

А. А. Карабутов, Н. Б. Подымова

*Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991,
Россия, Москва, Ленинские горы, МГУ, e-mail: npodymova@mail.ru*

Лазерный оптико-акустический метод измерения пористости газотермических покрытий на металлической подложке

Получена 24.09.2010, опубликована 15.10.2010

Предложен и экспериментально реализован лазерный оптико-акустический метод измерения пористости (объемной концентрации пор) керамических покрытий из оксида алюминия Al_2O_3 , полученных плазменным газотермическим напылением на стальную подложку. Метод основан на лазерном термооптическом возбуждении зондирующих ультразвуковых импульсов, измерении фазовой скорости продольных акустических волн в образце покрытия, пропитанного иммерсионной жидкостью (дистиллированная вода, этанол или керосин), и использовании теоретической модели распространения ультразвука в двухфазной среде. Толщина покрытий составляла 160...540 мкм, получены значения пористости в диапазоне 7...23%, максимальная относительная точность измерений – 12...13%. В пределах погрешности результаты измерений пористости совпадают с данными, полученными методом гидростатического взвешивания.

Ключевые слова: пористость, газотермические покрытия, лазерный оптико-акустический метод, фазовая скорость продольных акустических волн.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов получения керамических и металлических покрытий является плазменное (газотермическое) напыление (ГТН). Широкий температурный и динамический диапазон плазменных струй, возможность использования различных рабочих газов (нейтральных, окислительных, восстановительных и т.д.) позволяют сочетать в одном технологическом процессе как фазовые и химические превращения, обеспечивающие требуемую модификацию исходных порошков, так и напыление материалов с заданной структурой (см., например, [1]). Известно, что пористость наряду с прочностью сцепления является одной из основных характеристик газотермических покрытий (ГТП), она служит контролируемым показателем качества технологического процесса ГТН, а для некоторых классов антифрикционных, коррозионостойких, жаростойких и других покрытий является и необходимым условием его разработки [2–8]. Отметим, что в широком смысле пористость наряду с плотностью относится к фундаментальным

характеристикам пористого материала, причем использование этих понятий предполагает указание метода их определения [9, 10].

В практике ГТН для количественной оценки пористости образцов применяется метод гидростатического взвешивания (МГВ) [11], который имеет несколько разновидностей и привлекает относительной простотой испытательного оборудования, следовательно, доступностью измерений, хотя точность, достоверность и повторяемость результатов традиционно вызывают основательные сомнения [2, 5, 12]. Измерение пористости при этом сводится к определению объема покрытия и вычислению его плотности. В зависимости от способа определения плотности, которая принимается при вычислениях, измеряемую характеристику называют «пористость», «относительная пористость» «открытая пористость», «закрытая пористость», «кажущаяся пористость», «общая пористость»; иногда под пористостью ГТП понимают простое отношение плотности покрытия к истинной (теоретической) плотности материала покрытия [2–5, 12, 13]. По нашему мнению, такая ситуация связана с отсутствием общепринятого определения понятия пористости ГТП. К сожалению, оно отсутствует и в действующем ГОСТе [11], где только из анализа формулы Приложения 3 можно заключить, что под «открытой пористостью» понимается отношение суммарного объема пор в образце покрытия к объему образца.

Поскольку пористость является основным и неотъемлемым, присущим ГТП физическим свойством или контролируемой служебной характеристикой, то для ее измерения должны быть обоснованные, надежные и достоверные методы. Кроме того, с учетом требований, предъявляемых к параметрам оптимизации технологического процесса или при выборе материалов, метод определения пористости также должен быть по возможности оперативным и характеризоваться известной точностью. Однако низкая достоверность результатов и систематические ошибки (100% и более) МГВ [5, 12] приводят к необходимости пересмотра целесообразности его применения или к разработке альтернативных методов оценки пористости ГТП. Такие попытки уже известны [8, 13].

