

УДК 669.15:621.318.1

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ПЛАЗМЕННО-НАПЫЛЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

© 2019 г. А. А. Степнов¹, И. В. Беляев², *, В. Е. Баженов³, А. А. Павлов⁴, А. В. Киреев²

¹ООО “Центр плазменного напыления”, ул. Куйбышева, 26, Владимир, 600026 Россия

²Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, 600000 Россия

³Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Ленинский пр., 4, Москва, 119991 Россия

⁴ООО “Технологии плазменного напыления”, ул. Куйбышева, 26, Владимир, 600026 Россия

*e-mail: fnmrt-vlsu@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2018 г.

После доработки 15.05.2019 г.

Принята к публикации 06.06.2019 г.

Рассмотрена возможность регулирования пористости в материале изделий из чистого оксида алюминия, изготовленных методом плазменного напыления. Исследования проводили на образцах, не подвергавшихся какой-либо термической обработке, а также после термической обработки по различным режимам. Пористость изучали методами компьютерной томографии и растровой электронной микроскопии. Фазовый состав определяли методом количественной рентгеновской дифрактометрии. Установлено, что пористость материала плазменно-напыленных изделий из чистого оксида алюминия немонокотонно зависит от температуры термической обработки и связана с полиморфными превращениями оксида алюминия, протекающими при повышении температуры. Показано, что материал представляет собой совокупность модификаций оксида алюминия, которые в процессе термической обработки претерпевают полиморфные превращения, сопровождающиеся изменением объема. Разнонаправленность изменений объема этих модификаций и приводит к немонокотонному изменению пористости материала изделий при повышении температуры термической обработки. Выявленные закономерности устойчиво повторяются. Это дает возможность регулировать значения пористости в плазменно-напыленных изделиях из чистого оксида алюминия при помощи термической обработки.

Ключевые слова: оксид алюминия, плазменно-напыленные изделия, термическая обработка, полиморфные превращения, пористость

DOI: 10.1134/S0002337X19110137

ВВЕДЕНИЕ

Изделия из чистого оксида алюминия, изготовленные методом плазменного напыления, в большинстве случаев представляют собой тела вращения (тигли, трубки, насадки и т.п.) или пластины. Эти изделия используют в металлургии, химии, электронике. Широкое применение такие изделия нашли в производстве постоянных магнитов, где их используют в качестве огнеупорных контейнеров для выращивания монокристаллов многокомпонентных магнитных сплавов и в качестве других видов литейно-металлургической оснастки [1–3]. Внешний вид плазменно-напыленных изделий из чистого оксида алюминия приведен на рис. 1.

Эти изделия обладают высокой точностью геометрических размеров, огнеупорностью, химической инертностью ко многим веществам. Формообразование этих изделий происходит исключительно за счет спекания оплавленных в плазме

частиц оксида алюминия без участия связующих веществ. В связи с этим материал этих изделий не загрязняет контактирующие с ним вещества (металлические расплавы, химические растворы) посторонними примесями.

Изделия, изготовленные из чистого оксида алюминия методом плазменного напыления, являются пористыми. Наличие пористости придает материалу напыленных изделий новые качества, а самому изделию обеспечивает новые сферы применения. Так, пористые плазменно-напыленные изделия из оксида алюминия могут быть использованы в качестве жидкостных и газовых фильтров. Пористость оказывает влияние на физические свойства материала изделия. Изменение пористости материала неизбежно приводит к изменению его теплопроводности и газопроницаемости, что создает большое количество практических приложений в технике, медицине, металлургии [4–6].



Рис. 1. Изделия из чистого оксида алюминия, изготовленные методом плазменного напыления.

В настоящей работе исследована возможность регулирования пористости в изделиях из чистого оксида алюминия, изготовленных методом плазменного напыления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на специально изготовленных образцах размерами $100 \times 100 \times 2$ мм. В качестве материала для напыления использовали α -модификацию оксида алюминия – электрокорунд белый марки 25А по ГОСТ Р 52381-2005 в виде порошка со средним размером зерна 32 мкм. Внешний вид частиц напыляемого материала приведен на рис. 2.

Процесс изготовления изделий методом плазменного напыления заключается в пропускании движущихся с высокой скоростью частиц корунда через поток плазмы и последующем их нанесении на поверхность вращающейся формообразующей оправки. Материалом оправки являлась сталь 20. Для реализации процесса плазменного напыления использовали отечественную автоматизированную установку УПН-350, оснащенную плазмотроном водяного охлаждения с поперечно обдуваемой дугой и с вращающимся анодом. Подачу порошкового материала осуществляли в

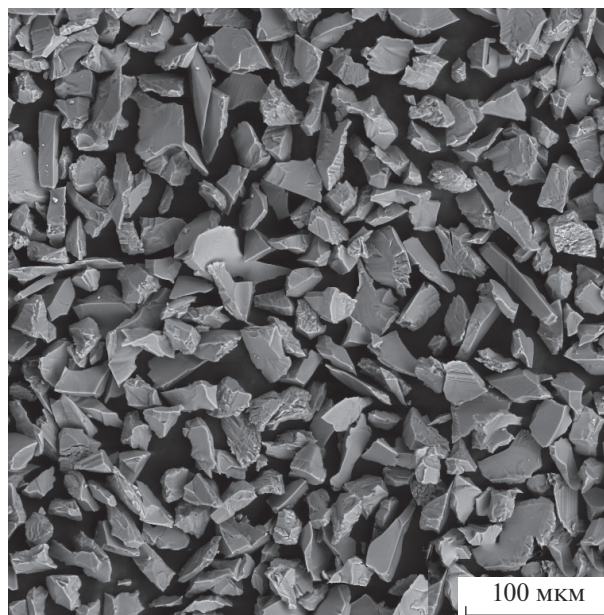


Рис. 2. Внешний вид частиц напыляемого порошка корунда (растровая электронная микроскопия).

