УДК 669.10

# НАНЕСЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ С ПОМОЩЬЮ ГИБРИДНОГО КОАКСИАЛЬНОГО МАГНИТОПЛАЗМЕННОГО УСКОРИТЕЛЯ

А.С. Сайгаш, Д.Ю. Герасимов, А.А. Сивков

Томский политехнический университет E-mail: SivkovAA@mail2000.ru

Показаны возможности способа нанесения различных металлических и композиционных функциональных покрытий на металлические поверхности с помощью гибридного коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Приведены результаты экспериментальных исследований и свойств получаемых покрытий.

Одним из способов решения ряда практических задач улучшения свойств металлических поверхностей, подвергающихся механическим, термическим, химическим, и другим внешним воздействиям является нанесение на них соответствующих функциональных покрытий. Покрытия, нанесенные традиционными способами [1], могут отделяться от поверхности в критических условиях внешнего воздействия. Повысить стойкость покрытия можно путем создания таких условий их нанесения, при которых будет образовываться граничный слой взаимного перемешивания материалов покрытия и обрабатываемой поверхности. Это достигается использованием высокоэнтальпийных потоков вещества, создаваемых импульсными ускорителями. В отличие от детонационных [2] и электротермических [3] ускорителей, существенными преимуществами обладает гибридный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ). Такая система, характеризующаяся одновременным использованием кондукционной и индукционной электродинамики и электротермохимического механизма для преобразования электромагнитной энергии в кинетическую энергию плазменной струи, обеспечивает более высокие динамические параметры плазменного течения. Ее отличием и преимуществом является то, что рабочий материал нарабатывается электроэрозионным путем с поверхности ускорительного канала в количестве до нескольких десятков граммов с более высокой эффективностью, чем в других эрозионных ускорителях. Система позволяет работать с любыми металлами, смесями металлов, сплавами, а также реализовать динамический синтез сверхтвердых материалов (оксидов, нитридов, карбидов, боридов) в процессе кратковременного рабочего цикла и наносить композиционные покрытия на их основе [4, 5].

Устройство и принцип действия КМПУ показаны на рис. 1. Электропитание ускорителя осуществляется от емкостного накопителя энергии, конденсаторной батареи  $C=1,0...50\cdot10^{-3}$  Ф при  $U_{3ap}$  до 5,0 кВ. Типичные осциллограммы напряжения U(t)и импульса рабочего тока i(t) на ускорителе показаны на рис. 2. Рабочий материал для нанесения по-



крытия меняется за счет изменения материала электрода-ствола – 2 (рис. 1). Необходимый для динамического синтеза материал (углерод, бор и др.) закладываются в канал формирования плазменной структуры (КФПС) у вершины центрального электрода. Требуемые характеристики покрытий обеспечиваются динамическими параметрами плазменной струи, плотностью и количеством ее материала, условиями плазмохимического синтеза и условиями воздействия на поверхность мишениподложки, которые задаются путем подбора параметров импульса тока, геометрии УК, положения мишени-подложки относительно среза ствола КМПУ и внешних условий.



Рис. 2. Типичные осциллограммы напряжения на электродах U(t) и рабочего тока i(t) ГКМПУ. t<sub>1</sub> – момент электровзрыва проводников и начала работы ускорителя; t<sub>2</sub> – момент выхода плазмы из ствола ускорителя

Ниже приведены результаты поисковых экспериментальных исследований, демонстрирующие некоторые возможности рассматриваемой технологии.

#### Нанесение медного покрытия

Нанесение медного покрытия проводилось с использование медных электродов – 1, 2 и электровзрывающихся проводников – 4 (рис. 1) в атмосферных условиях при  $C=48\cdot10^{-3}$  Ф,  $U_{sap.}=3,0...3,5$  кВ, диаметре и длине ускорительного канала соответственно  $d_{yk.}=15...20$  мм,  $l_{yk.}=250$  мм и расстоянии от среза ствола до мишени a=100...400 мм. На рис. 3 приведены микрофотографии шлифов вертикального среза образцов с медным покрытием из стали Ст.3 и нержавеющей стали. Их отличие заключается в том, что на образце из нержавеющей стали (рис. 3,  $\delta$ ) явно выраженная граница раздела отсутствует, а имеется слой взаимного перемешивания материала покрытия и подложки с плавно меняющимся составом, толщиной порядка 100 мкм.