Целью настоящей работы является разработка и реализация лазерного оптико-акустического метода (ЛОАМ) [14] измерения пористости ГТП на металлической подложке. Данный метод получил в настоящее время достаточно широкое распространение в различных технических приложениях, в частности, для ультразвуковой дефектоскопии композиционных материалов [15], для измерения пористости [16–19] и упругих модулей [20, 21] различных конструкционных материалов. Основными преимуществами ЛОАМ перед традиционными системами ультразвуковой диагностики, основанными на пьезоэлектрическом возбуждении акустических волн являются малая длительность и большая амплитуда зондирующих ультразвуковых сигналов, что позволяет существенно повысить точность измерений как для образцов твердых тел субмиллиметровых толщин, так и для сильнопоглощающих ультразвук неоднородных конструкционных материалов толщиной до нескольких сантиметров.

1. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Как указывалось выше, в литературе имеется известный терминологический произвол и отсутствует общепринятое определение пористости ГТП. В настоящей работе мы рассматриваем *объемную пористость* (для краткости — пористость), определяемую как объем пор V_p в образце покрытия, отнесенный к суммарному объему образца V_0 :

$$P = \frac{V_p}{V_0} \times 100\% = \left(1 - \rho_{ps} / \rho_0\right) \times 100\% , \quad (1)$$

где ρ_{ps} — плотность пористого образца, ρ_0 — плотность материала образца (без пор).

В качестве исследуемых образцов были взяты покрытия из оксида алюминия Al_2O_3 (корунда), нанесенного на стальную подложку (Ст3) с использованием экспериментального плазматрона, разработанного в ОИВТ РАН на базе генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода [22, 23]. Использовался порошок корунда фракцией 40...125 мкм, подача которого осуществлялась через модернизированный катодный узел плазматрона непосредственно в дугу при различных мощностях дуги, расходах порошка и плазмообразующего (аргон или аргон-азотная смесь) и транспортирующего (аргон) газов. Подробнее условия получения образцов описаны в [24, 25].

Стальная подложка являлась плоскопараллельной, ее толщина d измерялась микрометром перед нанесением покрытия, средняя толщина всего образца $\langle H \rangle$ измерялась микрометром, средняя толщина покрытия $\langle h \rangle = \langle H \rangle - d$. Поперечные размеры всех образцов 20×20 мм. Параметры исследованных образцов представлены в табл. 1. Неравномерность толщины покрытия и, соответственно, всей толщины образца связана с особенностями технологии напыления (механическое перемещение подложки в струе разогретого порошка).

Таблица 1. Параметры исследованных образцов ГТП

№ образца	Средняя толщина образца $\langle H \rangle$, мм	Толщина подложки d , мм	Средняя толщина покрытия $\langle h \rangle$, мм
2555	3,58±0,04	3,04	0,54±0,04
2521	3,57±0,04	3,04	0,53±0,04
2522	3,40±0,05	3,04	0,36±0,04
2511	3,20±0,02	3,04	0,16±0,01
112	3,28±0,05	2,95	0,33±0,03
211	3,17±0,05	2,95	0,22±0,02

2. ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОРИСТОСТИ ОБРАЗЦОВ ГТП

Предлагаемый лазерный оптико-акустический метод (ЛОАМ) основан на лазерном термооптическом возбуждении зондирующих ультразвуковых импульсов [14], измерении фазовой скорости продольных акустических волн в образце покрытия, пропитанного иммерсионной жидкостью, и использовании теоретической модели распространения ультразвука в двухфазной среде [16–19].

