НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 2, с. 225–230

УДК 669.15:621.318.1

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА РАЗМЕРЫ И КОЛИЧЕСТВО ПОР В ПЛАЗМЕННО-НАПЫЛЕННЫХ ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. И. В. Беляев[1], А. А. Павлов[2], В. Е. Баженов[3], А. А. Степнов[4], А. В. Киреев[1, *]

[1]*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, 600000 Россия*

[2]*ООО "Технологии плазменного напыления", ул. Куйбышева, 26, Владимир, 600026 Россия*

[3]*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия*

[4]*ООО "Центр плазменного напыления", ул. Куйбышева, 26, Владимир, 600026 Россия*

**e-mail: ariant-tp@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.
После доработки 28.09.2020 г.
Принята к публикации 07.10.2020 г.

Исследованы зависимости размеров и количества пор в плазменно-напыленных изделиях из оксида алюминия от термической обработки по различным режимам. Исследования проводили на образцах размером 100 × 100 × 2 мм с использованием методов рентгеновской компьютерной томографии, количественного фазового анализа и растровой электронной микроскопии. Установлено, что количество и размеры пор при увеличении температуры термической обработки изменяются немонотонно, что связано с полиморфными превращениями оксида алюминия, происходящими при нагреве, сопровождающимися изменением усредненной плотности и связанным с этим изменением объема материала изделия. Экстремумы на зависимостях количества как мелких, так и крупных пор от температуры наблюдаются при ~1100°C. При этой температуре количество мелких пор сильно уменьшается, а количество крупных пор, наоборот, увеличивается. При дальнейшем повышении температуры до 1300°C происходит обратный процесс: количество мелких пор сильно увеличивается, а количество крупных пор столь же сильно уменьшается. Последнее связано с превращением δ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3, происходящим с высокой интенсивностью и сопровождающимся сильным возрастанием плотности материала плазменно-напыленного изделия и его охрупчиванием.

Ключевые слова: оксид алюминия, плазменное напыление, пористость, термическая обработка, полиморфные превращения, усредненная плотность, изменение объема

DOI: 10.31857/S0002337X21020032

ВВЕДЕНИЕ

Изделия, изготовленные из оксида алюминия методом плазменного напыления, являются пористыми [1–3]. Их термическая обработка приводит к изменению общей пористости. Ранее было установлено, что при увеличении температуры термической обработки общая пористость материала плазменно-напыленных изделий из оксида алюминия изменяется немонотонно [4, 5]. Однако не выяснено, имеет ли место изменение размеров пор и их количества при повышении температуры термической обработки этих изделий. В работе [6] приведены данные об изменении размеров пор в плазменно-напыленных изделиях из некоторых оксидных материалов. Показано, что при повышении температуры термической обработки изделий из этих материалов происходит укрупнение пор. О том, имеет ли подобное явление общий характер для всех материалов плазменно-напыленных изделий, достоверные сведения отсутствуют.

Целью настоящей работы является изучение влияния термической обработки на размеры и количество пор в плазменно-напыленных изделиях из оксида алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах размером 100 × 100 × 2 мм, изготовленных из чистого оксида алюминия методом плазменного напыления. В качестве материала для напыления использовали электрокорунд белый в виде порошка со средним размером частиц 32 мкм.

Плазменное напыление проводили при помощи автоматизированной установки УПН-350 (Россия), оснащенной плазмотроном водяного охла-

ждения с поперечно обдуваемой дугой и вращающимся анодом. Подачу порошкового материала осуществляли в прикатодную зону плазмотрона при помощи тарельчатого питателя-дозатора. Плазмообразующим газом являлся сжатый воздух [2, 4, 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.

Полученные образцы подвергали термической обработке в открытой камерной печи сопротивления марки LH 30/13 фирмы Nabertherm (Германия). Температура термической обработки составляла 800°С (режим 1), 950°С (режим 2), 1100°С (режим 3) и 1300°С (режим 4). Выдержка при заданной температуре во всех случаях составляла 1 ч.

После завершения процесса термической обработки по каждому из режимов оценивали количество и размеры пор (их объемы), а также общую пористость материала образца. Измерения проводили методом рентгеновской компьютерной томографии при помощи установки Nanomex (Германия) с последующей обработкой полученных данных в программе Volume Graphics VG Studio MAX 3.2. Такие же измерения проводили на образцах, не подвергавшихся термической обработке.