прикатодную зону плазмотрона при помощи тарельчатого питателя-дозатора Д-40ПН. Плазмообразующим газом являлся сжатый воздух [6, 7]. Режимы напыления во всех случаях были одинаковыми: величина тока дуги плазмотрона составляла 125–130 А, напряжение 200–210 В, давление плазмообразующего газа (воздуха) 0.5 МПа, дистанция напыления 200 мм, скорость перемещения плазмотрона относительно напыляемой поверхности 20 мм/с.

Плазменно-напыленные изделия подвергали термической обработке в камерной печи сопротивления марки ЛН 30/13 фирмы Nabertherm (Германия). Температура термической обработки изделий составляла 800 (режим 1), 950 (режим 2), 1100 (режим 3) и 1250°C (режим 4). Выдержка при заданной температуре во всех случаях составляла 1 ч.

После завершения каждого режима термической обработки оценивали пористость материала полученного изделия. Пористость измеряли ме-

Таблица 1. Результаты определения пористости и фазового состава материала плазменно-напыленных образцов

Режим термической обработки	Без термической обработки	Режим 1 (1 ч при 800°C)	Режим 2 (1 ч при 950°C)	Режим 3 (1 ч при 1100°C)	Режим 4 (1 ч при 1250°C)	
Пористость, об. %	18.9	12.5	14.7	9.1	15.0	
Фазовый состав, мас. %	α -Al ₂ O ₃	9.8	11.8	12.1	17	100
	δ -Al ₂ O ₃	31.3	~38	~54	~83	0
	γ -Al ₂ O ₃	58.9	50.2	33.9	0	0

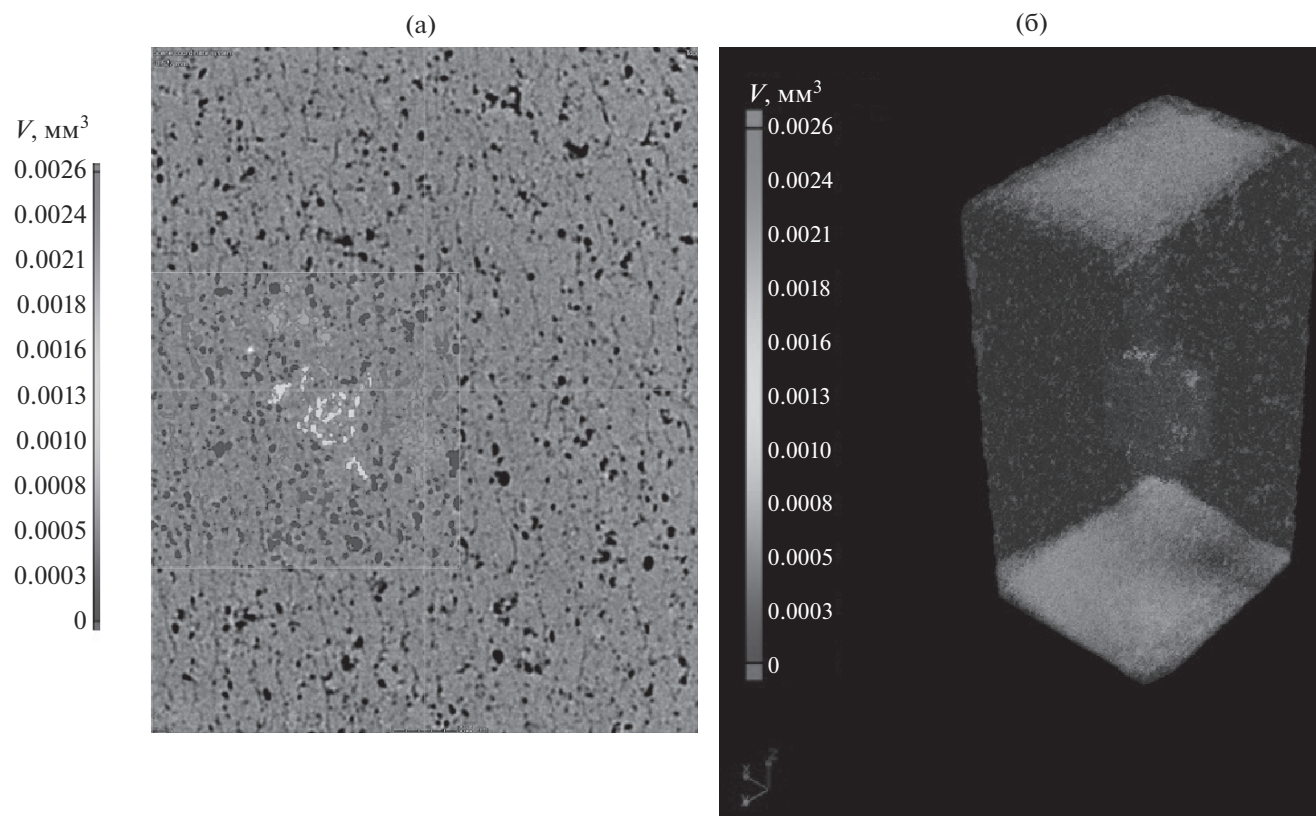


Рис. 3. Рентгеновский томографический снимок образца плазменно-напыленного изделия из чистого оксида алюминия: плоскостное изображение (а) и изображение в формате 3D (б).