Для измерений образец предварительно погружается в жидкость (дистиллированная вода, этанол или керосин). Поскольку поры в таких покрытиях выходят на поверхность — «открытая пористость» [25], они целиком заполняются жидкостью. Выбор этанола и керосина обусловлен их высокой проникающей способностью, что позволяет существенно повысить оперативность измерений. Время пропитки образцов определялось экспериментально по прекращению увеличения массы образцов и составляло 30 мин. для воды и 10 мин. для этанола и керосина [25]. Таким образом, объемная концентрация пор в «сухом» покрытии совпадает с объемной концентрацией жидкости $n_{\text{ж}}$ в пропитанном и, соответственно, пористость покрытия $P = n_{\text{ж}} \times 100\%$.

Фазовая скорость продольных акустических волн c_l в пропитанном покрытии определяется согласно модели распространения ультразвука в двухфазной среде [16]:

$$c_l^2 = \frac{1}{\rho} \left[\frac{1 - n_{\text{ж}}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} c_{l\text{Al}_2\text{O}_3}^2} + \frac{n_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}} c_{l\text{ж}}^2} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где плотность покрытия ρ , пропитанного жидкостью, рассчитывается по формуле:

$$\rho = \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} (1 - n_{\text{ж}}) + \rho_{\text{ж}} n_{\text{ж}}, \quad (3)$$

плотность корунда $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,6 \text{ г/см}^3$ (определялась методом гидростатического взвешивания и сравнивалась с литературными данными [26]), плотности жидкостей: воды $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/м}^3$, этанола $\rho_{\text{эт}} = 790 \text{ кг/м}^3$, керосина $\rho_{\text{кер}} = 790 \text{ кг/м}^3$; скорость продольных акустических волн в корунде $c_{l\text{Al}_2\text{O}_3} = 9,8 \times 10^3 \text{ м/с}$, в воде $c_{l\text{H}_2\text{O}} = 1,49 \times 10^3 \text{ м/с}$, этаноле $c_{l\text{эт}} = 1,17 \times 10^3 \text{ м/с}$ и в керосине $c_{l\text{кер}} = 1,29 \times 10^3 \text{ м/с}$ [26]. Таким образом, по измеренной скорости c_l можно вычислить объемную концентрацию пропитывающей жидкости $n_{\text{ж}}$, т.е. фактически пористость покрытия P .

Принцип ЛОАМ для измерения скорости продольных акустических волн в образцах с ГТП на подложке схематически показан на рис. 1. Лазерный импульс поглощается в специальном оптико-акустическом (ОА) источнике, что приводит к неоднородному нестационарному нагреву приповерхностного слоя и возникновению в нем механических напряжений. При этом в ОА источнике возбуждается импульс давления — ультразвуковой импульс продольных акустических волн — опорный ОА сигнал. При использовании импульсных лазеров с модуляцией добротности амплитуда ОА сигналов может достигать десятков МПа, а их спектр — простирается от долей до сотен МГц.

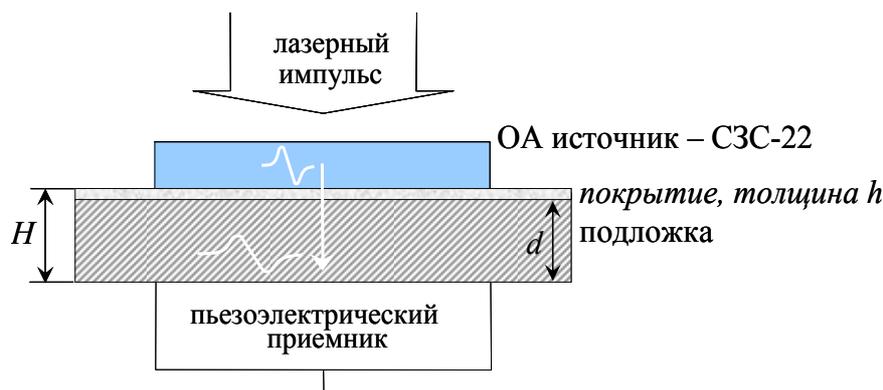


Рис. 1. Принцип работы лазерной оптико-акустической системы

В настоящей работе используется излучение импульсного Nd:YAG-лазера с модуляцией добротности (длина волны излучения 1,064 мкм, длительность импульса $\tau_L = 10\text{--}12$ нс, энергия в импульсе 10–15 мДж); в качестве ОА источника применяется плоскопараллельная пластина из оптического фильтра СЗС-22 толщиной 5 мм и диаметром 23 мм. На рис. 2 показаны временная форма и спектр ультразвукового импульса, возбуждаемого в этом ОА источнике.