Порами в данном методе исследования считаются любые дефекты, образующие полость определенного объема. К ним относятся полости, образованные вследствие: неплотного прилегания друг к другу недорасплавленных в плазме частиц, захвата газов, протекания усадочных процессов, вследствие образования трещин и расслоений материала изделия. В связи с этим поры характеризуются не геометрическими размерами, а объемами их полостей.

Принцип определения объема и количества пор методом рентгеновской компьютерной томографии заключается в определении управляющей программой дефектов на контрасте серого цвета и в выстраивании матрицы из вокселов – элементарных объемов в виде кубов с разрешением по грани куба 1 мкм. Объем каждого дефекта определяется как сумма вокселов, вмещающихся в объем данного дефекта. Диапазон сканирования задается размерами исследуемого образца. Результаты в виде количества и объема дефектов представляются в графическом и табличном видах. Эти результаты относятся ко всему объему исследуемого образца. Общая пористость образца определяется суммированием объемов всех дефектов. Погрешность определения объема дефектов данным методом составляет 1.5–3%.

Фазовый состав материала до и после термической обработки определяли методом количественного фазового анализа при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker AXS (Германия) с использованием специальной программы обработки данных TOPAS.

Металлографические исследования проводили методом растровой электронной микроскопии с использованием установки Tescan Vega 3 SBV (Чешская Республика).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные методом компьютерной томографии данные о количестве и размерах (объемах) пор в исследуемых образцах в виде гистограмм приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, увеличение температуры термической обработки приводит к изменению и размеров (объемов) пор, и их количества. Изменения эти являются немонотонными. При повышении температуры термической обработки соотношение между количеством мелких и крупных пор изменяется сначала в сторону сильного снижения количества мелких пор, а затем, наоборот, в сторону столь же сильного увеличения их количества. Для большей наглядности динамика изменения количества пор различных размеров (объемов) при увеличении температуры термической обработки представлена в виде графиков на рис. 2.

Как видно из рис. 2, зависимость количества как мелких, так и крупных пор от температуры термической обработки имеет ярко выраженный экстремальный характер. Причем для мелких пор объемом (2–8) $\times$ 10^{-6} мм^3 эта зависимость имеет вид кривой с минимумом при температуре 1100°С, а для пор объемом 1 $\times$ 10^{-5} мм^3 и более – с максимумом при этой же температуре.

При увеличении температуры термической обработки от комнатной до 800°С наблюдается общее уменьшение количества пор всех размеров (объемов). Однако интенсивность снижения количества мелких пор при этом значительно выше, чем крупных. Так, количество пор объемом 2 $\times$ $\times$ 10^{-6} мм^3 уменьшается более чем в 100 раз (с 100000 до 670 штук), объемом (6–8) $\times$ 10^{-6} мм^3 – примерно в 3 раза, а объемом (2–4) $\times$ 10^{-5} мм^3 – всего лишь в 1.5–2 раза.

Увеличение температуры термической обработки до 950°С сопровождается незначительным увеличением количества пор всех (как малых, так и больших) размеров (объемов). Но после проведения термической обработки при температуре 1100°С мелкие поры объемом (2–8) $\times$ 10^{-6} мм^3 исчезают вообще, а количество пор, объемы которых превышают 1 $\times$ 10^{-5} мм^3, наоборот, резко воз-

