



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

**Airingas Šuopys**

**ŠILUMINIO POVEIKIO ĮTAKA KERAMINIŲ DANGŲ  
STRUKTŪRAI**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

Prof. dr. Liutauras Marcinauskas

**KAUNAS, 2017**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

**ŠILUMINIO POVEIKIO ĮTAKA KERAMINIŲ DANGŲ  
STRUKTŪRAI**

Baigiamasis magistro projektas  
Medžiagų mokslas (621J50005)

**Vadovas**

Prof. dr. Liutauras Marcinauskas

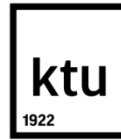
**Recenzentas**

Prof. dr. Giedrius Laukaitis

**Projektą atliko**

Airingas Šuopys

**KAUNAS, 2017**



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

(Fakultetas)

Airingas Šuopys

(Studento vardas, pavardė)

Medžiagų mokslas 621J50005

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

**„ŠILUMINIO POVEIKIO ĮTAKA KERAMINIŲ DANGŲ STRUKTŪRAI“  
AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

20 \_\_\_\_ m. \_\_\_\_\_ d.  
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Airingo Šuopio**, baigiamasis projektas tema „ŠILUMINIO POVEIKIO ĮTAKA KERAMINIŲ DANGŲ STRUKTŪRAI“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

\_\_\_\_\_  
(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

\_\_\_\_\_  
(parašas)

# Turinys

SANTRAUKA .....	5
SUMMARY .....	6
Santrumpos.....	7
Įžanga .....	8
1. Literatūros apžvalga .....	9
1.1. Keraminės dangos ir jų taikymas .....	9
1.2. Plazminis purškimas.....	11
1.3. Formavimo parametrų ir atkaitinimo temperatūros įtaka keraminių dangų struktūrai .....	12
2. Medžiagos ir tyrimų metodai .....	24
2.1. Plazminis purkštuvas.....	24
2.2. Skenuojantis elektroninis mikroskopas .....	25
2.3. Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija.....	26
2.4. Rentgeno spindulių difrakcija .....	26
2.5. Profilometras .....	27
2.6. Saulės krosnis.....	28
3. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas .....	29
Išvados.....	45
Padėka .....	46
Literatūros sąrašas .....	47

Šuopys, Airingas. *Šiluminio Poveikio Įtaka Keraminių Dangų Struktūrai*. Magistro baigiamasis projektas / vadovas Prof. dr. Liutauras Marcinauskas; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Technologiniai mokslai, medžiagų inžinerija

Reikšminiai žodžiai: keraminės dangos, šiluminis poveikis, plazminis purškimas

Kaunas, 2017. 49 p.

## SANTRAUKA

Keraminės dangos yra labai plačiai taikomos šiuolaikinėse technologijose, nuo erdvėlaivių iki automobilių pramonės. Egzistuojant daugybei formavimo metodų ir medžiagų kombinacijų, galima gauti įvairių savybių dangas, kurios naudojamos apsaugoti įrankiams ar atskiroms detalėms nuo šiluminio, elektrinio, ar cheminio poveikio. Šiame darbe apsauginės keraminės dangos buvo suformuotos plazminio purškimo metodu ir atkaitintos skirtingomis sąlygomis. Profilometru nustatyta, jog didinant atkaitinimo ciklų skaičių iki 20, aliuminio oksido dangos paviršiaus šiurkštumas sumažėja apie 1,3 karto. Atlikus elementinę analizę nustatyta, jog atkaitinimas beveik neturi įtakos dangos sudėčiai, kadangi elementų koncentracijos dangose kinta 5 % ribose. Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimais nustatyta, jog po šiluminio poveikio dangų fazinė sudėtis kinta minimaliai. Pastebėta, jog geriausia adhezija pasižymėjo dangos suformuotos 98,5 % grynumo aliuminio oksido miltelių, o 99,5 % grynumo aliuminio oksido dangai buvo reikalingas nikelio pasluoksnis, tačiau abi dangos išliko nepažeistos ir po 20 atkaitinimo ciklų. Cirkonio oksido dangos, su nikelio pasluoksniu pradėjo trupėti jau po pirmojo atkaitinimo ciklo.

Šuopys, Airingas. *Influence of the Heat Treatment on the Structure of Ceramic Coatings: Master 's thesis in Material science / supervisor prof. phd. Liutauras Marcinauskas. The Faculty of mathematics and nature sciences Kaunas University of Technology.*

Research area and field: Technological sciences, material engineering

Key words: ceramic coatings, heat treatment, plasma spraying

Kaunas, 2017. 49 p.

## SUMMARY

Ceramic coatings are widely used in modern technology in all kind of fields, from aerospace to automotive industry to protect certain parts or elements from heat. These types of coatings are also known as thermal barrier coatings. Nowadays there is a huge variety of materials and techniques to form ceramic coatings that exhibit various properties. Depending on the application of the coating these qualities can be altered by using different materials, fabrication parameters, or even post-forming processes. This work was focused on determining the influence of heat treatment on the structure, phase, elemental composition and surface roughness of alumina and zirconia coatings formed using plasma spraying. The results showed that using 20 heat cycles on alumina coatings can reduce the surface roughness 1.3 times. Elemental analysis revealed that heat treatment has slight effect on elemental structure of thermal barrier coatings. X-ray diffraction analysis showed that number of heat cycles, slightly affected on phase composition of the coatings. It has been noticed that alumina coatings formed from 98.5 % purity powders exhibited the best adhesion. Even though the alumina coating formed from 99.5 % purity powders needed a nickel underlayer, it also stayed intact after 20 heat treatment cycles. Zirconia coating exhibited the worst adhesion and started to break just after one heat treatment cycle.