Опорный ОА сигнал распространяется в исследуемом образце с предварительно пропитанным иммерсионной жидкостью покрытием и регистрируется с помощью специально разработанного широкополосного пьезоприемника, находящегося в акустическом контакте с образцом (рис.1). Для обеспечения такого контакта ОА источник, образец и пьезоприемник разделяются слоями той же иммерсионной жидкости толщиной 1 мм и монтируются в кювету, представляющую собой оптико-акустическую ячейку системы. Более подробное описание параметров используемой лазерной оптико-акустической системы приведено в [21].

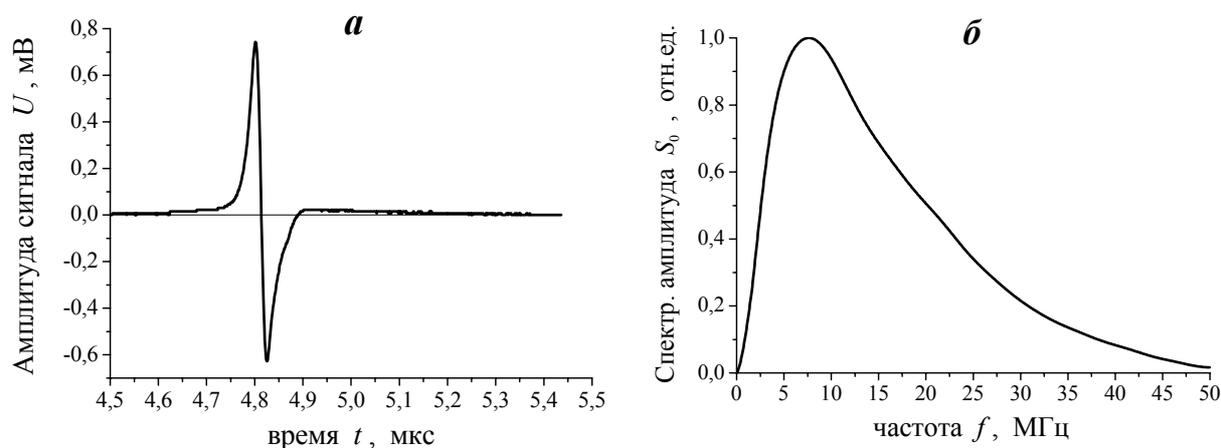


Рис. 2. Временная форма (а) и амплитудный спектр (б) опорного импульса продольных акустических волн, возбуждаемого в ОА источнике — оптическом фильтре СЗС-22

Скорость продольных акустических волн в покрытии вычисляется по формуле:

$$c_l = \frac{\langle h \rangle}{\Delta T - T_0}, \tag{4}$$

где ΔT — разность времен прихода на пьезоприемник ультразвукового сигнала, прошедшего образец, и сигнала, прошедшего только через слои иммерсионной жидкости (кювета без образца), T_0 — время пробега зондирующего импульса в подложке, $\langle h \rangle$ — средняя толщина покрытия. Время прихода сигнала определяется как момент перехода от фазы сжатия к фазе разрежения в ультразвуковом импульсе (см. рис. 2) [21], для измерения времени T_0 используется специальный оптико-акустический преобразователь с регистрацией ультразвуковых импульсов «на отражение» [15].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ПОРИСТОСТИ ГТП

Результаты измерений фазовой скорости продольных акустических волн и определения пористости образцов покрытий, пропитанных этанолом, представлены на рис. 3. Зависимости $c_l(n_{ж})$, полученные при пропитке образцов водой и керосином, имеют аналогичный вид и здесь не приводятся.