Это подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Образование слоя обусловлено, по-видимому, более низкой теплопроводность и температурой плавления нержавеющей стали (47 Вт/(м·К); 1440 °С). При таком характере сцепления покрытия с подложкой понятие адгезии неприменимо, а сцепление материалов соизмеримо с пределом прочности на разрыв. Покрытие из меди на стальных образцах имеет толщину более 100 мкм, однородно по структуре и не имеет сквозных пор. На рис. 3, в, приведены микрофотографии образцов из алюминиевого сплава АД-31 (используемого для изготовления мощных шинопроводов постоянного тока) с медным покрытием. Видно идеальное прилегание и сцепление покрытия с подложкой. Множественные вкрапления меди присутствуют в подложке на глубине до 70 мкм. По данными РФЭС концентрация элементов на этой глубине составляет 99,8 % Al и 0,2 % Cu, а на границе раздела – 25 % Al и 75 % Cu. Медное покрытие на алюминиевой контактной поверхности обеспечивает электрическое совмещение сильноточной контактной пары Cu-Al, повсеместно встре-



**Рис. 3.** Микрофотографии шлифов вертикального среза образцов с медным покрытием: а) из стали (Ст.3); б) из нержавеющей стали 12Х18Н9Т; в) из алюминия АД-31

чающейся в промышленной электротехнике, и уменышение ее переходного электрического сопротивления при длительной эксплуатации [4].

#### Нанесение покрытий состава нержавеющей стали

Уникальной возможностью способа является нанесение покрытий состава нержавеющей стали на поверхности различных металлов. Для получения таких покрытий электроды ускорителя изготавливались из нержавеющей стали. На рис. 4 показана фотография шлифа вертикального среза образца из стали (Ст.3) с покрытием из нержавеющей стали. Покрытие толщиной более 100 мкм абсолютно плотно прилегает к подложке. Методом РФЭС установлено, что состав покрытия по всей толщине соответствует по основным компонентам составу нержавеющей стали: 75...77 % Fe, 13...16 % Cr, 8...9 % Ni. Граница раздела, трудно различимая визуально, представляет собой слой взаимного перемешивания материалов покрытия и подложки толщиной 10...20 мкм, состоящий из железа и содержащий ~9 % Сг и ~6,5 % Ni. Покрытие имеет плотность монолитного металла и не имеет сквозных пор.



**Рис. 4.** Микрофотографии шлифов вертикального среза образцов с покрытием состава нержавеющей стали: а) из стали (Ст.3); б) из меди

Аналогичными свойствами обладает покрытие состава нержавеющей стали на подложках из чистой меди и латуни, как это видно на рис. 4. Граничный слой взаимного перемешивания на меди имеет состав: ~43 % Fe, ~42 % Cu, ~7 % Cr и ~8 % Ni. Граница не является ровной линией, а имеет множественные микросцепления, возникновение которых обусловлено гидродинамическим процессом волнообразования аналогичным сварке взрывом. Особый интерес представляет нанесение покрытий состава нержавеющей стали на поверхность из алюминиевых сплавов. Процесс осуществляется в атмосферных условиях при:  $C=12\cdot 10^{-3} \Phi$ ;  $U_{\rm 3ad}$ =4,0 кВ;  $l_{\rm vk}$ =265 мм;  $d_{\rm vk}$ = 16 мм; a=180 мм. На рис. 5 представлены микрофотографии шлифа вертикального среза образца из дюралюминия Д16 с таким покрытием, характеризующимся большой толщиной (более 100 мкм), высокой плотностью, отсутствием пор, абсолютно плотным прилеганием и сцеплением с поверхностью подложки.