## Santrumpos

**SEM** – Skenuojantis elektroninis mikroskopas

**EDS** – Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija

**XRD** – Rentgeno spindulių difrakcija

**R<sub>a</sub>** – Vidutinis paviršiaus šiurkštumas

**R<sub>q</sub>** – Vidutinis kvadratinis paviršiaus šiurkštumas

**CPSP** – Kritinis plazminio purškimo parametras

**YSZ** – Itriu stabilizuotas cirkonio oksidas

**U** – Įtampa

**I** – Srovės stipris

**G** – Naudojamų dujų srautas

## Ižanga

Pastarąjį dešimtmetį labai plėtojamas apsauginių šiluminių dangų kūrimas, gamyba ir pritaikymas ypač ekstremaliose sąlygose dirbančių detalių ar įrankių apsaugai. Šios dangos jau pradėtos naudoti nuo 1960 m. erdvėlaivių pramonėje, norint apsaugoti degalų purkštukus nuo išsilydymo aukštoje temperatūroje, X – 15 pilotuojamoje raketoje. Šiomis dienomis apsaugančios nuo šilumos dangos naudojamos žymiai plačiau – automobilių pramonėje padengti įvairias detales, kurios dirba aukštose temperatūrose, pvz: išmetamųjų dujų vamzdžiuose, turbokompresoriuose ar net formulių varikliuose [1]. Apsauginės dangos naudojamos įvairių turbinų menčių apsaugai, taip pat ir toliau sėkmingai naudojamos įvairių komponentų skirtų, kosminėms technologijoms, gamyboje. Šioms dangoms formuoti gali būti naudojamos įvairios keraminės medžiagos, kaip  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO/MgO+ZrO_2$ , YSZ,  $CeO_2+YSZ$ ,  $La_2Zr_2O_7$ , BeO,  $Y_2O_3$ ,  $ThO_2$ , bei daugelis kitų. Svarbiausi parametrai atrenkant tinkamas keramines medžiagas yra aukšta lydymosi temperatūra, mažas šiluminis laidumas, cheminis inertiškumas, medžiaga negali keisti fazės kambario ir darbinės temperatūros intervale, dangos šiluminio plėtimosi koeficientas turi sutapti su pagrindo medžiagos ir būtina puiki dangos adhezija su pagrindu [2].

Vienos populiariausių medžiagų naudojamų apsauginių dangų gamyboje yra aliuminio oksidas bei cirkonio oksidas stabilizuotas itriu, dėl puikiai darbinis krūvius atitinkančių savybių, bei lengvo prieinamumo. Šios dangos gali būti formuojamos įvairiais metodais, tačiau vienas iš dažniausiai naudojamų yra plazminis purškimas. Kadangi dangų savybės gali kisti nuo naudojamų formavimų sąlygų bei medžiagų koncentracijos ir grynumo, yra ypač svarbu iširti jau suformuotų dangų patikimumą ir užtikrinti, jog dangos neatkibs nuo pagrindo, nevyks faziniai virsmai, dangos oksidacija ir kt. Šiame darbe buvo tiriama keraminių dangų, suformuotų iš skirtingų miltelių, fazės bei paviršiaus morfologijos kitimas, įvertinama dangos adhezija su pagrindu. Todėl šio darbo tikslas:

Naudojant plazminį purškimą suformuoti keramines ( $Al_2O_3$  ir YSZ) dangas ir iširti šiluminio poveikio įtaką dangų fazinei sudėčiai, morfologijai bei adhezijai.

Šiam tikslui įgyvendinti buvo išsikelti uždaviniai:

- Suformuoti dangas iš aliuminio oksido (98,5 % ir 99,5 % grynumo) ir cirkonio oksido (99 % grynumo), stabilizuoto 10-15 % itriu, miltelių.
- Nustatyti suformuotų dangų elementinę ir fazinę sudėtį.
- Iširti temperatūros įtaką suformuotų dangų paviršiaus morfologijai bei elementinei sudėčiai.
- Įvertinti cikliškai pasikartojančio šiluminio poveikio įtaką dangų fazinei sudėčiai ir adhezijai.



## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Keraminės dangos ir jų taikymas

Keraminės dangos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) yra plačiai naudojamos daugelyje pramonės šakų, nuo karinės ar medicinos iki kosmoso pramonės. Medžiagos su atitinkamomis dangomis pasižymi geresnėmis mechaninėmis, cheminėmis bei fizikinėmis savybėmis [3]. Viena svariausių priežasčių nulėmusių milžinišką plonų dangų populiarumą yra tai, jog padengus nedidelį medžiagos kiekį ant naudojamos pradinės detalės, galima gauti visiškai kitas paviršiaus savybes nekeičiant tūrinių pagrindo savybių. Keraminės dangos gali būti naudojamos kaip apsauginės dangos nuo aukštų temperatūrų, dėl didelio šiluminio atsparumo, taip pat gali sumažinti įvairių komponentų koroziją, dilimą bei nusidėvėjimą ir kt. [4,5]. Aliuminio oksidas [6] yra viena plačiausiai naudojamų inžinerinių keraminių medžiagų. Žaliavos, iš kurių gaminamos aukštos kokybės keramika, pasižymi prieinamumu bei žema kaina, kas lemia platų aliuminio oksido dangų ir jų kompozitų taikymą. Aliuminio oksidas yra nelaidus elektrai, kaip keraminė medžiaga pasižymi dideliu šiluminiu laidžiu ( $30 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), bei yra netirpus vandenyje, tankis kinta nuo 3,95 iki 4,1  $\text{kg/m}^3$ , lydymosi temperatūra – 2072 °C, virimo temperatūra – 2977 °C. Aliuminio oksidas pasižymi dideliu kietumu, todėl yra tinkamas naudoti kaip abrazyvas arba sudėtinė pjovimo įrankių dalis. Aliuminis yra labai aktyvus metalas atmosferoje, tačiau užsidengusi plona aliuminio oksido plėvelė (4 nm storio) metalą pasyvuoja ir apsaugo nuo tolimesnio oksidavimosi. Aliuminio oksidas atsparus stiprioms rūgštims bei šarmams aukštoje temperatūroje, išskyrus vandenilio fluorida ir fosforo rūgštims, todėl taikomas keraminiams produktams. Plačiai naudojamas aukštatemperatūriams elektros izoliatoriams, šiluminio testavimo mašinoms, izoliaciniams žiedams, dujų lazeriniams vamzdžiams, ir kitai laboratoriniai įrangai gaminti [6]. Stabiliausia aliuminio oksido būseną yra  $\alpha$  fazė. Ji pasižymi didžiausiu kietumu iš visų keraminių medžiagų. Jos puikios dielektrinės savybės, atsparumas ugniai ir šiluminės savybės, leidžia šią medžiagą plačiai taikyti įvairiose srityse, tokiose kaip: lėktuvų bei jų variklių gamyboje, automobilių pramonėje, kuro elementuose, super-lydinių gamyboje kurie pasižymi optimizuotomis mechaninėmis savybėmis, vandenilio energetikoje, maisto pramonėje ir kt. Esant skirtingo storio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangoms, jos pasižymi kitokiomis savybėmis. Šį reiškinį tyrė Y. Zhijian bei kiti autoriai [7], formuodami skirtingo storio aliuminio oksido dangas (160, 320, 480 ir 640  $\mu\text{m}$ ). Jie nustatė, jog didinant dangos storį, paviršiaus šiurkštumas ir fazinė sudėtis beveik nesikeičia, kas rodo, jog šie parametrai nuo dangos storio nepriklauso. Didėjant dangos storiui didėja poringumas, tačiau kartu mažėja mikrokietumas. Taip pat formuojant storesnes dangas mažėja atsparumas korozijai. Aliuminio oksido mechaninių savybių pagerėjimą galima pasiekti įterpiant vieną ar kelis kitus komponentus į dangos sudėtį [8]. Kompozitinės dangos, tokios kaip  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiB}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  ir kt. naudojamos mechaninių ir tribloginių savybių pagerinimui.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$  keraminės