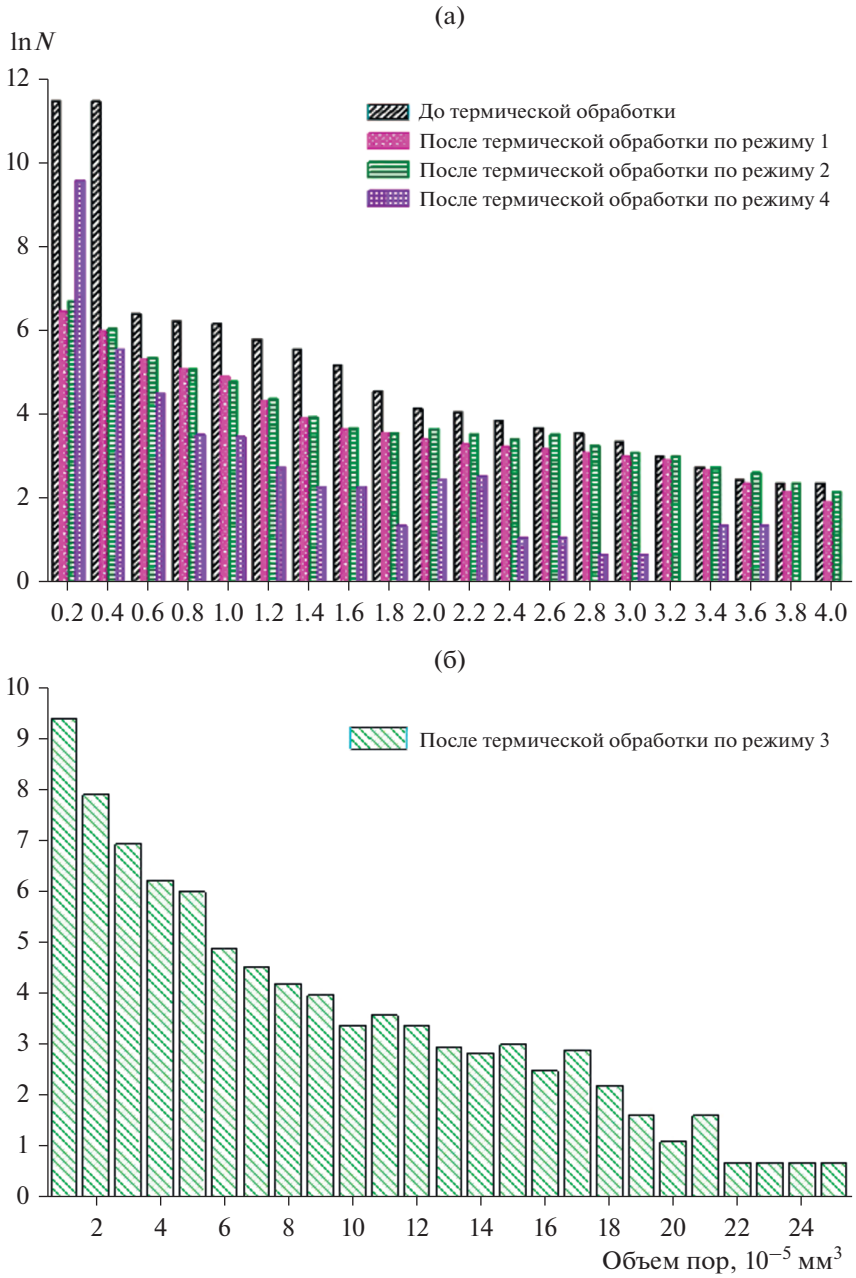

Рис. 1. Данные о количестве (N) и размерах пор в плазменно-напыленных образцах из оксида алюминия до (а) и после (б) термической обработки.

растает (в 50–100 раз). Кроме того, в небольшом количестве появляются еще более крупные поры, объем которых превышает 1×10^{-4} мм^3 (см. рис. 1б). Однако после проведения термической обработки при температуре 1300°С мелкие поры объемом 2×10^{-6} мм^3 вновь появляются в большом количестве (1500 штук), а количество пор объемом (2–4) $\times$ $\times 10^{-5}$ мм^3 резко снижается (в 200–500 раз).

Для объяснения причин изменения количества пор и их размеров при повышении температуры термической обработки плазменно-напыленных изделий использовали данные об изменении фазового состава и общей пористости материала этих изделий. Эти данные были получены методами количественного рентгенофазового анализа и компьютерной томографии и представлены в виде графиков на рис. 3 [4].

Из рис. 2 и 3 видно, что экстремумы на температурных зависимостях фазового состава, общей пористости и количества пор определенных размеров (объемов) совпадают.

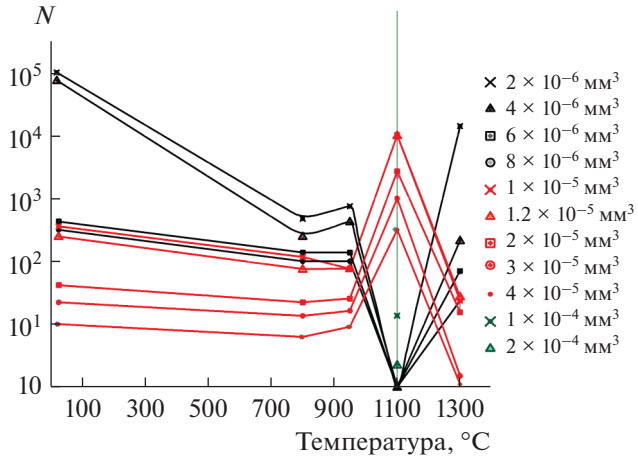

Рис. 2. Изменение количества пор (*N*) различных размеров (объемов) при увеличении температуры термической обработки.