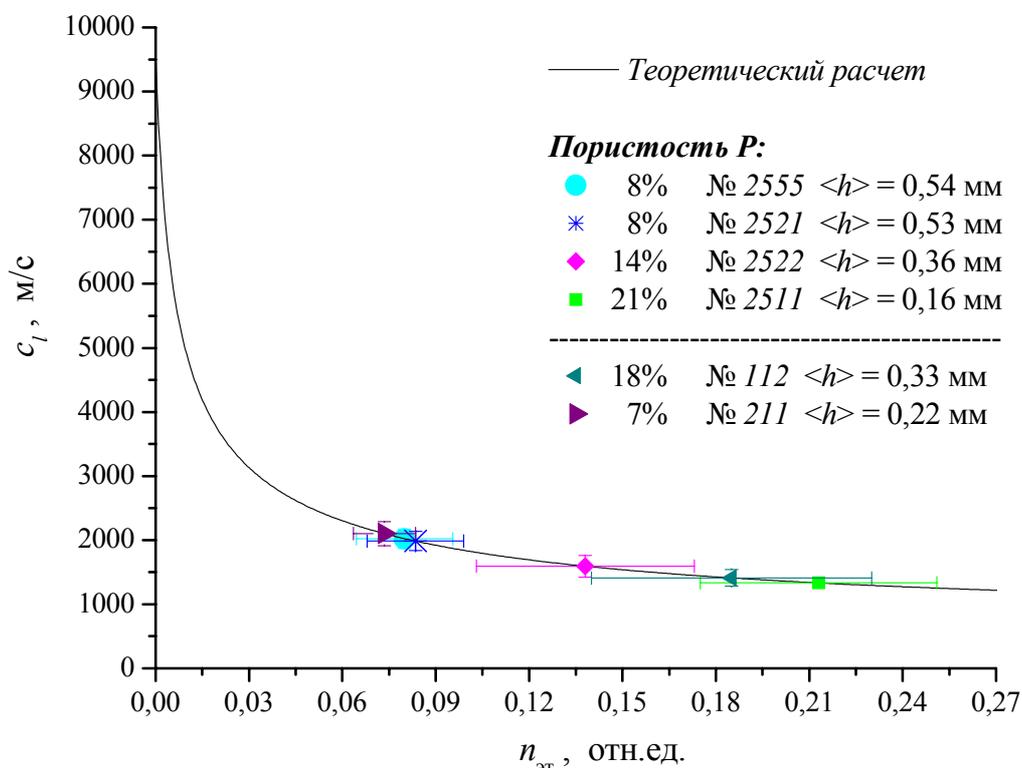


Рис. 3. Зависимость фазовой скорости продольных акустических волн в покрытии из Al_2O_3 , пропитанном этанолом, от объемной концентрации этанола (сплошная линия), и результаты измерений для образцов с покрытием (точки)

На точность измерения пористости P наиболее сильно влияет неравномерность толщины покрытия h в окрестности зоны «прозвучивания» характерного поперечного размера 3...4 мм (см. табл.1). Этот разброс толщины покрытия фактически определяет точность измерения скорости ультразвука в пропитанном покрытии c_l . Кроме того, нелинейность зависимости $c_l(n_{ж})$ обуславливает увеличение погрешности определения пористости при возрастании абсолютного значения P (уменьшения значения скорости c_l) даже при уменьшении относительной ошибки измерения c_l (см. рис. 3). Таким образом, максимальная относительная точность измерения пористости $\delta P/P = 12...13\%$ достигнута при относительной ошибке измерения скорости $\delta c_l/c_l \approx 7\%$ и абсолютном значении $P = 7...8\%$.

