимумов, которые могут свидетельствовать о присутствии в покрытии рентгенографически аморфной фазы или наноразмерных кристаллов. Однако при исследовании структуры данных покрытий на электронном микроскопе фазы, по внешнему виду характер-

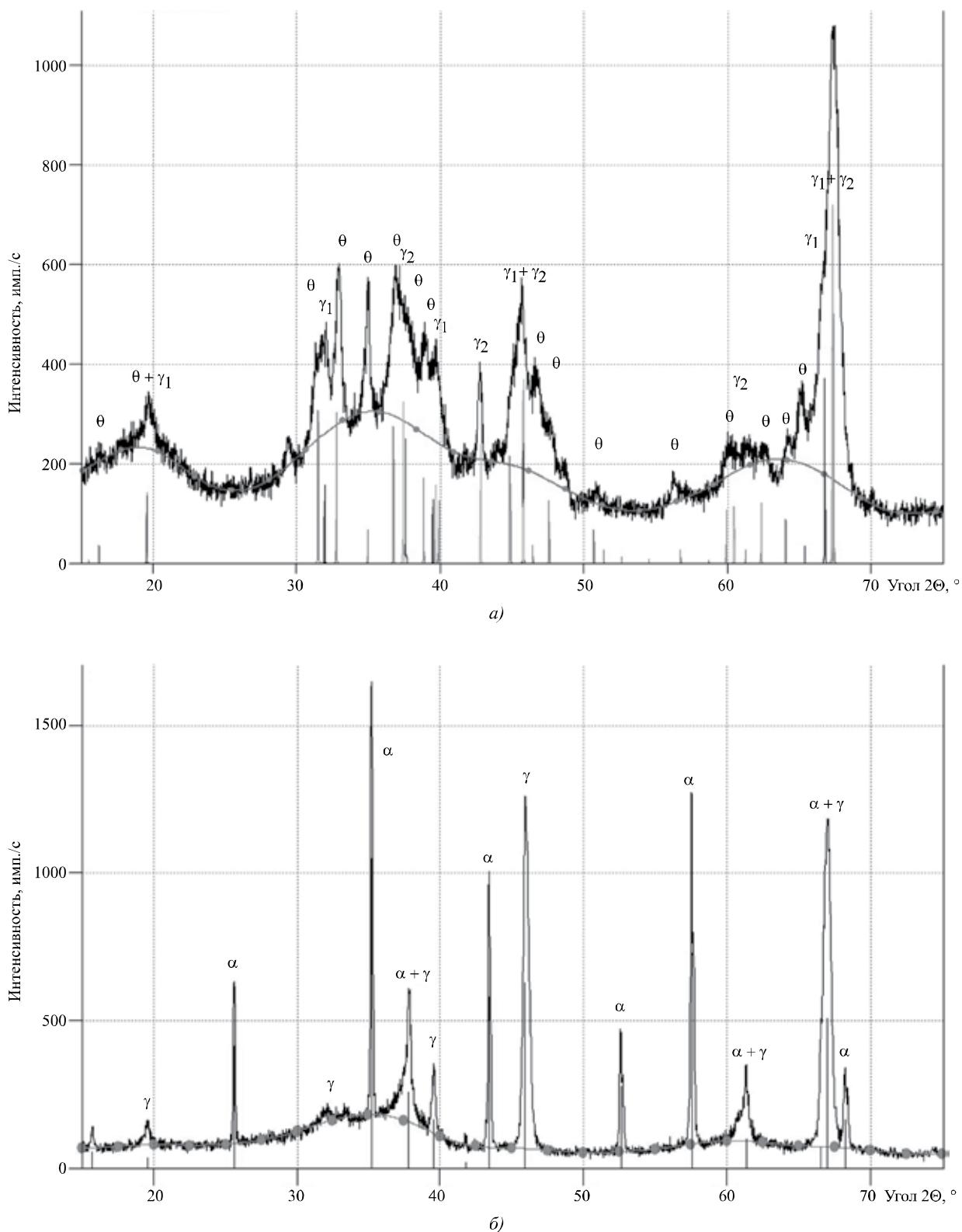


Рис. 4. Рентгенограммы порошка прокаленного глинозема (а) и покрытия из него (б):

ной для стекла, обнаружить не удалось. Возможно, фаза, определяемая с помощью РФА как стекло, из-за весьма высоких скоростей охлаждения представляет собой совокупность центров начала кристаллизации.

