

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ $Al_2O_3/Al:Zn$, Al_2O_3/Cu Аршинов К. И., Аршинов М. К., Сарасеко М. Н., Юркевич С. Н.*[†], Яснов В. В.*Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
* РУПП «558 Авиационный ремонтный завод», Барановичи, Беларусь***Введение**

Композиционные или гетерофазные материалы в последнее время находят применение из-за уникальности своих свойств. Поскольку эксплуатационные свойства изделия, в первую очередь, определяются качеством поверхности, то гетерофазную систему целесообразно использовать в виде покрытий.

Оксид алюминия является одним из наиболее перспективных керамических материалов для широкого спектра конструктивных применений благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности, с одной стороны, и доступности, с другой стороны. Керамику на основе Al_2O_3 используют для изготовления износостойких деталей машин, в том числе, деталей, эксплуатируемых в агрессивных средах при высоких температурах.

Повышенный интерес к композиционным материалам керамика/металл обусловлен тем, что, с одной стороны, композиционные материалы керамика/металл обладают характерными свойствами металлов (например, такими как хорошая теплопроводность и электропроводность, высокая пластичность), а с другой стороны – они имеют высокую твердость, свойственную керамическим оксидным материалам [1]. Для создания покрытий керамика/металл на основе оксида алюминия использовался метод газодинамического напыления [2,3], который позволяет локально формировать покрытия большой толщины при минимальном температурном воздействии на подложку.

Методика испытаний

Исследования проводились по следующим направлениям: а) испытания образцов на трехточечный изгиб с фиксацией прогиба на 0,5 мм; б) определение микротвердости покрытия и основы образцов; в) исследование структуры покрытия; г) измерение адгезии покрытия на разрывной машине; д) измерение ширины раскрытия трещин. Испытания на трехточечный прогиб проводились на универсальной машине Instron-1195 со скоростью нагружения 0,5 мм/мин. Погрешность измерения нагрузки составляла 1%. Исследования структуры покрытий, определения ширины раскрытия трещин и величины отслоения покрытия от основы образцов после снятия нагрузки проводилось на световом микроскопе «MeF-3» фирмы «Reicher» (Австрия). Микротвердость исследуемых поверхностей измерялась с помощью микротвердомера «Micromet-II» по ГОСТ9450-76 с нагрузкой 100 г.

В качестве образцов подложек использовались заготовки из алюминиевого сплава Д16Т размером 8×2×40 мм. Средне значение микротвердости подложек было равно 1750 МПа. Для формирования покрытий использовался композиционный порошок $Al:Zn:Al_2O_3$: Al $d=15$ мкм, Zn $d=15$ мкм, Al_2O_3 $d=20$ мкм, $Al:Zn:Al_2O_3=35$ вес.%.35 вес.%.30 вес.%. Средняя микротвердость покрытий была равна 1100 МПа.

Композиционное покрытие керамика/металл $Al_2O_3/Al:Zn$. Композиционное покрытие керамика/металл $Al_2O_3/Al:Zn$ было получено сочетанием технологий газодинамического напыления и анодного оксидирования. Напыление покрытий осуществлялось с помощью оборудования КС-01 при следующем режиме: рабочее давление газа – 6 атм; температура газа – 500С; скорость истечения газового потока – 500 м/с; в качестве рабочего газа использовался атмосферный воздух.

Для анодного оксидирования образцов использовался процесс глубокого анодного оксидирования в серной кислоте, который позволяет получать пленки оксида алюминия толщиной до 50 мкм. Подготовка поверхности к оксидированию сводилась к обезжириванию и травлению в растворе каустической соды с концентрацией 80÷120 г/л при температуре 335÷345 К и выдержкой не менее 2÷3 мин. При травлении алюминиевых сплавов на поверхности деталей остается черный налет легирующих компонентов – меди, железа и других примесей. Осветление деталей с удалением всех примесей производили в 10÷15 % растворе азотной кислоты. Для оксидирования применялся 20% раствор серной кислоты при рабочей температуре от 263 до 267 К. Плотность тока в электролите была равна 2,5 А/дм². Начальное напряжение между электродами составляло 20÷25 В, и по мере роста пленки оксида алюминия напряжение повышалось до 60÷80 В. Процесс оксидирования сопровождался непрерывным перемешиванием электролита. Для охлаждения электролита до температуры 263 К применялась фреоновая холодильная установка.