Результаты ЛОАМ измерения пористости образцов ГТП приведены в табл. 2. Здесь же для сравнения представлены результаты измерения пористости тех же образцов методом гидростатического взвешивания (МГВ). Последний осуществлялся по методике, описанной в действующем ГОСТе [11] и в работе [25], и требовал, в частности, взвешивания пропитанного жидкостью образца в воздухе. С этим, на наш взгляд, связана неконтролируемая погрешность метода МГВ, поскольку не существует стандартной методики удаления избытка жидкости с поверхности пропитанного образца перед его взвешиванием. Одним из применяемых способов является промокание фильтровальной бумагой и последующая сушка в течение фиксированного времени до прекращения уменьшения массы образца [25], однако при этом некоторое неконтролируемое количество жидкости может быть удалено из пор. Поэтому оценить систематическую погрешность МГВ не удалось и в табл. 2 она не указана. Из приведенных данных следует, что расхождение результатов методов ЛОАМ и МГВ наблюдается для образцов с пористостью $P < 10\%$ (№№ 2555, 2521, 211), причем метод МГВ дает большие значения P , чем ЛОАМ. По-видимому, этот факт связан с избыточным удалением жидкости из покрытия перед взвешиванием (см. выше) и увеличением погрешности измерений при малых абсолютных значениях пористости. Результаты двух методов для остальных образцов в пределах погрешности совпадают. Последний факт позволяет говорить о достоверности результатов измерения пористости ГТП, получаемых лазерным оптико-акустическим методом.

Таблица 2. Результаты ЛОАМ по измерению пористости ГТП и сравнение с методом МГВ

№ образца	ЛОАМ, Пористость P, %			МГВ, Пористость P, %	
	вода	этанол	керосин	вода	керосин
2555	7±1	8±1	9±2	10	13
2521	9±2	8±1	11±2	14	12
2522	16±4	14±3	12±2	15	13
2511	22±5	21±4	23±5	21	27
112	19±5	18±5	20±6	20	15
211	11±2	7±1	8±1	11	15

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен и экспериментально реализован лазерный оптико-акустический метод измерения пористости газотермических покрытий на металлической подложке. Данный метод не требует гидростатического взвешивания образцов, что обеспечивает высокую оперативность и контролируемую точность измерений независимо от вида пропитывающей жидкости. Максимальная относительная точность измерения пористости $\delta P/P = 12...13\%$ достигается при относительной погрешности измерения скорости продольных акустических волн в покрытии $\delta c_l/c_l \approx 7\%$ и абсолютном значении пористости $P = 7...8\%$. Достоверность результатов ЛОАМ подтверждается совпадением измеренных значений пористости ГТП в пределах погрешности с данными, полученными методом гидростатического взвешивания.

Таким образом, предложенный и реализованный лазерный оптико-акустический метод может быть успешно использован для оперативного и достоверного контроля пористости ГТП, необходимого как для оптимизации технологии плазменного газотермического напыления, так и для диагностики изделий с ГТП в процессе их изготовления и эксплуатации.

Авторы выражают благодарность В. Б. Мордынскому (ОИВТ РАН) за предоставленные образцы и результаты измерений пористости покрытий методом гидростатического взвешивания, а также за полезные консультации и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудинов В. В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977. 240 с.
2. Хасуй А. Техника напыления. М.: Машиностроение, 1975. 280 с.
3. Кудинов В. В., Бобров Г. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология, оборудование. Москва, Металлургия, 1992. 432 с.
4. Кречмар Э. Напыление металлов, керамики и пластмасс. (Пер. с немецкого). М.: Машиностроение, 1966. 345 с.
5. Кудинов В. В., Иванов В. М. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. М.: Машиностроение, 1981. 192с.
6. Пузряков А. Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления. Учебное пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. 360 с.
7. Газотермическое напыление. (ред. Балдаева Л. Х.). М.: Маркет ДС, 2007.
8. Калита В. И., Комлев Д. И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. Москва, Лидер М, 2008.
9. Грег К., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва, Мир, 1984.
10. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск, Наука, 1999.
11. ГОСТ 9.304-87. Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля.
12. Соколова Т. В., Бартенев С. С., Кийко А. В. и др. Комплексное исследование напыленной окиси алюминия с некоторыми заданными физико-химическими