На рис. 4 представлены рентгенограммы порошка глинозема марки "ч" по ТУ 6-09-426—75, который преимущественно состоит из γ- и θ-модификации оксида алюминия, и покрытия из него.

Анализируя представленные рентгенограммы, можно определенно утверждать, что независимо от вида модификации оксида алюминия, которая используется для нанесения покрытия, модификационный состав покрытия в основном зависит от условий проведения процесса. Причем,  $\alpha$ - $\gamma$ - и  $\theta$ -модификации преобразуются в смесь  $\alpha$ -модификации и  $\gamma$ -модификации в разных количественных соотношениях.

При нанесении детонационных покрытий на неподвижную плоскую поверхность подложки обычно формируется характерное пятно напыления кратерообразной формы. Его поперечное сечение (рис. 5) можно условно разделить на три зоны — центральную I, среднюю II с наибольшей толщиной слоя покрытия

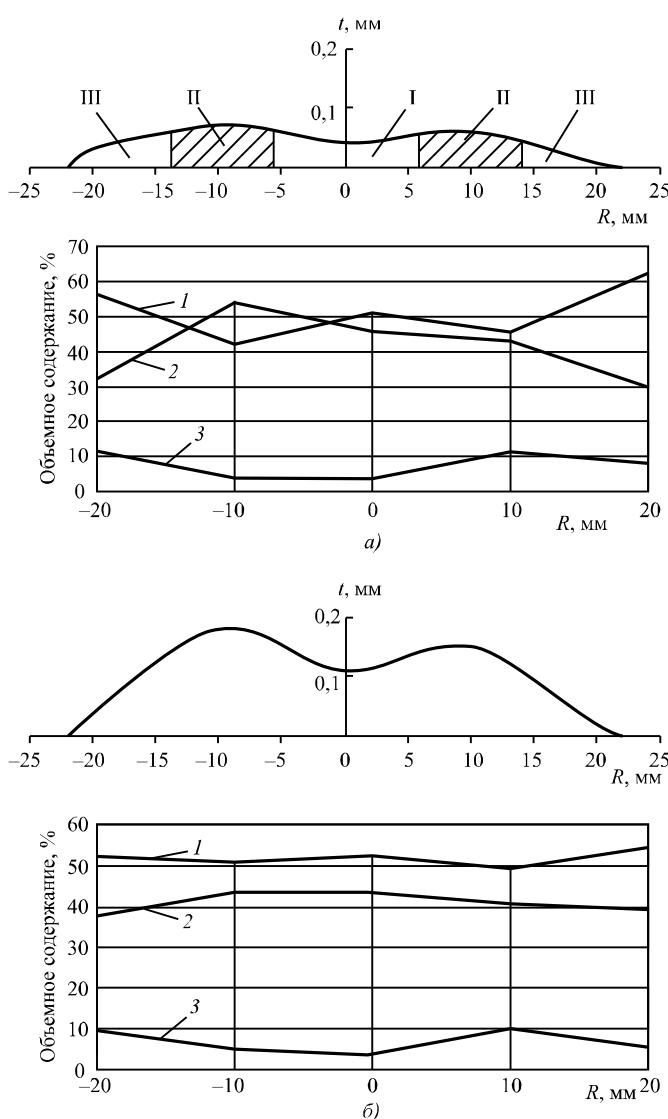


Рис. 5. Профиль пятна напыления и модификационный состав покрытия из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в различных его зонах (I...II):

*a* — толщина слоя  $t$  в центре пятна 0,05 мм; *б* — толщина слоя в центре пятна 0,12 мм; 1 — стеклофаза; 2 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $R$  — радиус пятна напыления

и периферийную III. Такой своеобразный профиль обусловлен гранулометрическим составом частиц используемого порошка и изменением их траектории движения перед встречей с подложкой. Более легкие частицы сносятся потоком газа в стороны. В используемой детонационной установке подача порошка в ствол осуществляется радиальным способом. Поэтому профиль пятна не является симметричным и неравномерность толщины слоя имеет место как по диаметру, так и по окружности. В связи с особенностями пятна напыления вызывает интерес модификационная картина в его различных местах.