Отдельно был исследован вопрос прочности покрытий $Al:Zn=1:1$ до и после анодного оксидирования, а также, влияние механической обработки нанесенного покрытия на качество покрытия. Для этой цели были изготовлены три вида образцов: образец № 1 – покрытие $Al:Zn$; образец № 2 – покрытие $Al:Zn$ с анодным оксидированием без механической обработки; образец № 3 – покрытие $Al:Zn$ с предварительной механической обработкой и анодным оксидированием. Для механической обработки покрытия использовалось фрезерование. В табл. 1 представлены значения усилий, при которых происходило разрушение покрытий при их испытаниях на трехточечный прогиб.

Таблица 1. Результаты испытания плоских образцов на трехточечный изгиб

Номер образца	Усилие разрушения покрытия образца, Н
1	1084,0
2	1423,3
3	1721,7

Из проведенных испытаний следует, что анодное оксидирование повышает прочность композиционного покрытия $Al:Zn$. Предварительная механическая обработка покрытия с последующим анодным оксидированием позволяет получать покрытия с еще более высокой прочностью.

На рис. 1 представлена схема приспособления, которое вместе с разрывной машиной использовалась для измерения адгезии композиционного покрытия $Al:Zn$, наносимого на подложку из алюминиевого сплава Д16Т. В табл. 2 представлены результаты измерения адгезии. Среднее значение адгезии исследуемого композиционного покрытия $Al:Zn$ равно 48,1 МПа.

При анодном оксидировании композиционного покрытия $Al:Zn$ формируется упорняющая поверхностная сетка оксида алюминия. При этом цинк в приповерхностной области покрытия вытравливается разбавленной серной кислотой. Проведение предварительной механической обработки покрытия позволяет за счет вязкого уплотнения приповерхностного слоя формировать более однородный слой с меньшей пористостью, что, в свою очередь, при оксидировании позволяет получить более однородное покрытие.

тие из оксида алюминия. Для получения однородной пленки оксида алюминия на композиционном покрытии Al:Zn методом газодинамического напыления наносилось покрытие из Al порошка, которое в дальнейшем, за счет анодного оксидирования, было преобразовано в оксид алюминия.

Таблица 2. Результаты испытания покрытий Al:Zn - основа Д16Т на адгезию

№ образца	Усилие отрыва F , Н	Адгезия, МПа
1	618,0	49,2
2	574,0	45,7
3	480,7	38,3
4	745,6	59,4

На рис. 2 видно, что полученный поверхностный слой Al_2O_3 не имеет одинаковой толщины. Это вызвано спецификой изготовления данного образца: поверхностный слой, формируемый из порошка Al, имел толщину ~ 30 мкм и при отсутствии оборудования для автоматизированного нанесения покрытий толщина формируемого слоя была неодинаковой.

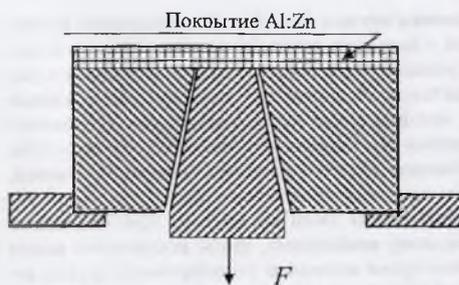


Рис. 1. Схема приспособления для измерения адгезии исследуемых покрытий.



Рис. 2. Композиционное покрытие $Al_2O_3 - Al:Zn$.

В табл. 3 представлены значения микротвердости, измеренные на различной глубине от поверхности покрытия, а на рис. 3 приведен график распределения микротвердости по толщине образца.

Таблица 3. Значения микротвердости на различной глубине образца $Al_2O_3 - Al:Zn$ - основа Д16Т

X , мкм	15	25	100	200	300	400
H , МПа	3154,6	2772,4	672,3	704,6	709,5	555,7
X , мкм	500	600	650	700	750	800
H , МПа	744,8	632,1	1135,8	1124,1	1060,4	1113,3

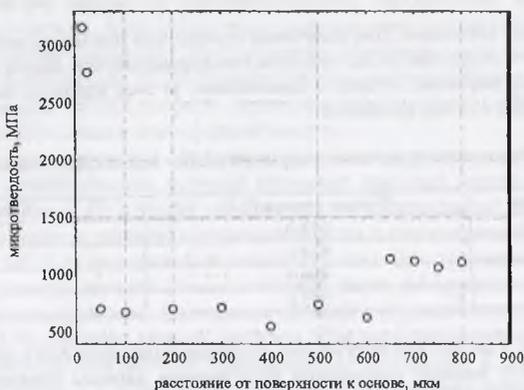


Рис. 3. Распределение микротвердости по глубине образца $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al:Zn}$ - основа Д16Г.