По данным РФЭС покрытие по всей толщине имеет состав нержавеющей стали, компоненты которой обнаруживаются на глубине подложки до 70 мкм. Такая толщина слоя взаимного перемешивания обусловлена тепловыми и гидродинамическими эффектами, возникающими при воздействии высокоскоростного плотной струи на дюралюминиевую поверхность. Исследование образца методом ОЖЕ-электронной спектроскопии показывает насыщение поверхностного слоя подложки толщиной более 300 мкм железом, кислородом, азотом (рис. 6).



**Рис. 5.** Микрофотографии шлифа вертикального среза образца из дюралюминия с покрытием из нержавеющей стали: а) обзорный снимок; б) фрагмент граничного слоя взаимного перемешивания материалов



**Рис. 6.** Зависимость массовой концентрации элементов в поверхностном слое подложки из дюралюминия, обработанной плазменным потоком состава нержавеющей стали, от глубины проникания в подложку

На микрофотографии, рис. 5, видно, что поверхностный слой подложки толшиной порядка 1.0 мм насышен множественными струйными включениями более плотного материала, нормальными к поверхности образца. Поперечный размер струй порядка 1...5 мкм. Струйное сверхглубокое проникание плотного вещества (нержавеющей стали) в тело подложки объясняется возникновением микрокумулятивных процессов и внедрением кумулятивных струй [5]. Все это в совокупности с ударно-волновым уплотнением является причиной очень сильного увеличения нанотвердости поверхностного слоя дюралюминиевой подложки толщиной более 0,5 мм. Результаты исследования нанотвердости Hv (Nano-hardness tester CSEM-instruments) поверхности шлифа вертикального среза, отожженного при 325 °С дюралюминиевого образца, представлены на рис. 7.



Рис. 7. Зависимость нанотвердости граничного слоя образца из дюралюминия, обработанного плазменным потоком состава нержавеющей стали от глубины проникания. Пунктирная линия – нанотвердость исходного образца дюралюминия

Видно, что в слое взаимного перемешивания материалов она близка к *Hv* стали. С углублением до 250 мкм *Hv* увеличивается до 2000. Далее нанотвердость плавно снижается и на глубине более 2,0 мм приближается к *Hv* исходного дюралюминия (пунктирная линия).

Результаты сравнительных высокотемпературных трибологических испытаний исходного дюралюминиевого образца и образца с покрытием из нержавеющей стали (толщина покрытия ~50 мкм) приведены в таблице, где t, °С – заданная при испытании температура образцов,  $S_1$  и  $S_2$  – площади износа для исходного образца и образца с покрытием. Соотношение  $S_1/S_2$  показывает, что износостойкость обработанного образца увеличилась на 2 порядка при 25 и 325 °С и более чем на порядок при 125 и 225 °С.

**Таблица.** Результаты сравнительных трибологических испытаний образцов при разных температурах

| t, °C | <i>S</i> <sub>1</sub> , мкм² | <i>S</i> <sub>2</sub> , мкм <sup>2</sup> | $S_1/S_2$ |
|-------|------------------------------|--|-----------|
| 25    | 35349                        | 306                                      | 115,5     |
| 125   | 134622                       | 2391                                     | 56,3      |
| 225   | 94002                        | 4124                                     | 22,8      |
| 325   | 767406                       | 4804                                     | 160       |

Испытания проведены на High temperature tribometr CSEM-instruments (пара трения: шар диаметром 3 мм – диск). Износ определялся с помощью трехмерного профилографа Micro Measure 3D station как величина *S* площади поперечного сечения кругового трека, оставленного шаровым индентором на испытуемой поверхности вращающегося диска-образца.

Кроме того, покрытие состава нержавеющей стали могут выполняет антикоррозионные, антиэрозионные и термобарьерные функции. Совокупность приобретенных свойств позволяет значительно повысить рабочие параметры деталей и конструктивных элементов из алюминиевых сплавов, например, рабочей поверхности поршней двигателей внутреннего сгорания.