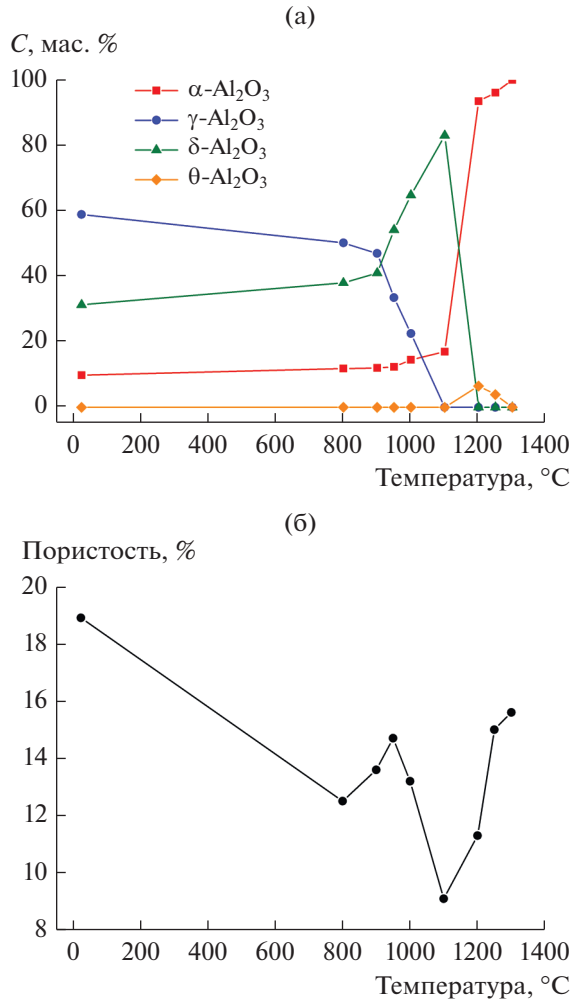

Рис. 3. Изменения фазового состава (а) и пористости (б) плазменно-напыленных изделий из оксида алюминия при их термической обработке по режимам 1–4 [4].

Уменьшение количества пор всех размеров при увеличении температуры термической обработки до 800°C сопровождается общим снижением пористости с 18.9 до 12.5% (т.е. на 33.86%) и изменением фазового состава материала. Количество γ-Al_2O_3 уменьшается с 58.9 до 50.2%, а количества δ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3, наоборот, увеличиваются с 31.3 до 38% (δ-Al_2O_3) и с 9.8 до 11.8% (α-Al_2O_3). Следует отметить, что α-, γ- и δ-модификации Al_2O_3 имеют различную плотность. Так, α-Al_2O_3 имеет плотность 4 г/см^3, γ-Al_2O_3 – 3.6 г/см^3, а δ-Al_2O_3 – 2.4 г/см^3 [4, 8–10]. Поэтому любые изменения фазового состава сопровождаются изменением плотности материала, а следовательно, изменением его объема. Здесь следует говорить об усредненной плотности материала. Усредненную плотность материала в исходном состоянии и при его нагреве до температур 800, 950, 1100 и 1300°C определяли по правилу аддитивности с использованием данных о фазовом составе материала плазменно-напыленного изделия при данной температуре (рис. 3), а также данных о плотности α-, γ- и δ-модификаций Al_2O_3. Результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при увеличении температуры термической обработки вплоть до 1100°C, когда содержание γ-Al_2O_3 непрерывно уменьшается, а δ-Al_2O_3 непрерывно нарастает, значения усредненной плотности материала последовательно уменьшаются. При 1100°C, когда γ-Al_2O_3 полностью переходит в δ-Al_2O_3, величина $\rho_{ср}$ принимает минимальное значение, равное 2.67 г/см^3. После термической обработки при 1300°C, когда все промежуточные фазовые модификации оксида алюминия переходят в α-Al_2O_3, $\rho_{ср}$ вновь резко возрастает и становится равным значению плотности α-модификации Al_2O_3, т.е. 4.0 (3.99) г/см^3.