тодом рентгеновской компьютерной томографии при помощи установки NANOMEX (Германия) с последующей обработкой полученных данных в программе Volume Graphics VG Studio MAX 3.2. Измерения пористости проводили также на образцах, не подвергавшихся термической обработке, т.е. непосредственно после завершения процесса напыления. На рис. 3 приведен рентгеновский томографический снимок материала плазменно-напыленного изделия. Пористость на этом снимке видна в виде пятен и фрагментов синего, зеленого и красного цветов. Разрешение, достигаемое при измерении пористости на данной установке, составляет менее 1 мкм.

Фазовые составы исходного материала и материала после каждого режима термической обработки определяли методом количественного фазового анализа при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker AXS (Германия) с использованием специальной программы обработки данных TOPAS.

Исследование внешнего вида и конфигурации пор до и после термических обработок плазменно-напыленных изделий проводили методом растровой электронной микроскопии на металлографических шлифах и изломах этих изделий с использованием установки Tescan Vega 3 SBH (Чешская Республика).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения пористости материала изделий до и после термической обработки по режимам 1–4, проводимого методом компьютер-

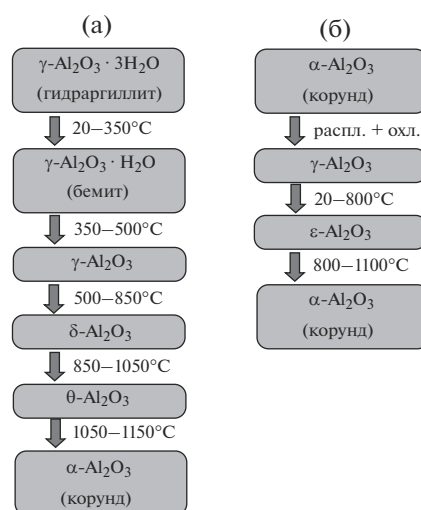


Рис. 4. Последовательность полиморфных превращений водосодержащих модификаций глинозема (а) и прошедших через плазму частиц корунда (б) при их нагреве до 1150°C [11–15].