dangos labiausiai tinkamos sauso ir didelio greičio pjovimo įrankiams dengti, dėl didelio dangos kietumo bei atsparumo karščiui ir nusidėvėjimui. Kadangi pjovimo metu temperatūra pakyla iki 800 °C padidėja trintis bei nusidėvėjimas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC danga žymiai prailgina šių pjovimo įrankių naudojimo laiką. Į aliuminio oksido dangą įmaišius titano oksido padidėja dangos tūsumas, atsparumas smūgiams bei adhezija tarp dangos ir pagrindo. Formuojant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40%TiO<sub>2</sub> dangas padidinamas dangos tankis ir tūsumas, atsparumas dilimui ir korozijai [8].

Šiuo metu pradėtos plačiai taikyti ir aliuminio nitrido dangos. Jų savybes tyrė Yamada bei kiti autoriai [9] ir nustatė, jos šios dangos pasižymi itin aukštu šiluminiu laidumu (180-220 Wm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), mažu šiluminiu plėtimosi koeficientu (panašiu į silicio). Šios savybės leidžia aliuminio nitrido dangas naudoti radiatoriuose, puslaidininkių įrangoje, cheminio garų nusodinimo darbinėms kameroms dengti.

Šias dangas galima formuoti daugybe įvairių metodų, visi jie turi savų pranašumų ir trūkumų, todėl reikalinga pasirinkti ne tik tinkamą medžiagą, bet ir formavimo metodą norint suformuoti pageidaujamų savybių dangas. Aliuminio oksido dangos pagrindas susideda iš dviejų fazių: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, šios fazės skiriasi viena nuo kitos įvairiomis savybėmis, kaip kietumas, porėtumas, šiluminis laidumas bei kristalinės gardelės tvarka. Dangos savybės priklauso nuo to kiek ir kokios fazės aliuminio oksido yra tiriamoje dangoje.

Cirkonio oksido pagrindu suformuotos dangos šiuo metu yra plačiai taikomos apsauginių šiluminių barjerų gamyboje [10]. Tačiau šiuo atveju į cirkonio oksidą įvedamos papildomos medžiagos sudarant jo kompozitus. Cirkonis legiruojamas tokiais oksidais kaip Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO ar CaO, siekiant pagerinto šiluminės ir mechaninės savybės (ypač aukštose temperatūrose). Šių kompozitų savybių kitimui svarbu net tik legiruojančios priemaišos rūšis, bet ir priemaišų procentinis kiekis. Itriu stabilizuoto cirkonio (YSZ) dangos pasižymi aukšta lydymosi temperatūra 2600 ~ 2700 °C, mažu šiluminiu laidumu ~2,0 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> (esant 1100 °C), bei dideliu šiluminio plėtimosi koeficientu 10,1 · 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> (esant 873 K), kas leidžia sumažinti įtempius tarp dangos ir metalinio ar jo lydinio padėklo (detalės). YSZ dangų morfologija glaudžiai susijusi su jų mechaninėmis ir šiluminėmis savybėmis. Lamelinė YSZ struktūra paprastai yra porėta ir neperiodinės struktūros, todėl yra linkusi trūkti per sluoksnius, esant didesnei mechaninei ar šiluminei apkrovai. Visiškai tanki, arba neporėta YSZ danga pasižymi mažesne elektrine varža bei geresniu šiluminiu atsparumu negu lamelinės struktūros dangos, o zigzaginė ir porėta struktūra pasižymi jau žymiai mažesniu šiluminiu laidumu.