Таблица 1. Расчетные значения усредненной плотности материала плазменно-напыленного изделия из оксида алюминия до и после термических обработок по режимам 1–4

Режим	Без термической обработки	Режим 1 (800°C)	Режим 2 (950°C)	Режим 3 (1100°C)	Режим 4 (1300°C)
$\rho_{ср}$, г/см^3	3.26	3.19	3	2.67	4.0 (3.99)

Примечание. Продолжительность всех термообработок 1 ч.

Вышеописанные изменения плотности будут неизбежно приводить к соответствующим изменениям объема материала плазменно-напыленного изделия. Объем материала при увеличении температуры вплоть до 1100°C будет непрерывно увеличиваться, а в интервале температур 1100–1300°C – резко уменьшаться.

Сопоставляя данные табл. 1 и вышеприведенные рассуждения об изменении объема материала при нагреве с данными об изменении пористости (рис. 3) можно легко увидеть, что характер изменения пористости при нагреве соответствует характеру изменения $\rho_{ср}$. В интервале от комнатной температуры до 1100°C, когда усредненная плотность материала непрерывно уменьшается (а объем материала, соответственно, увеличивается), пористость также уменьшается. В интервале температур 1100–1300°C, когда плотность материала резко возрастает (а объем материала, соответственно, резко уменьшается), пористость также резко увеличивается.

Как видно из рис. 1 и 2, уменьшение пористости в интервале от комнатной температуры до 800°C происходит в основном за счет уменьшения количества мелких пор, хотя количество крупных пор также уменьшается. Главной причиной уменьшения количества пор (как малых, так и больших) на этом температурном участке, по-видимому, является увеличение объема материала, происходящее вследствие снижения значения его усредненной плотности.

Поскольку изменения содержаний γ- и δ-модификаций Al_2O_3 происходят с большей интенсивностью по сравнению с α-Al_2O_3, объем материала плазменно-напыленного изделия, по-видимому, будет увеличиваться. Пористость при этом закономерно снижается.

Общее уменьшение количества пор всех размеров при увеличении температуры термической обработки до 800°C можно объяснить также удалением из материала изделия кристаллизационной влаги. Кристаллизационная влага всегда присутствует в материалах этих изделий, если плазмообразующим газом является воздух, а процесс плазменного напыления проводят с использованием водяного охлаждения оправки. Объем, занимаемый частицами влаги в материале плазменно-напыленного изделия, идентифицируется рентгеновским компьютерным томографом как пора. При нагреве изделия влага испаряется. При этом в материале изделия развивается довольно высокое давление, создаваемое расширяющимся паром. Это приводит к микродеформациям материала, к микроперемещениям, в результате чего объемы, ранее занимаемые частицами влаги, идентифицируемые как поры, исчезают или уменьшаются в размерах. Известно, что процесс дегидратации переходных форм оксида алюминия продолжается вплоть до высоких температур [8–13].

Процессы, связанные с обезвоживанием и с полиморфными превращениями материала при нагреве образца, происходят одновременно. В связи с этим количественно оценить изменение объема, вызванное исключительно процессом обезвоживания материала образца, по-видимому, не представляется возможным.

В интервале температур 950–1100°C в материале плазменно-напыленного изделия происходит процесс интенсивного уменьшения содержания γ-Al_2O_3 с 33.9% до нуля, а содержание δ-Al_2O_3, наоборот, интенсивно возрастает с 54 до 83% и достигает своего максимума. Содержание α-Al_2O_3 увеличивается с 12.1 до 17%. При этом $\rho_{ср}$ снижается с 3.0 до 2.67 г/см^3. Из рис. 2 видно, что количество мелких пор объемом (2–8) × 10^{-6} мм^3 в этом температурном интервале уменьшается до нуля, а количество более крупных пор объемом более 1 × 10^{-5} мм^3, наоборот, резко увеличивается. Главной причиной этого, по-видимому, является интенсивное увеличение объема материала вследствие сильного снижения $\rho_{ср}$. Возможность укрупнения пор свидетельствует о сохранении пластичности материала и способности к перемещению без нарушения сплошности (т.е. к пластической деформации). Общая пористость при этом уменьшается (см. рис. 3).