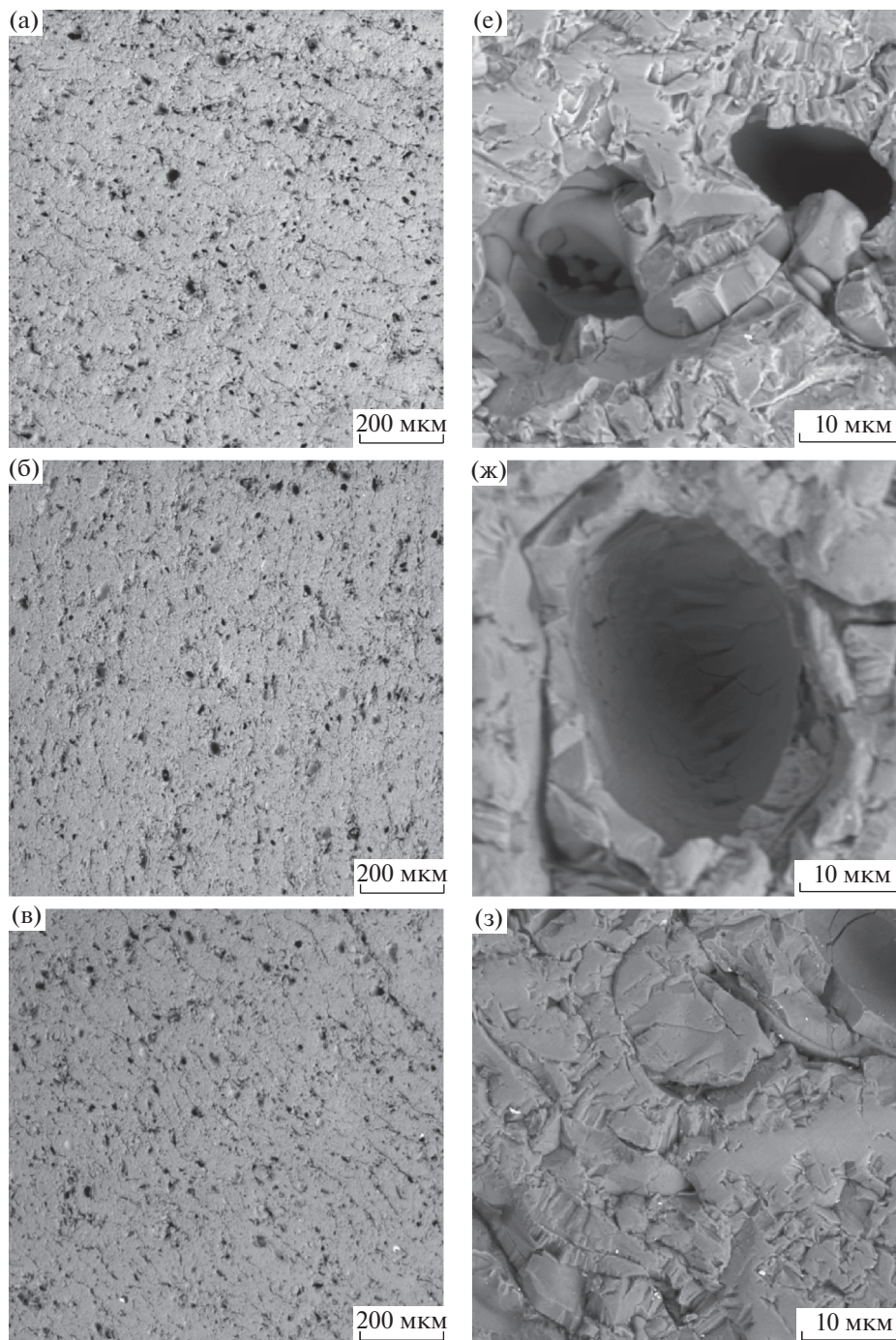


Рис. 5. Изображения пор на шлифах плазменно-напыленных изделий из оксида алюминия: образец без термической обработки (а, е) и образцы после термической обработки при 800 (б, ж), 950 (в, з), 1100 (г, и), 1250°C (д, к).

ной томографии, приведены в табл. 1. Там же представлены данные о фазовом составе материала этих изделий.

Из табл. 1 видно, что максимальную пористость имеют изделия, не подвергавшиеся термической обработке. Термическая обработка не приводит к монотонному снижению пористости материала изделий. Так, в случае термической обработки по ре-

жиму 1 (800°C) пористость снижается с 18.9 до 12.5%. Однако при увеличении температуры термической обработки до 950°C (режим 2) пористость составляет 14.7%. Дальнейшее увеличение температуры термической обработки до 1100°C (режим 3) приводит к снижению пористости до 9.1%, но при термической обработке при 1250°C (режим 4) пористость составляет почти 15% (14.96%).

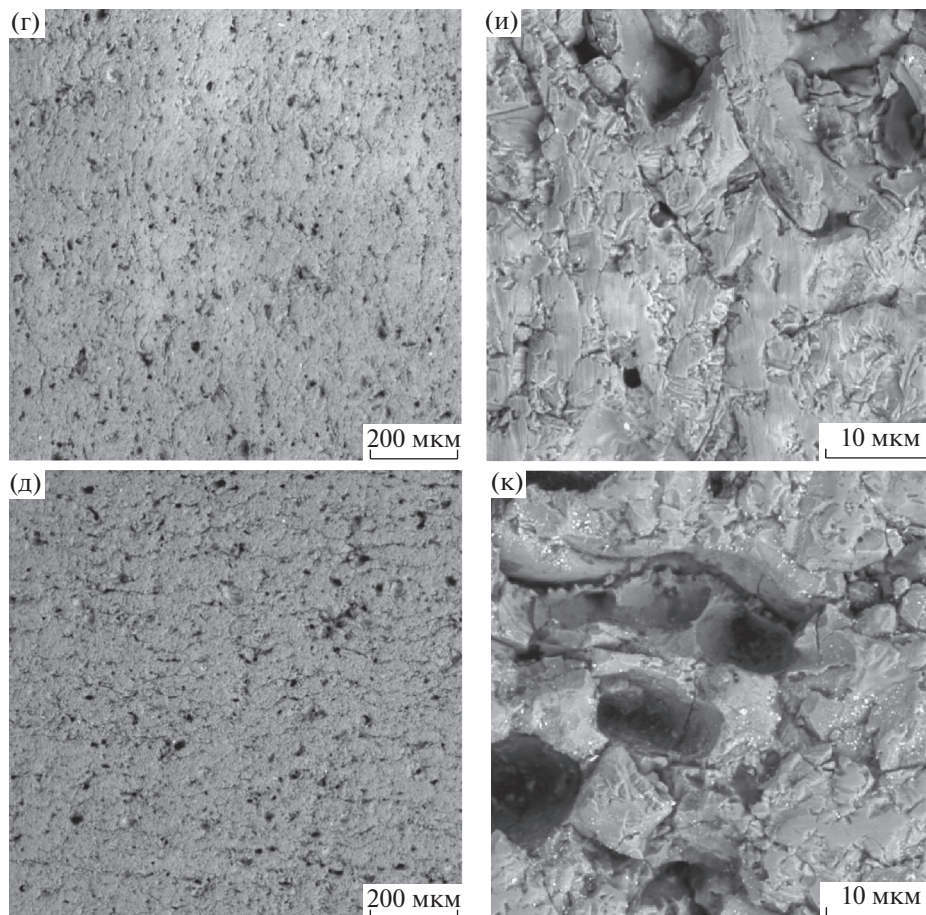


Рис. 5. Окончание.

Такой характер изменения пористости исследуемых плазменно-напыленных образцов при увеличении температуры их термической обработки нельзя объяснить только происходящими процессами спекания. Для этого необходимо рассмотреть изменение фазового состава материала этих образцов при нагреве.

Известно, что природные оксиды алюминия, в большинстве случаев представляющие собой водосодержащие модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (глинозема), при нагревании претерпевают ряд полиморфных превращений, сопровождающихся изменением объема [8–12]. Последовательность этих превращений в виде схемы приведена на рис. 4а. В литературе также имеются сведения об изменении фазового состояния частиц корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) после их прохождения через плазму и последующего быстрого охлаждения на воздухе, а также о последовательности полиморфных превращений при нагреве этого материала на воздухе до высоких температур. Эти данные в виде схемы приведены на рис. 4б.

Известно, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) имеет ГПУ-решетку и обладает плотностью $3.96\text{--}4\text{ г/см}^3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

имеет ГЦК-решетку и плотность 3.6 г/см^3 , а $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет гексагональную решетку и плотность 2.4 г/см^3 [6, 12, 16, 17]. Поэтому фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ должен сопровождаться увеличением объема и соответствующим уменьшением пористости материала изделия, а переходы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и тем более $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наоборот, должны сопровождаться сильным уменьшением объема и увеличением пористости материала изделия.