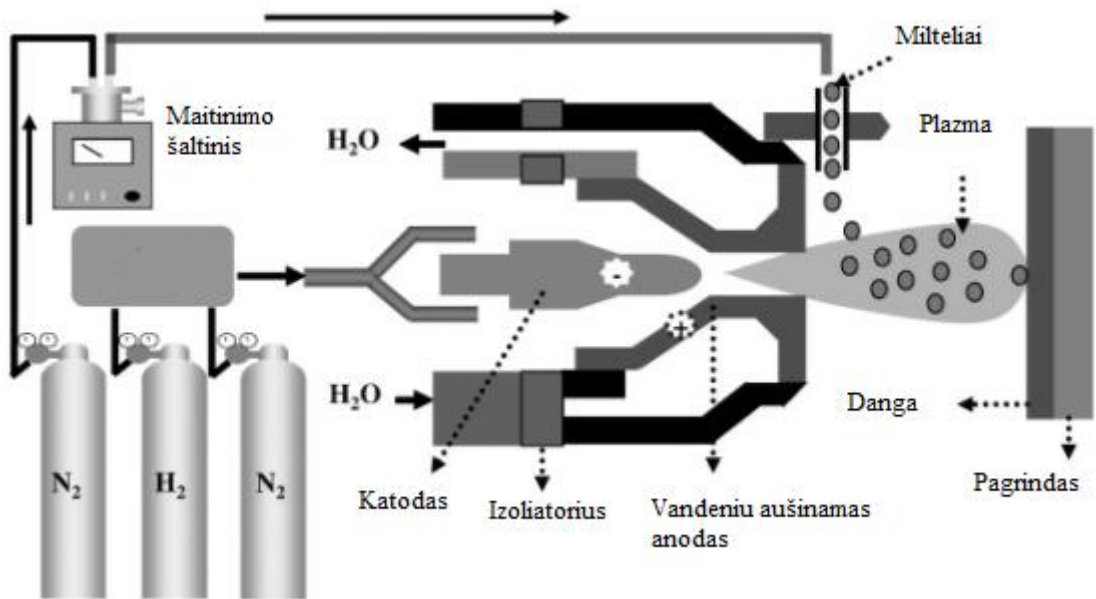
## 1.2. Plazminis purškimas

Aliuminio, titano ar cirkonio oksidų keraminėms dangoms formuoti ypač tinka plazminis purškimas, kadangi šio proceso metu reikalinga pasiekti labai aukštą temperatūrą, norint išlydyti naudojamus žaliavų miltelius. Plazminio purškimo metu, plazma generuojama aukštos įtampos išlydžio metu, jonizuojant naudojamas dujas (argonas, azotas, helis ir pan.). Kaip energijos šaltinis paprastai naudojamas nuolatinės srovės elektros lankas arba aukšto dažnio šaltinis. Plazmos generatorius paprastai susideda iš anodo (varinis) ir katodo, kuriame įterptas aukštos lydymosi temperatūros metalas (hafnis, volframas) turintis puikias termojoninės emisijos savybes. Vienatomės dujos, kaip argonas ir helis, pasižymi mažesne dujų entalpija, kas nulemia mažesnę plazmos srauto temperatūrą, bet šiomis dujomis galima pasiekti didesnę srauto greitį. Kita vertus dviatomės dujos, kaip vandenilis ar azotas generuoja kur kas didesnę entalpiją dėl molekulinės struktūros disociacijos ir didesnio terminio laidumo. Būtent dėl šių priežasčių, norint išgauti optimaliausius purškimo parametrus (didelė entalpija ir greitis) yra naudojamos vienatomių ir dviatomių dujų kombinacijos.

Tipinės plazminio purškimo sistemos jonizacijos laipsnis yra  $0,5 - 4,0 \cdot 10^{-3}$ , kuris atitinka plazmos efektyvumą nuo 10 % iki 70 %. Jonizacijos laipsnis priklauso nuo sistemos slėgio ir temperatūros, o plazmos srauto efektyvumas priklauso nuo plazmotrono dizaino, maišymo kamerų dydžio ir purkštukų, galios, antrinių dujų srauto ir eksploataavimo sąlygų

Plazminio purškimo metu dangai gauti naudojami mikrometrinio dydžio milteliai (metalu, jų oksidų, ar lydinių). Milteliai įvedami į aukštos temperatūros plazmos srautą (plazmos generatoriaus kanale ar už jo). Patekę į plazmos srautą milteliai yra išlydomi ar aplydomi ir didelių greičiu (50-400 m/s) plazmos srauto nukreipiami į pagrindą. Nuo smūgio į pagrindą dalelės susiriša su paviršiumi mechaninio sukibimo pagalba, susiformuoja taip vadinama suplotą lamelinė struktūra, iš kurios ir bus suformuojama danga. Plazminis purškimas gali būti naudojamas nusodinti daugybę įvairiausių medžiagų, nuo keraminių, metalinių, polimerų ar kompozitų, dėl galimybės lengvai valdyti ir plačiame intervale keisti plazmos temperatūrą ir greitį. Taip pat žaliavos gali būti įvairios: milteliai, strypai, vielos ar net skystas tirpalas arba suspensija. Principinė plazmotrono schema pateikta 1.2.1 paveiksle.

Plazminio purškimo procesai pasižymi dideliu nusodinimo greičiu, maža įrangos ir apdirbimo kaina, galimybe padengti įvairios formos paviršius, sukelia minimalią substrato degradaciją ir galima formuoti įvairaus storio dangas. Tačiau, jis turi ir trūkumų: dangos pasižymi sąlyginai nedidele adhezija, maža keliamąja galia, savybių anizotropiškumu, bei yra porėtos. Tačiau dangų porėtumas gali būti ir naudingas, kai yra reikalinga atitinkama mikrostruktūra, pvz. žinoma, jog porėtumas mažina šiluminį laidumą ir skatina kaulų augimą biomedicininėmis dangomis. Taip pat plazminiu purškimu formuojamos abrazyvinės, dilimui ir korozijai atsparios dangos[11].



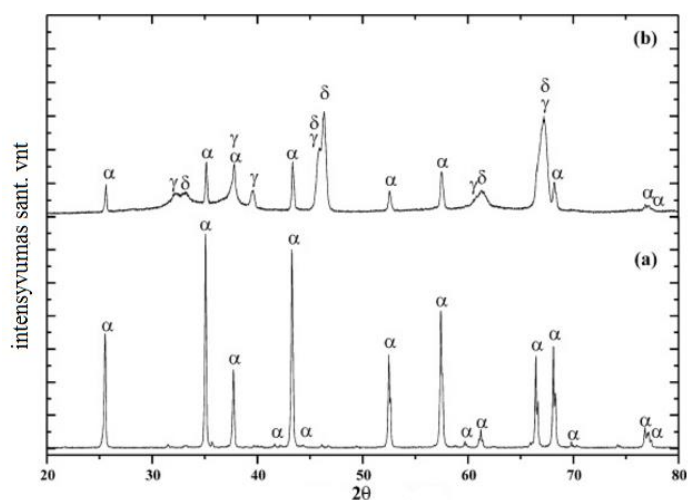
1.2.1 pav. Plazmotrono schema [11]

Literatūroje pažymima [8-12], kad fazinę dangų sudėtį galima keisti įvairiais būdais:

- Naudojant atitinkamos sudėties ar formos miltelius.
- Keičiant plazminio purškimo parametrus, dangų formavimo metu.
- Naudojant įvairius terminius dangų apdorojimo procesus.

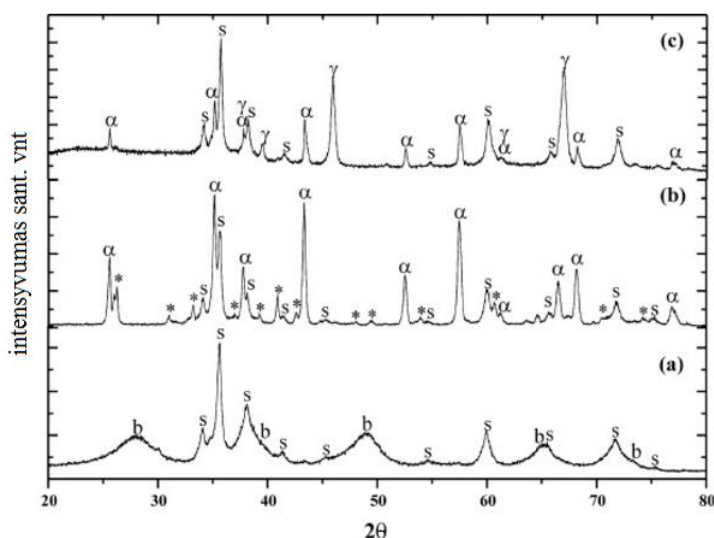
### 1.3. Formavimo parametų ir atkaitinimo temperatūros įtaka keraminių dangų struktūrai.