### Нанесение сверхтвердых композиционных покрытий

Экспериментальные исследования показали возможность реализации динамического синтеза сверхтвердых материалов. Так, карбид титана ТіС образуется при использовании титановых электродов и закладки порошкообразного графита в КФПС. В высокоскоростной струе ТіС смешивается с титаном и на подложке осаждается покрытие состава Ti+TiC [5]. На рис. 8 представлены микрофотографии шлифа вертикального среза стального образца (Ст.3) с покрытием на основе титана. Покрытие имеет толщину 0,1...1,0 мм, однородно и не содержит пор.

Видно сильное изменение микроструктуры подложки на глубину более 350 мкм. По данным РФЭС (рис. 11) в граничном слое происходит взаимное перемешивание материалов, а титан обнаруживается на глубине подложки, соответствующий изменению микроструктуры. Сверхглубокое проникание вещества струи происходит за счет внедрения микрокумулятивных струй. Подтверждение такого механизма следует из анализа микрофотографии на рис. 9, а, на которой отчетливо видны недосхлопнувшиеся микрокумулятивные выемки - 2 с сохранившимися пестами - 1 и началами каналов сверхглубокого проникания – 3. На микрофотографиях стального образца, представленных на рис. 9, отчетливо видны длинные каналы сверхглубокого проникания (рис. 9, б), которые оканчиваются на глубине 350...400 мкм (рис. 9, в).



**Рис. 8.** Микрофотографии шлифа вертикального среза стального образца с твердым покрытием на основе титана при различном увеличении: а) поверхностный слой стальной подложки с измененной микроструктурой; б) исходная микроструктура; в) измененная микроструктура



Рис. 9. Микрофотографии шлифа вертикального среза стального образца с твердым покрытием на основе титана: а) микрокумулятивные фрагменты на границе покрытие-подложка: 1 – пест; 2 – недосхлопнувшаяся кумулятивная выемка; 3 – начало канала сверхглубокого проникания микрокумулятивной струи; б) каналы сверхглубокого проникания; в) окончания каналов сверхглубокого проникания, верхняя граница снимка соответствует глубине 300 мкм от поверхности подложки

Данные микроэлектронноскопических исследований хорошо согласуются с результатами исследований методом РФЭС и исследований нанотвердости на поверхности шлифа. Видно, что титан обнаруживается в подложке на глубине до 400 мкм (рис. 10).



Рис. 10. Данные РФЭС соотношения масс основных элементов по толщине граничного слоя взаимного перемешивания материала твердого покрытия и стальной подложки

Нанотвердость покрытия (рис.11) в среднем составляет 1500, что превышает нанотвердость стандартных твердосплавов T15K6 (Hv=1100). В слое взаимного перемешивания она плавно снижается до среднего уровня 580, что почти в два раза выше нанотвердости Ст.3 (Hv=255).

Повышенной нанотвердостью обладает поверхностный слой подложки толщиной до 400 мкм. При повышении энергии струи (скорости, длительности и массы материала) граница раздела между покрытием и подложкой становится неразличимой, как это видно на микрофотографиях стального (рис. 12, *a*) и медного (рис. 12, *б*) образцов с сверхтвердыми покрытиями на основе титана.



**Рис. 11.** Зависимость нанотвердости стального образца с твердым покрытием на основе титана от глубины проникания

Аналогичные данные получены и при исследовании дюралюминиевого образца, обработанного гиперзвуковой струей из КМПУ с титановым электродом. На микрофотографии (рис. 12,  $\theta$ ) отчетливо видно образование слоя взаимного перемешивания и сцепления материала сверхтвердого покрытия на основе титана ( $Hv_{cp} \approx 1000$ ) с дюралюминиевой подложкой и внедрение в нее материала струи на глубину порядка 1,0 мм, обеспечивающее существенное повышение нанотвердости этого слоя.