Из табл. 1 видно, что сразу после окончания процесса плазменного напыления фазовый состав материала изделия представляет собой совокупность α -, γ - и δ -модификаций оксида алюминия, причем основной объем приходится на модификацию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При последующих термообработках изделия по режимам 1–4 содержание модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ непрерывно уменьшается, и после обработки по режиму 3 количество ее становится равным нулю. Содержание же модификации $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, наоборот, непрерывно увеличивается и после обработки по режиму 3 достигает своего максимума (83%). При этом содержание модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ также увеличивается, но очень медленно: в интервале $20\text{--}1100^\circ\text{C}$ увеличение со-

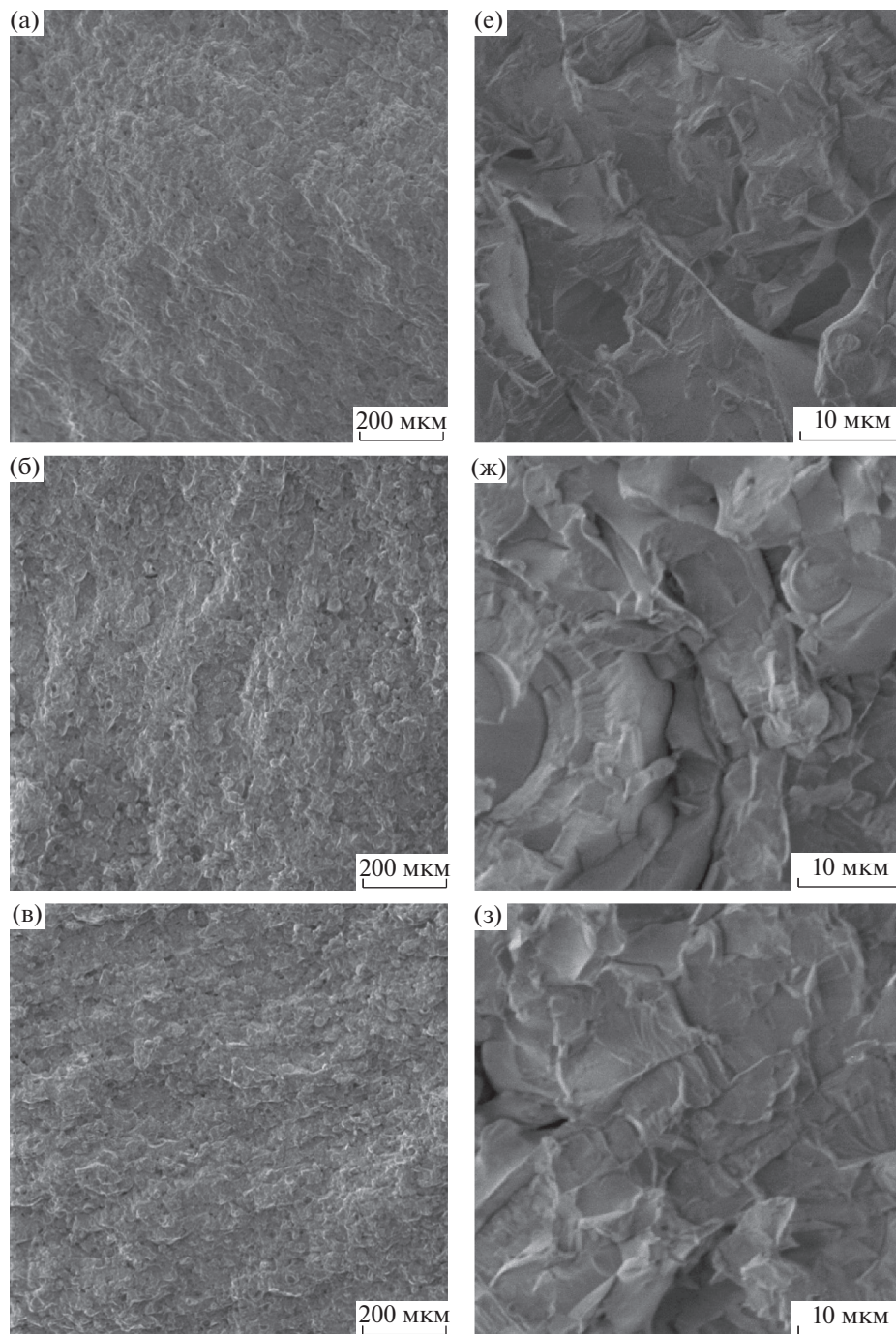


Рис. 6. Изображения пор на изломах плазменно-напыленных изделий из оксида алюминия: образец без термической обработки (а, е) и образцы после термической обработки при 800 (б, ж), 950 (в, з), 1100 (г, и), 1250°C (д, к).