Композиционное покрытие керамика/металл $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$. Для получения композиционных материалов керамика/металл с целью их дальнейшего нанесения на металлические подложки в качестве основы использовался порошок оксида алюминия с размером частиц от 1 до 20 мкм. Предварительно керамический порошок оксида алюминия подвергался плакированию медью методом химического осаждения с использованием стандартных растворов для омеднения [4]. Реакция химического восстановления меди на частицах порошка оксида алюминия является реакцией автокаталитической, т.е. металл, образовавшийся в результате химического восстановления из раствора, катализирует дальнейшую реакцию восстановления этого же металла. Для начального периода восстановления металла на керамику необходимо, чтобы поверхность имела каталитические свойства. Это достигается путем нанесения на поверхность частиц керамического порошка малых количеств палладия, который является хорошим катализатором. Образование каталитического слоя металла проходит в две стадии: сенсibilизация и активирование.

Сенсibilизацию керамической поверхности при комнатной температуре осуществляли контактным осаждением хлористого олова из раствора следующего состава: олово хлористое (SnCl_2) - 25 г/л; кислота соляная (HCl) - 40 мл/л. В результате, олово адсорбируется на керамической поверхности в виде тонкой пленки раствора, восстанавливающего каталитический палладий из раствора его соли. Далее порошок промывается в проточной воде для обеспечения гидролиза хлористого олова и образования труднорастворимых основных солей олова, прочно адсорбирующихся на поверхности: $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \downarrow + \text{HCl}$.

Процесс активирования керамики осуществляется при комнатной температуре в течение 3 минут из раствора соли палладия: палладий хлористый - $1 \div 2$ г/л; кислота соляная - 10 мл/л. Процесс активирования сопровождается восстановлением ионов палладия: $\text{Pd}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Pd} + \text{Sn}^{4+}$.

Металлический палладий в коллоидной форме равномерно распределяется по всей поверхности керамической частицы. После промывки порошка в проточной воде проводили осаждение медного покрытия из раствора следующего состава: медь серно-кислая - 30 г/л; натрий углекислый 30 г/л; сегнетова соль - 100 г/л; гидроокись натрия - 50 г/л. Температура раствора была равна $18 \div 22^\circ\text{C}$ при $\text{pH} = 12 \div 13$. Для всех реакций

растворы с порошком перемешивались с помощью магнитной мешалки. Для процесса омеднения время химической реакции осаждения составляло 15-60 минут. В зависимости от длительности процесса плакирования толщина металлической пленки на керамических частицах достигала от 2 до 10 мкм.

Технология химического осаждения металлической пленки на керамический порошок позволяет получать достаточно равномерную по толщине металлическую пленку по всей поверхности частицы [5], что в дальнейшем предопределяет структуру и свойства композиционного покрытия, а также эффективность процесса напыления. Таким способом был получен композиционный порошок Al_2O_3/Cu с толщиной медной пленки порядка 10 мкм, который в дальнейшем использовался для формирования покрытий керамика/металл. Покрытия наносились методом газодинамического напыления на подложки из стали Ст3 размером 12x50x1.2 мм.

На рис. 4 представлена фотография шлифа композиционного покрытия Al_2O_3/Cu . Анализ структуры и испытание на трехточечный изгиб покрытия Al_2O_3/Cu показали, что было получено однородное покрытие без полостей, трещин и отслоений покрытия от подложки. На рис. 5 приведен график распределения микротвердости исследуемых композиционных покрытий по толщине покрытия. Средняя микротвердость покрытия Al_2O_3/Cu равна 2,254 ГПа (230 кгс/мм^2), а основы из стали Ст3 – 0,98 ГПа (100 кгс/мм^2).