Очевидно, что условия теплоотвода в различных зонах пятна неодинаковы. При напылении пятен небольшой толщины скорости охлаждения расплавленных частиц порошка в одной и той же точке при первых выстрелах детонационной установки незначительно отличаются от скоростей охлаждения частиц при последних выстрелах. Исследования фазового состава пятен напыления толщиной 0,05...0,1 мм показали различие в объемном содержании  $\alpha$ -,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и аморфной составляющей при удалении от центра пятна к периферии (рис. 5).

С ростом толщины слоя (рис. 5, *б*) разница в модификационном составе выражена не столь ярко, как в покрытии малой толщины, полученном всего за 50 выстрелов, когда теплоотвод при формировании покрытия осуществляется в основном через напыляемую пластину. При напылении пятна большей толщины (за 100 выстрелов) теплоотвод происходит уже в более значительной степени через окружающий воздух. При этом за счет увеличения числа выстрелов в два раза напыляемой поверхности сообщается и большее количество теплоты. Таким образом, скорость охлаждения в целом снижается, что сказывается на фазовом составе пятна. При сопоставлении профиля пятен и объемного содержания различных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  необходимо также учитывать, что наиболее крупные и тяжелые частицы порошка попадают в центр пятна и охлаждаются медленнее, а мелкие частицы, попадающие на периферию пятна, охлаждаются быстрее. Судя по форме пятна напыления, можно предположить, что на участки с наибольшей толщиной слоя (зона II) попадают частицы порошка средних размеров, наиболее многочисленные по гранулометрическому составу.

При анализе модификационного состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на различных расстояниях от центра пятна следует иметь в виду и особенности динамики разгона и разогрева частиц внутри ствола [5].

При оптимальных режимах процесса напыления наиболее мелкие частицы уже на выходе из ствола имеют значительно меньшую температуру, чем частицы средних размеров. Это обстоятельство также

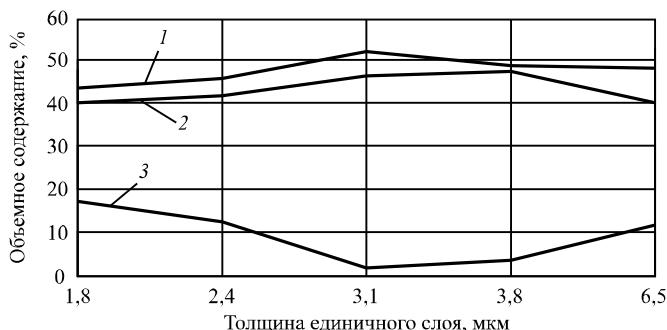


Рис. 6. Зависимость фазового состава покрытия из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от толщины единичного слоя:

1 — стеклофаза; 2 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

способствует более быстрому охлаждению и формированию покрытия на периферии пятна напыления (зона III).

При нанесении покрытия основным источником теплоты, передаваемой на поверхность подложки, являются расплавленные частицы порошка. При этом существенное влияние на условия теплоотвода при охлаждении частиц может оказывать интенсивность роста толщины слоя, которая, в свою очередь, зависит от толщины слоя, напыляемого за один выстрел (толщины единичного слоя). Для изучения данной зависимости исследовали фазовый состав покрытий, получаемых за 100 выстрелов детонационной установки при различной толщине единичного слоя.

Толщину единичного слоя изменяли путем регулировки дозы порошка, подаваемого в ствол детонационной установки при каждом выстреле. Напыление проводили на стальные пластины размером  $115 \times 20 \times 2$  мм. На рис. 6 представлена зависимость фазового состава поверхности покрытий из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , напыляемых за 100 выстрелов, от толщины единичного слоя. По-видимому, первоначальное снижение содержания  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и увеличение количества  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также аморфной фазы носит неслучайный характер. Данная тенденция была проверена при нанесении покрытий на пластины толщиной 3 мм при тех же длине и ширине. В этом случае объем и масса напыляемой пластины увеличивались на 50 %, что способствовало улучшению теплоотвода и увеличению скорости охлаждения частиц, попадающих на подложку. В табл. 2 представлены результаты РФА покрытий, полученных на двух- и трехмиллиметровых стальных пластинах при различной толщине единичного слоя.