Naudojamų  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miltelių rūšies įtaką dangų struktūrai, XRD tyrimuose nagrinėjo S. Jiansirisomboon, bei kiti autoriai [12]. Savo eksperimente jie naudojo keletą skirtingų miltelių tipų dangoms formuoti naudojant plazminį purškimą - A2000 VPS/LPPS sistemą, bei tyrė miltelių rūšies įtaką gautų dangų struktūrai. 1.3.1 paveiksle a) pateikta komercinių Amdry6060  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miltelių ir b) iš jų suformuotos dangos rentgenogramos. Kaip matome iš 1.3.1 pav. pradiniai milteliai yra sudaryti tik iš  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fazės. Tačiau suformuotoje dangoje galima rasti  $\gamma$  ir  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fazės kiekis ženkliai sumažėja, lyginant su pradinuose milteliuose esama  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  faze.



1.3.1 pav. a) Amdry6060  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miltelių ir b) iš jų suformuotos dangos rentgenogramos [12]

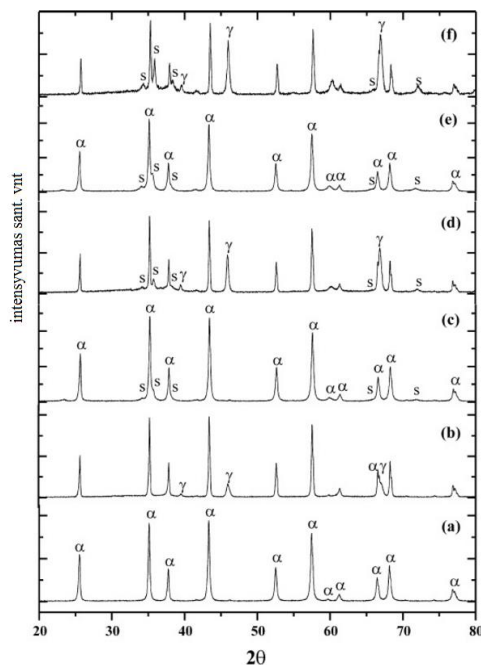
1.3.2 paveiksle a) pateikti zolių-gelio metodu nusodinti  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  nanokompozitiniai milteliai, kurie susideda iš bemitos ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) ir SiC. 1.3.2 pav. b) pavaizduota miltelių rentgenograma po 2 valandų terminio apdirbimo argono dujose esant  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Matome, jog bemitas aukštatemperatūrio proceso metu virto į  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , taip pat randame susiformavusias ir naujas fazės – tai aliumosilikato ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ ). Jau po plazminio purškimo dangoje matome keletą fazių, tai  $\alpha\text{-SiC}$ ,  $\gamma$  ir  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [12].



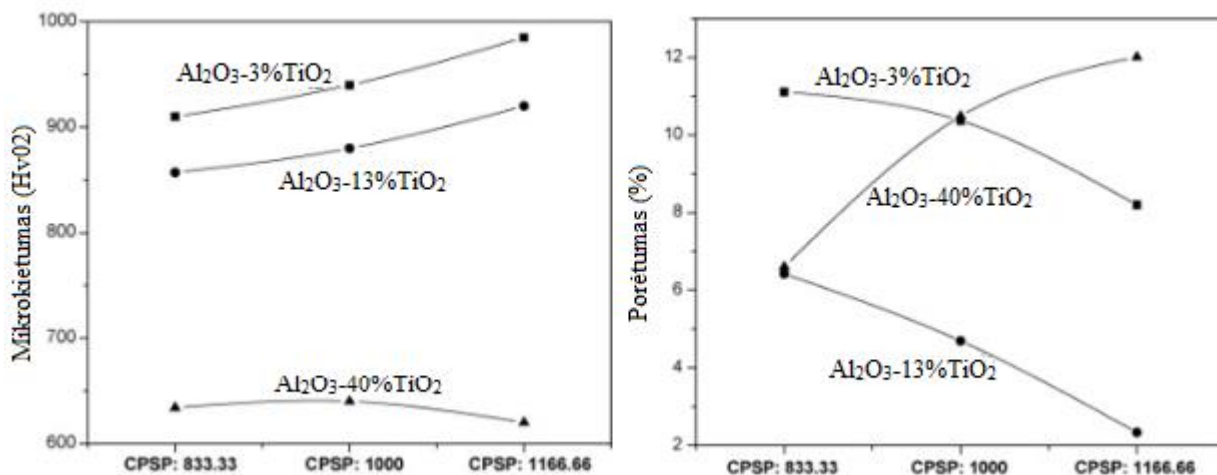
1.3.2 pav. a) zolių-gelių  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  miltelių, b)  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 2 val. atkaitintų ir c) iš miltelių suformuotos dangos rentgenogramos. (b-bemitas; s-SiC; \* -aliumosilikatas) [12]

1.3.3 paveiksle pateikta keletas rentgenogramų: a) džiovintų šalčiu (freeze-dried)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miltelių susidedančių vien iš  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fazės, o po purškimo b) iš jų suformuotos dangos, kurioje jau galime rasti ne tik  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , bet ir  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 1.3.3 pav. c) ir d) atitinkamai pateiktos technologiškai apdirbtų  $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%$  SiC nanokompozitinių miltelių, bei iš jų suformuotos dangos rentgenogramos. Technologiškai apdirbtuose milteliuose dominuoja  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kartu su SiC faze, o suformuotoje

dangoje, matomas ir  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės susidarymą. Panašios tendencijos pastebėtos ir naudojant miltelius su didesniu (20 %) silicio karbido kiekiu (1.3.3 pav. e ir f). Autoriai nustatė, kad nepriklausomai nuo SiC koncentracijos, visose plazminių purškimo suformuotose dangose susidaro  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nors milteliuose gama fazės nebuvo. Didinant SiC priemaišų kiekį nuo 0 iki 20 %, suformuotose dangose  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės smailių intensyvumas didėja.