ставляет всего 7.2%. Однако начиная с температуры 1100°C интенсивность нарастания модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ резко возрастает и после обработки по режиму 4 (выдержка 1 ч при 1250°C) модификация $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ полностью переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Полученные в настоящей работе данные о фазовом составе плазменно-напыленных образцов из чистого оксида алюминия отличаются от ре-

зультатов [18]. Это, вероятно, связано с трудностями идентификации образующихся переходных модификаций оксида алюминия. Эти трудности имеют место и в настоящее время [12]. Многочисленные эксперименты, проведенные авторами настоящей работы, показывают, что при газоздушном плазменном напылении чистого оксида алюминия $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ всегда присутствует в структуре

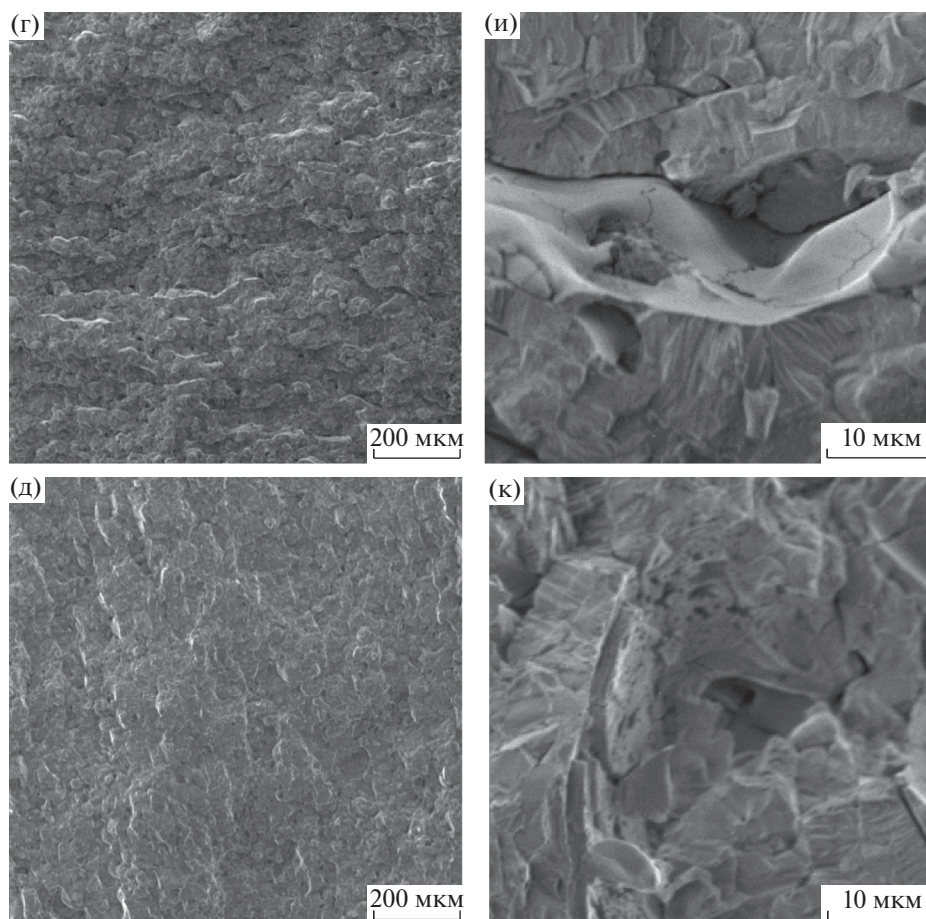


Рис. 6. Окончание.

материала. Наличие $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в нетермообработанных плазменно-напыленных образцах из чистого оксида алюминия помимо настоящей работы было отмечено в работах [12, 15, 19]. Образование этой фазы может быть связано с присутствием в плазмообразующем газе (воздухе) паров воды, а также образующихся в воздушной плазме ионов азота. При наличии паров воды в атмосфере плазменного облака стабилизируется водосодержащая модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (бемит), отличающаяся высокой химической активностью, которая под воздействием ионов азота легко переходит в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В работе [19] указано, что эта переходная модификация может соответствовать $\delta\text{-Al}_{196}\text{O}_{288}\text{N}_4$. Следует отметить, что механизмы полиморфных превращений оксида алюминия до настоящего времени все еще остаются малоизученными. Исследования в этом направлении продолжаются [12, 20].

Присутствие в материале плазменно-напыленного изделия частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, по-видимому, связано с тем, что некоторое количество этих частиц, проходя через плазму, полностью рас-

плавляется, на что не раз указывалось в технической литературе [19, 21].

По данным [12], в плазменно-напыленных образцах из корунда в интервале температур 800–1100°C образуется модификация $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая при 1100°C превращается в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). В настоящей работе α -модификация не обнаружена.

Сопоставляя данные табл. 1 и рис. 4, можно отметить четкую связь между пористостью плазменно-напыленных изделий и полиморфными превращениями, происходящими в материале этих изделий при повышении температуры. Происходящее с различной интенсивностью нарастание (и убывание) различных модификаций Al_2O_3 , сопровождающееся как увеличением (в случае $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), так и уменьшением (в случае $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) объема, по-видимому, и является главной причиной немонотонного характера изменения пористости плазменно-напыленных изделий из чистого оксида алюминия.