Из табл. 2 следует, что с увеличением толщины слоя за один выстрел до 2,5...3,0 мкм содержание корунда в покрытии падает на пластинах как толщиной 2 мм, так и толщиной 3 мм. Следует также отметить общее снижение содержания  $\alpha$ -модификации и одновременное увеличение количества стеклофазы в покрытиях, напыляемых на пластины с увеличенной массой.

Таблица 2  
Объемное содержание  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также аморфной составляющей в покрытиях, нанесенных на пластины толщиной 2 и 3 мм при различной толщине единичного слоя

Толщина пластины, мм	Толщина единичного слоя, мкм	Объемное содержание, %		
		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	стеклофазы
2	1,7	16,9	40,1	42,9
	3,1	1,4	46,4	52,2
3	1,1	7,7	45,7	46,6
	2,6	1,3	47,0	51,7

Определенный интерес вызывает зависимость полиморфных превращений от площади напыляемой поверхности. В табл. 3 представлено объемное содержание модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в покрытиях, нанесенных на стальные пластины одинаковых толщины и ширины, но различной длины. Увеличение площади напыляемой пластины на 50 % способствует росту интенсивности теплоотвода из зоны формирования покрытия, что, в свою очередь, вызывает заметное изменение содержания  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и стеклофазы в покрытии. С увеличением числа выстрелов, т. е. толщины напыляемого слоя, в два раза изменения в содержании  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и стеклофазы в покрытии уже не столь значительны.

Таблица 3  
Объемное содержание  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также аморфной составляющей в покрытиях, нанесенных на пластины с различной площадью

Размер напыляемой пластины, мм	Число выстрелов	Объемное содержание, %		
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	стеклофазы
$100 \times 35 \times 2$	100	17,7	42,3	40,0
	200	19,3	41,1	39,6

В процессе нанесения покрытия на неподвижную подложку с ростом толщины пятна напыления температура его нарастает. Поэтому скорость охлаждения частиц порошка, попадающих на напыляемую поверхность, снижается. В связи с этим вызывает интерес возможность отражения данного обстоятельства на ходе полиморфных превращений при формировании слоя. Для определения влияния толщины нанесенного слоя на модификационный состав его поверхности напыление проводили на стальные пластины с одинаковыми размерами, с одной и той же толщиной слоя, напыляемого за один выстрел. Изменили только число выстрелов детонационной установки при получении пятна. Результаты исследования представлены на рис. 7.

Из графиков, приведенных на рис. 7, следует, что изменения в фазовом составе по мере роста общей толщи-

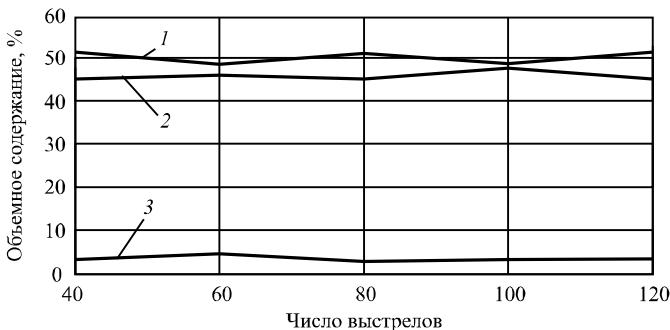


Рис. 7. Зависимость объемного содержания  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также аморфной составляющей на поверхности покрытия от числа выстрелов детонационной установки:  
1 — стеклофаза; 2 —  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

ны слоя незначительны. Следует отметить, что получение данных пятен осуществлялось при частоте работы установки (скорострельности), равной 4 выстрела в секунду. Таким образом, каждая очередная порция расплавленных частиц порошка попадала на поверхность подложки через 250 мс. По-видимому, полиморфные превращения при охлаждении напыляемого материала происходят быстрее и достигаемый уровень температуры подложки в зоне напыления при данной скорострельности не оказывает существенного влияния на их протекание.

Детонационное напыление является импульсным процессом. Поэтому степень разогрева напыляемой поверхности помимо других факторов зависит от скорострельности детонационной установки. Скорострельность является одним из основных параметров процесса напыления и во многом определяет его производительность. Можно предположить, что изменение промежутка времени между выстрелами влияет на ход полиморфных превращений при формировании покрытия и, следовательно, на его механические свойства. В связи этим исследовали влияние скорострельности установки на основные механические характеристики покрытия — прочность сцепления с подложкой и твердость. Покрытия из корундового порошка F500 наносили на неподвижные стальные штифтовые образцы за 200 выстрелов. При этом циклограммы работы установки были составлены таким образом, что при всех уровнях скорострельности состав рабочей взрывчатой смеси газов и степень заполнения ею ствола были одинаковыми. Поэтому при любой скорострельности энергетические характеристики частиц порошка (температура, скорость) при их выходе из ствола не изменялись и общее количество теплоты, передаваемой на подложку каждой частицей, было постоянным.