**1.3.3 pav.** a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miltelių b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miltelių dangos c)  $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%$  SiC miltelių d)  $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%$  SiC dangos e)  $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%$  SiC miltelių f)  $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%$  SiC dangos rentgenogramos. (nepažymėtos smailės -  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [12])

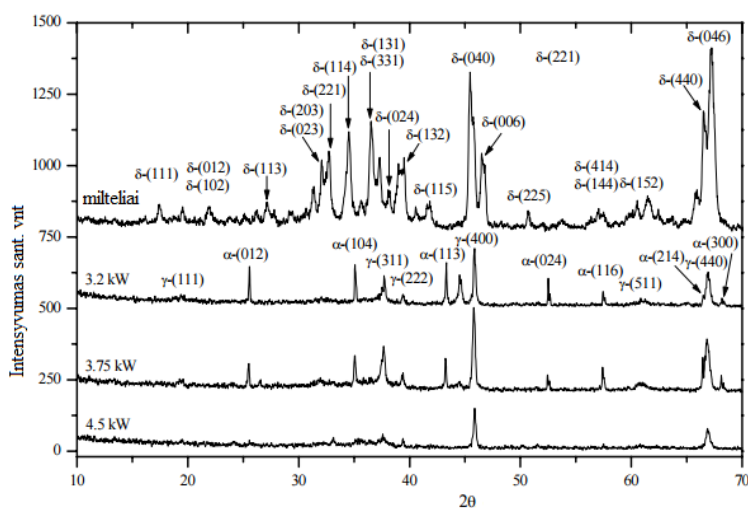


**1.3.4 pav.**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  dangų a) kietumo ir b) porėtumo priklausomybės nuo CPSP [13].

S. Yugeswaran [13] tyrė ir naudojamų miltelių sudėties ir kritinio plazminio purškimo parametro (CPSP) įtaką aliuminio oksido dangos fazės kitimu. Jis savo eksperimento metu tyrė  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  kompozitinės dangos kietumą, naudojant skirtingą titano oksido miltelių kiekį ir keičiant CPSP. Šio eksperimento metu buvo nustatyta, jog didžiausias dangos kietumas (983 Hv02) buvo

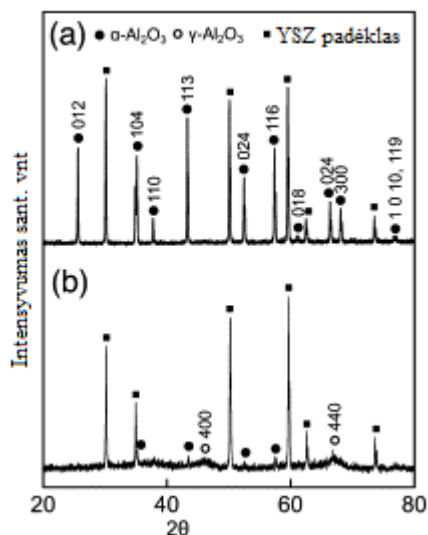
pasiektas, kai  $\text{TiO}_2$  koncentracija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  milteliuose buvo 3% ir esant didžiausiam CPSP. Kuomet titano oksido koncentracija buvo 13%, dangos kietumas keičiant CPSP kinta identiškai, tačiau pati kietumo vertė yra ~7 % mažesnė (1.3.4 pav. a). Naudojant žymiai didesnę (40%) titano oksido kiekį gautų  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  dangų kietumas yra net ~37 % mažesnis (622 Hv02). Pradinių miltelių sudėties turi įtakos ir dangų porėtumo vertėms (1.3.4 pav. b). Kai titano oksido koncentracijai yra 3 ir 13 %, didinant CPSP vertę porėtumas nuosekliai mažėja, tačiau kai milteliuose titano oksido yra 40 %, didinant CPSP porėtumas - didėja.

Kaip kinta formuojamų  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangų rentgenogramos plazminio purškimo metu keičiant plazmotrono galią tyrė L. Marcinauskas [14]. 1.3.5 paveiksle pateiktos naudojamų miltelių, bei iš jų suformuotų dangų, esant skirtingoms plazmotrono galioms rentgenogramos. Iš jų matome, jog naudojami milteliai susideda daugiausia iš  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės, su nedideliu  $\gamma$  fazės kiekiu. Buvo nustatyta, jog didinant galią, dangoje gaunama vis daugiau  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės, kitos fazės pamažu dingsta. Taip pat pastebėta, jog esant didžiausiai plazmotrono galiai danga susideda tik iš kubinės (400) ir (440)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės.



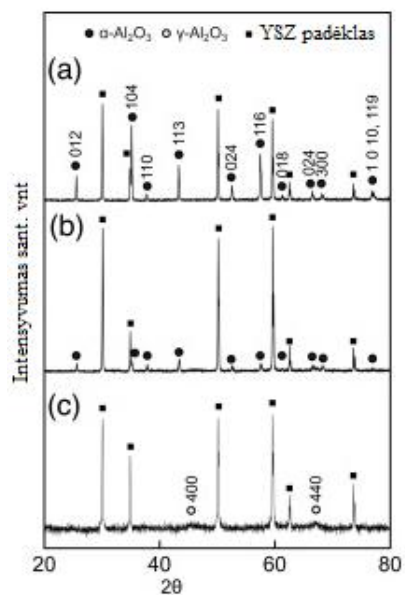
1.3.5 pav.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miltelių ir iš jų suformuotų dangų esant skirtingoms plazmotrono galioms rentgenogramos [14]

Dangos formavimo parametrų įtaką taip pat tyrinėjo M. Gao [15]. Šis autorius formavo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangas cheminiu nusodinimo iš garų fazės metodu, naudojant  $\text{CO}_2$  ir Nd:YAG lazerius. 1.3.6 paveiksle pateiktos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangų rentgenogramos suformuotos naudojant  $\text{CO}_2$  lazerį. 1.3.6 paveikslo b) dalyje matome, jog esant 0,2 kPa slėgiui ir 896 K temperatūrai, dominuojančios smailės priskiriamos  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazei, o mažo intensyvumo smailės rodo (400 ir 440)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės susidarymą. Vadinasi galime teigti, kad danga yra sudaryta iš  $\alpha$  ir  $\gamma$  fazių. 1.3.6 pav. a) dalyje matoma, jog sumažinus temperatūrą iki 833 K nepastebima jokių  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės užuomazgų, dangoje vyrauja tik  $\alpha$  fazė.