На рис. 5 и 6 приведены изображения внешнего вида и конфигурации пор на шлифах и изломах исследуемых образцов, выполненные методом растровой электронной микроскопии. Видно, что

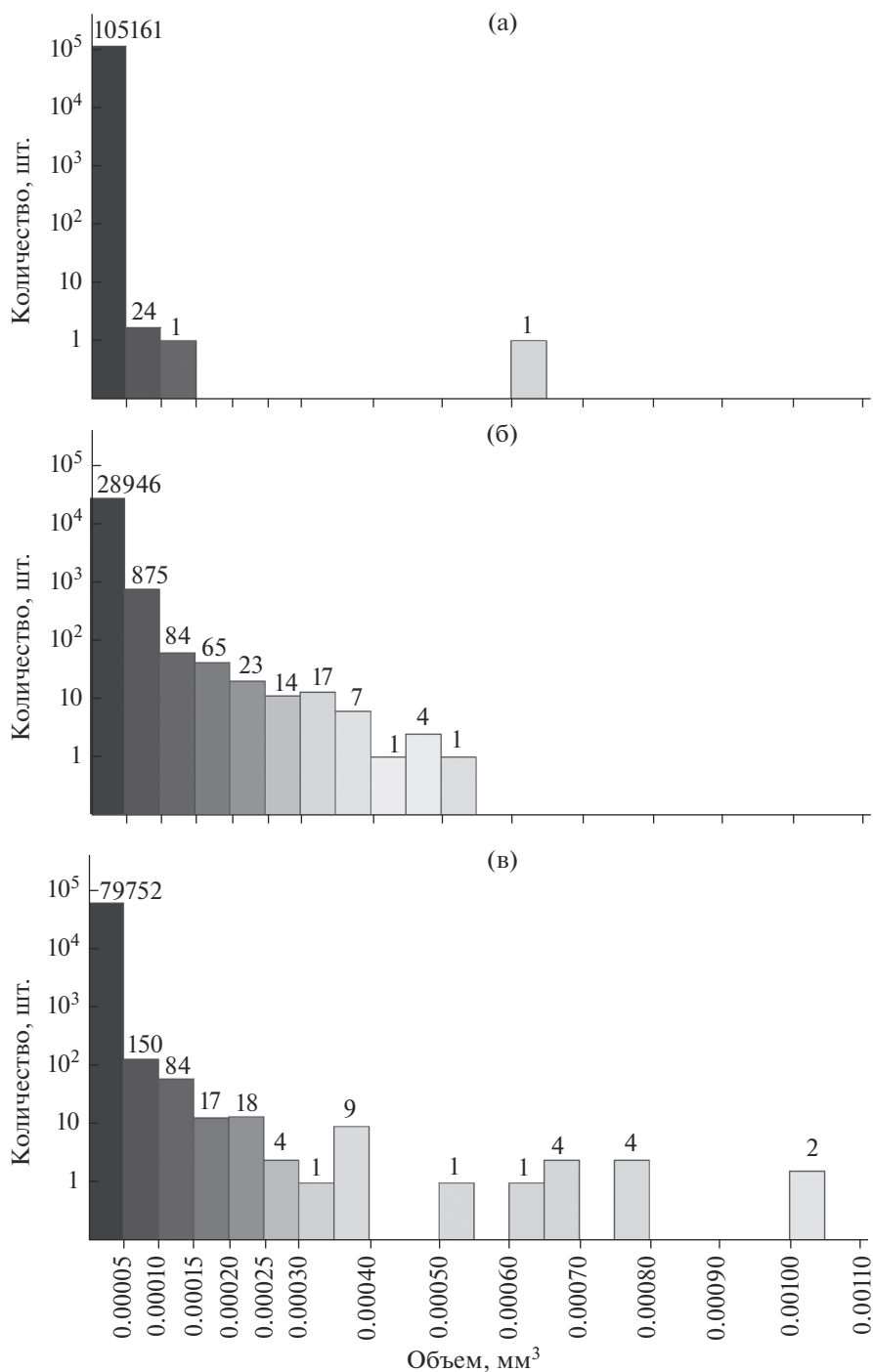


Рис. 7. Распределение пор по объему и количеству в плазменно-напыленных образцах из чистого оксида алюминия до (а) и после термической обработки по режимам 3 (б) и 4 (в).

полиморфные превращения не влияют на внешний вид и конфигурацию пор в материале плазменно-напыленных изделий. Во всех случаях поры представляют собой полости двух видов – это компактные полости в виде углублений неправильной формы и вытянутые полости в виде трещин. Изменения, связанные с протеканием по-

лиморфных превращений, могут касаться объема пор и их количества.

На рис. 7 приведены гистограммы распределения пор по объему и количеству в плазменно-напыленных образцах из чистого оксида алюминия, не подвергавшихся какой-либо термической обработке, а также в образцах, прошедших термиче-

скую обработку по режиму 3 (выдержка 1 ч при 1100°C) и 4 (выдержка 1 ч при 1250°C). Видно, что после термической обработки по режиму 3 количество пор малого объема (до 0.00005 мм³) уменьшилось почти в 4 раза по сравнению с образцом, не подвергавшимся термической обработке. В то же время количество пор объемом от 0.00005 до 0.0004 мм³ при этом увеличилось более чем в 40 раз. Однако после проведения термической обработки по режиму 4 количество мелких пор объемом до 0.00005 мм³ вновь резко увеличилось (почти в 3 раза), а количество пор размером более 0.00005 мм³ уменьшилось. Такое резкое увеличение количества мелких пор при изменении температуры от 1100 до 1250°C в изделиях из чистого оксида алюминия, по-видимому, может быть связано только с протеканием полиморфного превращения оксида алюминия $\delta \rightarrow \alpha$, происходящего именно в этом интервале температур и сопровождающегося значительным уменьшением объема.

Одновременно с полиморфными превращениями при нагреве плазменно-напыленных изделий из чистого оксида алюминия происходит процесс спекания, сопровождающийся уменьшением объема. По данным [12], при переходе $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ это уменьшение объема составляет 14–18%. Для образцов, изготовленных методом шликерного литья, уменьшение объема составляло 14.3% [23]. Изменения объема, вызванные процессами спекания и фазовыми (полиморфными) превращениями в материале изделия, протекают одновременно и накладываются друг на друга.