В используемой детонационной установке работа порошкового дозатора основана на принципе заполнения мерной лунки дозирующим золотником порошком, просыпающимся из бункера под действием собственного веса. В связи с этим при повышении скорострельности время заполнения порошком мерной лунки со-

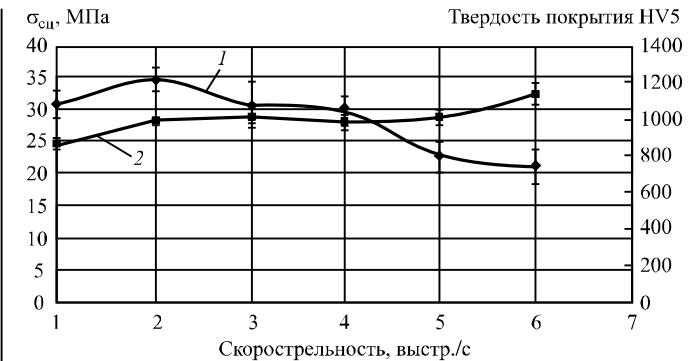


Рис. 8. Изменение прочности сцепления покрытия из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с подложкой и его твердости в зависимости от скорострельности детонационной установки:

1 — прочность сцепления; 2 — твердость покрытия

кращалось и уменьшалась доза порошка, подаваемого в ствол, что приводило к уменьшению общей толщины слоя с 1,2 до 0,5 мм. Таким образом, при увеличении скорострельности с 1 до 6 выстрелов в секунду изменились лишь промежуток времени между выстрелами и толщина единичного слоя. Зависимости прочности сцепления с подложкой и твердости покрытия от скорострельности представлены на рис. 8.

Как видно из графиков, приведенных на рис. 8, с увеличением скорострельности, т. е. при приближении к непрерывному процессу напыления, заметна тенденция к падению прочности сцепления и увеличению твердости. Следует учесть, что на прочность сцепления основное влияние оказывают условия теплоотвода в начальный период процесса напыления, а на твердость, измеряемую на поверхности покрытия, — в конце процесса.

Для определения зависимости фазового состава покрытий от условий теплоотвода из зоны формирования слоя при различной скорострельности провели их количественный РФА. Во всех покрытиях, полученных при скорострельности от 1 до 6 выстрелов в секунду, кроме  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  было также обнаружено наличие стеклофазы в различных количествах (рис. 9).

При сопоставлении зависимостей, приведенных на

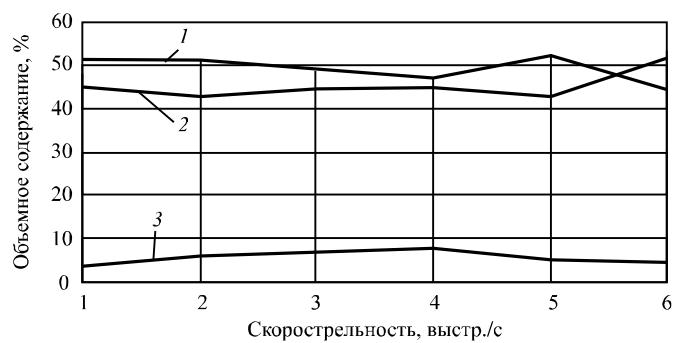


Рис. 9. Изменение содержания  $\alpha$  и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также стеклофазы в зависимости от скорострельности детонационной установки:  
1 —  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 — стеклофаза; 3 —  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