Таблица 4. Распределение микротвердости по глубине образца Al_2O_3/Cu – основа сталь Ст.3

X, мкм	20	100	150	200	250	300
H, МПа	2258,9	2240,3	2224,6	974,1	965,3	974,1



Рис. 4. Микроструктура композиционного покрытия Al_2O_3/Cu .

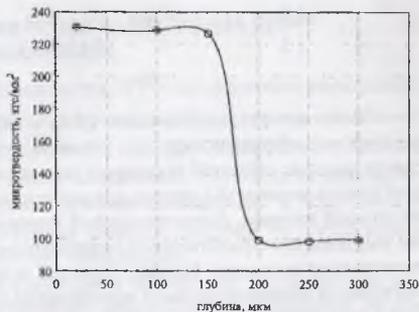


Рис. 5. Распределение микротвердости композиционного покрытия керамика/металл Al_2O_3/Cu по толщине покрытия.

Выводы

Разработаны способы получения композиционных покрытий керамика/металл. Испытания композиционных покрытий керамика/металл показали, что газодинамическое напыление порошками керамики, плакированными металлами химическим способом, а также комплексное сочетание технологий газодинамического напыления и анодного оксидирования могут использоваться для формирования покрытий с повышенной прочностью.

Список литературы

1. Сайфуллин, Р.С. Неорганические композиционные материалы [Текст] / Р.С.Сайфуллин. – М.: Химия, 1983. – 299 с.
2. А.с. 1618778 А1 СССР, МКИ³ С23 С 4/00. Способ получения покрытий [Текст] / А.П.Алхимов, В.Ф.Косырев, Н.И.Нестерович, А.Н.Папърин (СССР). – №4075078/02, заявл. 06.06.86; опубл. 07.01.91, бюл.№1. – 2с.:ил.
3. Tokarev, A.O. Structure of aluminum powder coatings prepared by cold gas dynamic spraying [Текст] / A.O.Tokarev //Met. Sci. Heat Treat. – 1996. – Vol.35, №2. – P.136–139.
4. Вансовская, К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом [Текст] / К.М.Вансовская. – Л.: Машиностроение, 1985. – 103 с.
5. А.с. 1545496, СССР, МКИ С 04В 35/46, 35/49. Способ получения конденсаторной керамики на основе титаната бария [Текст] / А.Е.Гелясин, М.Н.Сарасеко, Л.Г.Никитина, И.А.Шкроб, В.В.Михневич, Э.И.Мамчиц (СССР). – № 4325965/23-33; заявл. 09.11.87; опубл. 23.02.90, бюл. № 7. – 1с.

УДК 620.19+534.8+681.7

О ВОЗМОЖНОСТИ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ И МОНИТОРИНГА ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КЕРАМИКАХ И МЕТАЛЛАХ МЕТОДОМ ФОТОАКУСТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Муратиков К. Л., Глазов А. Л.

Физико-Технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН, С.Петербург
klm.holo@mail.ioffe.ru

Лазерные фотоакустические (ФА) и термоволновые (ТВ) методы продемонстрировали свою эффективность при решении задач по диагностике состояния именно поверхностных областей твердотельных объектов. В связи с этим, изучение возможностей использования ФА метода для регистрации внутренних напряжений вызывает значительный интерес. Дополнительный интерес к использованию этого метода связан с его высоким пространственным разрешением и возможностью бесконтактных способов регистрации сигналов. Первые попытки использования ФА метода для регистрации внутренних напряжений были предприняты более 10 лет назад. К сожалению, полученные в этих работах результаты носили, в основном, демонстрационный характер. В них не было предложено системного подхода к изучению ФА эффекта в напряженных материалах, а также не были разработаны теоретические модели этого эффекта. В результате, в опубликованных работах не были выяснены потенциальные возможности метода; они не смогли привлечь внимание специалистов, занимающихся вопросами диагностики внутренних напряжений, и не получили должного продолжения. В связи с этим, для выяснения принципиальных особенностей ФА эффекта в напряженных материалах на протяжении последних лет нами были выполнены систематические экспериментальные и теоретические исследования этого эффекта. Некоторые из полученных результатов представлены в данной работе.

В работах [1–3] была разработана теория ФА эффекта в напряженных материалах. Большинство ФА экспериментов проводится в квазистатических условиях, когда длина тепловых волн меньше длины акустических волн. В этом случае справедливо квазиста-