Таким образом, при нагреве плазменно-напыленного изделия из чистого оксида алюминия происходят сложный процесс изменения объема материала и, как следствие, немонотонное изменение его пористости.

Исследования показали, что закономерности изменения пористости в плазменно-напыленных изделиях из чистого оксида алюминия при их термической обработке устойчиво повторяются. Это дает возможность регулировать пористость таких изделий при помощи термической обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плазменно-напыленные изделия из чистого оксида алюминия являются пористыми. Значения пористости изменяются при их термической обработке. Характер изменения пористости является немонотонным и связан с протеканием полиморфных превращений оксида алюминия при повышении температуры, а также с процессом спекания материала изделия. Закономерности изменения пористости в плазменно-напыленных изделиях из чистого оксида алюминия при термической обработке устойчиво повторяются, что позволяет ее регулировать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикунов М.В., Беляев И.В., Сидоров Е.В. Кристаллизация сплавов и направленное затвердевание отливок. Владимир: ВлГУ, 2002. 214 с.
2. Stepnov A., Kutepov A., Belyaev I., Kolchugina N. Phase Composition and Service Properties of Refractory Ceramic Mold for Single Crystal Growing // Proc. Conf. METAL 2012 (Brno, Czech Republic, Mae 23–25, 2012), CD: ISBN N 978-80-87294-29-1, Tanger Ltd., 2012. P. 1–4.
3. Belyaev I.V., Stepnov A.A., Kireev A.V., Pavlov A.A. Refractory Ceramic Products from Pure Oxides with Getter Coatings // Refract. Ind. Ceram. March 2018. V. 58. Issue 6. P. 615–617.
4. Rice R.W. The Porosity Dependence of Physical Properties of Materials: A Summary Review // Key Eng. Mater. 1995. V. 115. P. 1–20.
5. Kown S.H., Jan Y.K., Hong S.H., Lee J.S., Kim A.E. Calcium Phosphate Bioceramics with Various Porosities and Dissolution Rates // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 12. P. 3129–3131.
6. Матрёнин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика. Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.
7. Фролов В.Я., Клубник В.С., Петров Г.К., Юшин Б.А. Техника и технологии нанесения покрытий. С.-Пб: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. 387 с.
8. Zhou R.S., Snyder R.J. Structures and Transformation Mechanisms of the Eta-Gamma and Theta Transitions Aluminas by X-ray Rietveld Refinement // Acta Crystallogr., Sect. B. 1991. V. 47. P. 617–630.
9. Wang Y., Brandari S., Mitra A., Parkin S., Moore Y., Atwood A. Ambient-Condition nano-Alumina Formation Through Molecular Control // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. B. 631. S. 2937–2941.
10. Aguilar-Santillan J., Balmori-Ramirez H., Bradt R.C. Sol-Gel Formation and Kinetic Analysis of the in-situ/Seif-Seedling Transformation of Bayerite [Al(OH)₃] to Alpha-Alumina // J. Ceram. Proc. Res. 2004. V. 5. № 3. P. 196–202.
11. Bagwell R.B., Messing G.L. Effect of Seeding and Water Vapor on the nucleation and Growth of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 4. P. 825–832.
12. Косенко Н.Ф. Полиморфизм оксида алюминия // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 3–16.
13. Yang Yuanzheng, Zhu Youlan, Liu Zhengyi, Chuang Yuzhi. Laser Remelting of Plasma Sprayed Al₂O₃ Ceramic Coatings and Subsequent wear Resistance // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 291. P. 168–172.
14. Xiaodong Wu, Duan Weng, Luahua Xu, Hengde Li. Structure and Performance of γ -alumina Washcoat Deposited by Plasma Spraying // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 145. P. 226–232.
15. Sivakumar G., Rajiv O. Dusane, Shrikant V. Joshi. A Novel Approach to Process Phase Pure α -Al₂O₃ Coatings by Solution Precursor Plasma Spraying // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 2823–2829.
16. Керамика высокоогнеупорных окислов / Под ред. Полубояринова Д.Н. и Попильского Р.Я. М.: Металлургия, 1977. 304 с.

17. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
18. Кудинов В.В., Иванов В.Н. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. М.: Машиностроение, 1981. 192 с.
19. Балдаев Л.Х., Хамицев Б.Г., Прокофьев М.В., Болдаев С.Л., Ахметгареева А.М., Исмаилова Р.Р. Особенности полиморфных превращений детонационных покрытий из оксида алюминия // Упрочнение: технологии и покрытия. 2015. № 4(124). С. 25–33.
20. Libor Kovaric, Mark Bowden, Arda Genc, Janos Szanyi, Charles H.F. Peden, Ja Hun Kwak. Structure of θ -Alumina: Toward the Atomic Level Understanding of Transition Alumina Phases // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. P. 18051–18058.
21. Shun Hao, Chang-Jui Li, Guan-Jun Yang. Influence of Deposition Temperature on the Microstructures and Properties of Plasma-Sprayed Al_2O_3 Coatings // J. Therm. Spray Technol. 2011. V. 20. № 1–2. P. 160–169.
22. Bolelli G., Rabch J., Connillo V., Killinger A., Lusvarghi L., Gadow R. Microstructural and Tribological Investigation of High-Velocity Suspension Flam Sprayed (HVSFS) Al_2O_3 Coatings // J. Therm. Spray Technol. 2009. V. 18. № 1. P. 35–49.
23. Новая керамика / Под ред. Будникова П.П. М.: Стройиздат, 1969. 309 с.