- характеристиками. В кн.: Неорганические и органосиликатные покрытия, Ленинград, Наука, 1975, с. 128–135.
13. Калита В. И., Соколов В. Н., Парамонов В. А. Трехмерные капиллярно-пористые покрытия. Физика и химия обработки материалов, № 4, с. 55–61, 2004.
 14. Гусев В. Э., Карабутов А. А. Лазерная оптоакустика. Москва, Наука, 1991. 304 с.
 15. Карабутов А. А., Пеливанов И. М., Подымова Н. Б., Резников А. В. Применение Nd:YAG лазера с диодной накачкой в ультразвуковом неразрушающем контроле графитоэпоксидных композитов. Контроль. Диагностика, № 11, с. 24–28, 2002.
 16. Жаркий С. М., Карабутов А. А., Пеливанов И. М., Подымова Н. Б., и др. Исследование слоев пористого кремния лазерным ультразвуковым методом. Физика и техника полупроводников, т. 32, № 10, с. 485–489, 2003.
 17. Белов М. А., Карабутов А. А., Пеливанов И. М., Подымова Н. Б. Диагностика пористости графитоэпоксидных композитов лазерным ультразвуковым методом. Контроль. Диагностика, № 2, с. 48–54, 2003.
 18. Карабутов А. А., Пеливанов И. М., Подымова Н. Б. Измерение пористости бумаги лазерным оптико-акустическим методом. Акустический журн., т. 51, № 5, с. 652–657, 2005.
 19. Карабутов А. А., Кобелева Л. И., Подымова Н. Б., Чернышова Т. А. Измерение локальной пористости композиционных материалов, упрочненных частицами, лазерным оптико-акустическим методом. Сб. материалов Третьей международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, Интерконтакт Наука, 2009, т. 2, с. 234–235.
 20. Карабутов А. А., Керштейн И. М., Пеливанов И. М., Подымова Н. Б. Исследование упругих свойств однонаправленных графитоэпоксидных композитов лазерным ультразвуковым методом. Механика композитных материалов, т. 34, № 6, с. 811–822, 1998.
 21. Карабутов А. А., Кобелева Л. И., Подымова Н. Б., Чернышова Т. А. Лазерный оптико-акустический метод локального измерения упругих модулей композиционных материалов, упрочненных частицами. Электронный журнал «Техническая акустика», <http://www.ejta.org>, 2008, 19.
 22. Исакаев Э. Х., Григорьянц Р. Р., Спектор Н. О., Тюфтяев А. С. Влияние угла раскрытия канала выходного электрода на характеристики плазматрона. Теплофизика высоких температур, т. 32, № 4, с. 627–628, 1994.
 23. Исакаев Э. Х., Синкевич О. А., Тюфтяев А. С., Чиннов В. Ф. Исследование генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода и некоторые его применения. Теплофизика высоких температур, т. 48, № 1, с. 105–134, 2010.
 24. Белялетдинов Т. Ш., Горячев С. В. Сенченко В. Н. и др. Исследование гомогенной и гетерогенной плазмы методами спектроскопии и скоростной визуализации. Вестник МЭИ, № 4, с. 61–69, 2009.
 25. Исакаев Э. Х., Мордынский В. Б., Подымова Н. Б., Терешкин С. А. и др. Определение пористости плазменных керамических покрытий. Тезисы докладов 12 Междунар. научно-практической конф. «Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня». Санкт-Петербург, Политехн. ун-т, 2010, с. 85–86.
 26. Физические величины. Справочник. (ред. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З.). Москва, Энергоатомиздат, 1991.