Рис. 12. Микрофотографии образцов с твердым покрытием на основе титана на подложках из: а) стали; б) меди; в) дюралюминия

### Заключение

Представленные результаты поисковых экспериментальных исследований показывают широкие возможности способа нанесения различных функциональных покрытий на металлические поверхности с использованием гибридного магнитоплазменного ускорителя. Он обеспечивает предельно прочное соединение покрытий с поверхностью подложки за счет образования граничного слоя взаимного перемешивания материалов толщиной несколько десятков мкм. Толщина покрытий может составлять от десятков до сотен мкм и более. Покрытия имеют плотность монолитного материала и не содержат сквозных пор.

- Покрытия из меди и ее сплавов могут использоваться для улучшения контактных электрических соединений и при изготовлении вкладышей подшипников скольжения.
- Покрытия состава нержавеющей стали могут наноситься на любые металлы, в том числе медь,

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977. 184 с.
- Козорезов К.И., Миркин Л.И. Получение и импульсная рентгенография высокоскоростного потока частиц при сверхглубоком проникании ускоренных микрочастиц в металлы // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 1. – С. 77–80.
- Школьников Э.Я., Гузеев М.Ю., Масленников С.П., Чеботарев А.В. Ускорение макрочастиц в электротермическом ускорителе с мультиразрядной схемой разрядного узла // Приборы и техника эксперимента. – 2000. – № 6. – С. 130–135.

сталь, алюминий, и использоваться для повышения коррозионной, электроэрозионной, термической и механической стойкости рабочих поверхностей электродов в электроразрядных устройствах. Такое покрытие может обеспечить повышение ресурса и критических параметров рабочих поверхностей поршней двигателей внутреннего сгорания и лопаток газовых турбин.

- Композиционные покрытия на основе синтезированного сверхтвердого материала обеспечивают значительное повышение механических свойств поверхности и могут использоваться при изготовлении металлообрабатывающего инструмента.
- К уникальным возможностям рассмотренного способа следует отнести обеспечение условий сверхглубокого проникания вещества гиперзвуковой струи в металлические поверхности и модификацию ее свойств: повышение твердости, жаропрочности, электроэрозионной стойкости, механической износостойкости.
- 4. Сивков А.А., Корольков Л.В., Сайгаш А.С. Нанесение медного покрытия на алюминиевые контактные поверхности с помощью магнитоплазменного ускорителя // Электротехника. 2003. № 3. С. 41–46.
- Сивков А.А., Ильин А.П., Громов А.М., Бычин Н.В. Сверхглубокое проникание вещества высокоскоростного плазменного потока в металлическую преграду // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 1. – С. 42–48.

УДК 535.34:599.216

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ХРОМА И ОТЖИГА

А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов\*

Томский политехнический университет E-mail: kabyshev@hvd.tpu.ru \*Федеральное государственное научное учреждение НИИ высоких напряжений. г. Томск E-mail: konusov@hvd.tpu.ru

Исследованы параметры оптического поглощения поликристаллического оксида алюминия (поликора) после облучения ионами хрома и последующего отжига в вакууме. Установлено влияние дефектов замещения, междоузельных ионов хрома и алюминия, комплексов с их участием на характеристики поглощения, на характер оптических переходов между локализованными состояниями и разрешенными зонами. Выделены вклады в изменение свойств от отдельных дефектов замещения, их кластеров и комплексов на основе дефектов замещения и собственных вакансионных дефектов. Оценено влияние на поглощение дефектообразования и химического взаимодействия имплантированных атомов хрома с атомами решетки. Установлена наиболее вероятная природа кластеров дефектов замещения и комплексов примесно-дефектного типа.

Облучение неорганических диэлектриков ионами и последующая термообработка создают в приповерхностном слое новое неравновесное состояние, отличающееся по структуре и свойствам от исходного. Модификация поверхностной электропроводности  $\sigma$  (10<sup>-15</sup>...10<sup>-4</sup> См) обусловлена введением радиационных дефектов (РД), формированием комплексов на их основе, формированием неупорядоченных твердых растворов. В восстановительной атмосфере наблюдается коагуляция им-