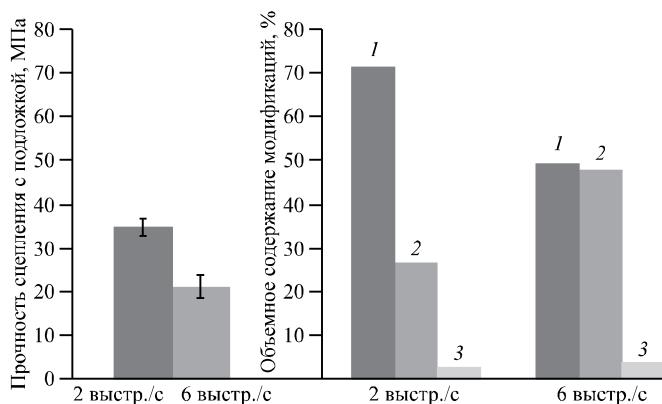


Рис. 10. Средняя прочность сцепления с подложкой и модификационный состав покрытий из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со стороны подложки при различной скорострельности:

1 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2 – стеклофаза; 3 –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

рис. 7 и 8, можно заметить схожесть характера кривых изменения твердости и содержания стеклофазы. Как известно, корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) является наиболее твердой модификацией оксида алюминия. Увеличение его объемного содержания в покрытии должно способствовать росту интегральной твердости. Однако, как видно на рис. 8, с увеличением скорострельности изменение содержания корунда происходит в незначительных пределах. При этом уровень твердости покрытия с увеличением скорострельности с 4 до 6 выстрелов в секунду заметно растет. Это позволяет предположить, что фаза, определяемая рентгенофазовым анализом как стекло, по твердости не уступает корунду.

Для выяснения причины снижения прочности сцепления покрытия с подложкой при увеличении скорострельности проводили РФА фрагментов покрытий, отделенных от торцевой поверхности штифтовых образцов. При этом исследовали модификационный состав покрытия со стороны, прилегающей к напыляемой поверхности образца. Результаты исследования представлены на рис. 10.

При сопоставлении объемного содержания  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и аморфной составляющей с прочностью сцепления при 2 и 6 выстрелах в секунду хорошо прослеживаются снижение количества  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и увеличение количества стеклофазы при высокой скорострельности и соответствующем уровне прочности сцепления.

На основании полученных результатов можно заключить, что при напылении оксида алюминия без перемещения подложки по мере роста толщины слоя целесообразно изменять скорострельность детонационной установки. Для получения более высокой прочности сцепления с подложкой процесс напыления следует начинать при низкой скорострельности. Затем, по мере роста толщины слоя, скорострельность надо увеличивать, повышая тем самым твердость покрытия в верхней части слоя и производительность процесса напыления.

## Выводы

1. Процесс полиморфных превращений при формировании детонационных покрытий из оксида алюминия в связи с его цикличностью и быстротечностью является весьма сложным. Покрытия из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  состоят из  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификации, а также аморфной составляющей.

2. Наличие в покрытиях  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не связано с присутствием недостаточно проплавленных частиц исходного порошка корунда, а является следствием образования заново фазы. Причем процесс ее образования начинается уже в первые моменты затвердевания напыляемого материала.

3. Количественное соотношение  $\alpha$ - и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также стеклофазы зависит от интенсивности теплоотвода из зоны формирования покрытия. Оно может изменяться как по диаметру пятна напыления, так и по толщине напыляемого слоя.

4. Среди параметров процесса напыления наиболее существенное влияние на соотношение объемного содержания модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказывают толщина слоя, напыляемого за один выстрел, скорость стрельбы детонационной установки, а также площадь напыляемой поверхности.

5. Механические свойства покрытий из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  зависят от суммарного содержания в них корундовой и аморфной составляющих.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Козлова И.Р. Структурные превращения в напыленной окиси алюминия // Материалы VII Междунар. конф. "Физико-химические процессы в неорганических материалах". Сер. Неорганические материалы. Кемерово, 1971. Т. 7. № 8. С. 1372–1376.
2. Бартенев С.С., Федько Ю.П., Григоров А.И. Детонационные покрытия в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1982. С. 58–60.
3. Косенко Н.Ф. Полиморфизм оксида алюминия // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 3–16.
4. Ждан С.А. Численное моделирование динамики двухфазного потока в стволе детонационной установки при учете дробления частиц // Вопросы использования детонации в технологических процессах. Новосибирск, ИГСО АН СССР, 1986. С. 63–70.
5. Особенности полиморфных превращений детонационных покрытий из оксида алюминия / Л.Х. Балдаев, Б.Г. Хамицев, М.В. Прокофьев и др. // Трубопроводная арматура и оборудование. 2015. № 1 (76). С. 46–52.