**1.3.6 pav**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangų suformuotų esant skirtingoms temperatūroms a) 896 K b) 833 K rentgenogramos [15].

Taip pat aliuminio oksido dangos buvo formuojamos ir naudojantis Nd:YAG lazeriu. Gauti rezultatai pateikti 1.3.7 paveiksle. Matome, jog šiuo lazeriu esant 1008 K temperatūrai bei 0,4 kPa slėgiui suformuota danga daugiausia susideda tik iš  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės. Padidinus slėgį iki 0,6 kPa jau pastebimas  $\alpha$  fazės sumažėjimas, jei  $\gamma$  fazės atsiradimas. Gaunama danga susidedanti iš šių abiejų fazių. Toliau padidinus slėgį iki 0,8 kPa gaunama vienos  $\gamma$  fazės danga. Taigi galima teigti, kad didinant slėgį gauname vis didesnę  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės kiekį dangose [15].



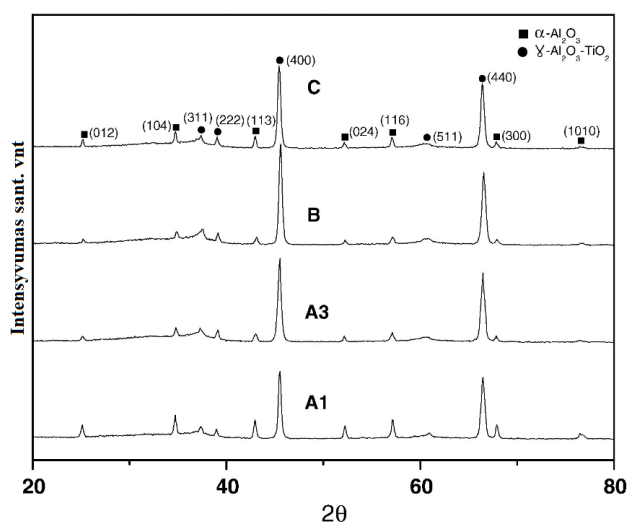
**1.3.7 pav.**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangų suformuotų Nd:YAG lazeriu esant 1008 K ir a) 0,4 kPa b) 0,6 kPa c) 0,8kPa slėgiui rentgenogramos [15]



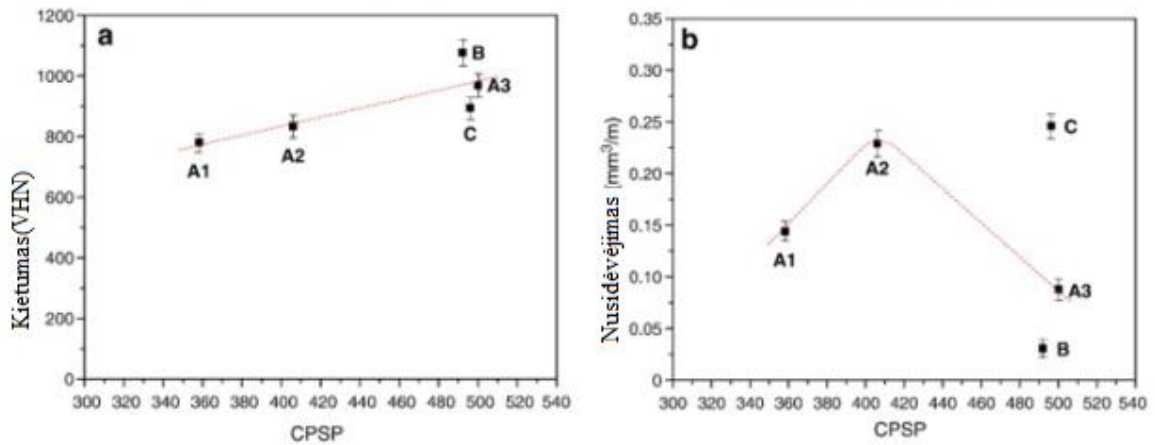
Labai panašius rezultatus pasiekė ir A. Ito [16] bei kiti autoriai savo eksperimento metu. Šie autoriai taip pat tyrė aliuminio oksido dangų su cirkonio oksido priemaišomis fazės kitimą cheminio garų nusodinimo metu, naudojant InGaAlAs diodinį lazerį. Šio eksperimento metu buvo keičiama tik temperatūra nuo 1000 iki 1207 K. Nustatyta, jog esant žemesnei temperatūrai dangoje pastebima tik  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazė. Tačiau padidinus temperatūrą iki 1207 K,  $\alpha$  fazės kiekis ženkliai sumažėja ir galima pastebėti ryškias  $\gamma$  fazės smailes. Naudojant tokio paties tipo lazerį, tačiau skirtingose temperatūrose 1373 K ir 1455 K dangas formavo ir Y. You [17] bei gavo labai panašius rezultatus. Autoriai nustatė, kad aukštesnė temperatūra yra palankesnė  $\gamma$  fazės formavimuisi, o žemesnėje dominuoja  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazė.

Plazminiame purškime vienas iš svarbiausių yra kritinis plazminio purškimo parametras (CPSP).  $CPSP = U \cdot I / G$ , kur  $U$  – įtampa;  $I$  – srovės stipris;  $G$  – naudojamų dujų srautas. (1)

Kaip kinta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> dangų struktūra, keičiant CPSP tyrė E. P. Song bei kiti autoriai [18] 1.3.8 paveiksle pateiktos eksperimento metu gautos rentgenogramos. Nustatyta, jog didinant CPSP mažėja (113)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> smailės intensyvumas, o (400)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazės smailės – didėja. Analogiškus pokyčius formuojant aliuminio oksido dangas savo darbuose gavo D. Goberman ir kiti [19], bei H. Lou ir kiti [20]. Taip nutinka todėl, kadangi didinant CPSP naudojami milteliai yra labiau aplydomi, kas yra būtina  $\gamma$  fazės susidarymo sąlyga. Taip pat mažinant purškimo atstumą pasiekiamos tos pačios tendencijos ( $\alpha$  fazės smailė mažėja, o  $\gamma$  – didėja). Taigi galima teigti, jog norint gauti daugiau  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazės, formuojamoje dangoje, reikalinga didinti CPSP arba mažinti purškimo atstumą.