В интервале температур 1100–1300°C в материале плазменно-напыленного изделия происходит полиморфное превращение δ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3. В результате этого превращения модификация δ-Al_2O_3 полностью исчезает. Переход δ-Al_2O_3 → α-Al_2O_3 происходит с высокой интенсивностью и сопровождается резким возрастанием $\rho_{ср}$ материала с 2.67 до 4.0 г/см^3. В материале появляется большое количество мелких пор объемом (2–4) × 10^{-6} мм^3, а количество сравнительно крупных пор объемом более 1 × 10^{-5} мм^3, наоборот, резко уменьшается. Общая пористость материала при этом возрастает (см. рис. 3). Резкое увеличение мелких пор, по-видимому, связано с сильным уменьшением объема материала вследствие возрастания его плотности. Вновь появившиеся поры имеют вид мелких трещин, что свидетельствует об утрате пластичности материала и возрастании его хрупкости [2, 8, 9, 14, 15]. Из результатов компьютерной томографии следует, что при нагреве образца в интервале 1100–1300°C количество вновь появившихся портрещин объемом 2 × 10^{-6} мм^3 составляет 15000 штук, объемом 4 × 10^{-6} мм^3 – 270 штук, объемом 6 × × 10^{-6} мм^3 – 93 штуки, объемом 8 × 10^{-6} мм^3 – 35 штук.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Количество и размеры пор в материале плазменно-напыленных изделий из оксида алюминия при увеличении температуры изменяются. Изменения эти носят немонотонный характер и связаны с полиморфными превращениями оксида алюминия, происходящими при нагреве, сопровождающимися изменением усредненной плотности материала изделия и связанным с этим изменением объема материала изделия.

Такие изменения количества и размеров пор характерны именно для плазменно-напыленных изделий из оксида алюминия, материал которых сразу после завершения процесса напыления представляет собой набор фазовых модификаций Al_2O_3, которые при нагреве претерпевают полиморфные превращения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в рамках федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” по научному проекту № ФЦПИР1185/19 (Соглашение № 075-15-2019-1838).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кудинов В.В., Иванов В.Н.* Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. М.: Машиностроение, 1981. 192 с.
2. *Матрёнин С.В., Слосман А.И.* Техническая керамика. Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.
3. *Rice R.W.* The Porosity Dependence of Physical Properties of Materials: A Summary Revieu // Key Eng. Mater. 1995. V. 115. P. 1–20.
4. *Belyaev I., Stepnov A., Bazhenov V., Pavlov A., Kireev A.* Influence of Polymorphic Transformations on the Porosity of Plasma-Sprayed Products from Pure Aluminum Oxide // (METAL-2019 28-th Int. Conf. on Metallurgy and Materials. Brno. 2019. Conf. Proc. Ostrava: TANGER, 2019. P. 968–972.
5. *Stepnov A.A., Belyaev I.V., Bazhenov V.E., Pavlov A.A., Kireev A.V.* Control over the Porosity of Plasma Sprayed Aluminum Oxide Parts by Heat Treatment // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 12. P. 1214–1222. ISSN 0020-1685.
6. *Кудинов В.В., Бобров Г.В.* Нанесение покрытий напылением. Теория, технология, материалы. Учебник для вузов. М.: Машиностроение, 1992. 432 с.
7. *Фролов В.Я., Клубникин В.С., Петров Г.К., Юшин Б.А.* Техника и технологии нанесения покрытий. С-Пб: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. 387 с.
8. Керамика высокоогнеупорных окислов. / Под ред. Полубояринова Д.Н. и Попильского Р.Я. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
9. Физико-химические свойства окислов. / Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
10. *Косенко Н.Ф.* Полиморфизм оксида алюминия // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 3–16.
11. *Aguilar-Santillan J., Balmori-Ramirez H., Bradt R.C.* Sol-Gel Formation and Kinetic Analysis of the in-situ/Sejf-Seeding Transformation of Bayerite [$Al(OH)_3$] to Alpha-Alumina // J. Ceram. Proc. Res. 2004. V. 5. № 3. P. 196–202.
12. *Bagwell R.B., Messing G.L.* Effect of Seeding and Water Vapor on the nucleationand Growth of α-Al_2O_3 from γ-Al_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 4. P. 825–832.
13. *Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьёва Г.П., Крейсберг В.А.* Кинетика и механизм формирования структуры легированного корунда в водном флюиде // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т. 3. № 4. С. 11–34.
14. *Кащеев И.Д.* Свойства и применение огнеупоров. Справочное издание. М.: Теплотехник, 2004. 352 с.
15. *Shun Hao, Chang-Jun Li, Guan-Jun Yang.* Influence of Deposition Temperature on the Microstructures and Properties of Plasma-Sprayed Al_2O_3 Coatings // J. Therm. Spray Technol. V. 20. № 1–2. 2011. P. 160–169.