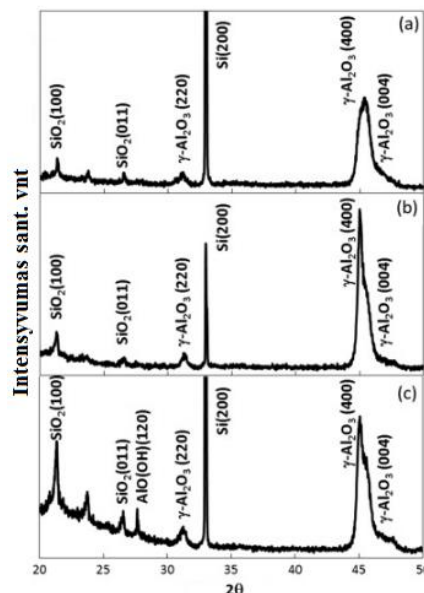


**1.3.8 pav.** Dangų suformuotų esant skirtingiems CPSP A1) 358 A3) 500 ir purškimo atstumams B) 67mm C) 93 mm, rentgenogramos [18]



1.3.9 pav.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangų a) kietumo ir b) nusidėvėjimo priklausomybės nuo CPSP [18]

Taip pat iš 1.3.9 paveikslo matome, jog didinant CPSP vertę nuo 358 iki 500, tiesiškai didėja ir dangos kietumas nuo  $1092 \pm 46$  VHN iki  $1324 \pm 36$  VHN, o didinant purškimo atstumą nuo 67 mm iki 93 mm - kietumas sumažėja nuo  $1396 \pm 67$  VHN iki  $1311 \pm 51$  VHN. Didinant CPSP vertę iki 406 dangos nusidėvėjimas didėja, tačiau pasiekus 500 vertę yra mažiausias ( $0,088 \pm 0,014$   $\text{mm}^3/\text{m}$ ). Esant 67 mm purškimo atstumui dangos nusidėvėjimas yra  $0,031 \pm 0,007$   $\text{mm}^3/\text{m}$ , o padidinus atstumą iki 93 mm nusidėvėjimas padidėja net iki  $0,246 \pm 0,012$   $\text{mm}^3/\text{m}$  [18].



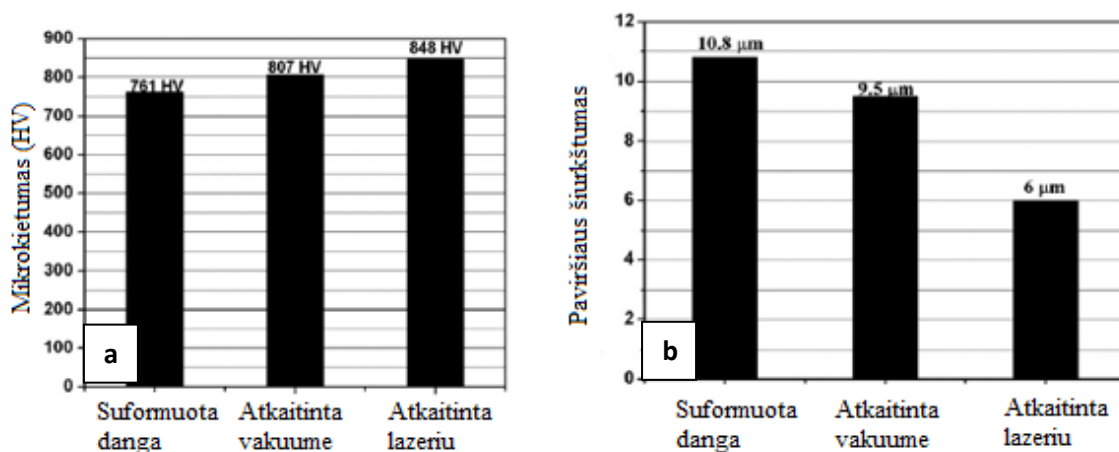
1.3.10 pav.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangų rentgenogramos: a) neatkaitintos, b) atkaitintos deguonies aplinkoje, c) vandens garų aplinkoje [21].

Dangos fazinę sudėtį taip pat galima pakeisti jau po formavimo, t.y atkaitinimo metu. Kristalinių  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dangų suformuotų ant silicio padėklo fazės kitimą tyrė K. Oishi ir kiti [21]. 1.3.10 paveiksle pateiktos trijų, eksperimente naudotų, dangų rentgenogramos. Matome, suformuotoje

dangoje yra ryški (400)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės smailė, taip pat matomos ir Si padėklo, bei susidariusio oksido smailės, kaip ir kita (220)  $\gamma$  fazės smailė. Atlikus atkaitinimą 1150 °C temperatūroje deguonies atmosferoje 9 valandas (1.3.10 pav. b), Matoma, jog ryškiai išaugo (400)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės smailės intensyvumas. Rezultatai rodo, jog atkaitinimo metu danga dar labiau kristalizavosi. Kitų smailių intensyvumai pakito nežymiai, tačiau lyginant su (400)  $\gamma$  smailė, jų intensyvumai yra labai maži, todėl galime daryti išvada, jog dangoje dominuoja kristalinė (400) orientacijos  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazė. Suformuotos dangos taip pat buvo atkaitinamos, vandens garų aplinkoje 1000 °C temperatūroje 4 valandas. 1.3.10 pav. c) matome, jog kaip ir 1.3.10 pav. b) dalyje suintensyvėjusi (400)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazės smailė, bet jau mažiau negu praeitu atveju. Taipogi šiuo atveju suintensyvėja ir visos kitos smailės, tokios kaip (100) ir (011)  $\text{SiO}_2$  (kvarcas), (220)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei atsiranda nauja (120)  $\gamma$ - $\text{AlO}(\text{OH})$  fazė. Taip nutinka dėl cheminių ryšių susidariusių šlapios oksidacijos metu [21].

Aliuminio oksido dangų kietumą tyrė J. Sure [22]. Jo eksperimento metu plazminiu purškimu buvo formuojamos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 40%  $\text{TiO}_2$  dangos bei tiriamas dangų kietumo ir šiurkštumo kitimas, naudojant skirtingus šiluminio apdorojimo procesus. Eksperimentui atlikti buvo naudojami 3 bandiniai: pirmasis tik suformuotas, bet neapdirbtas bandinys, antrasis - apdorotas naudojant vakuuminį atkaitinimą (5 val. 1100 °C temperatūroje esant  $10^{-4}$  mbar slėgiui), trečiasis – apdorotas lazeriniu atkaitinimu (naudotas 400 mJ 1064 nm bangos ilgio Nd:YAG lazeris).

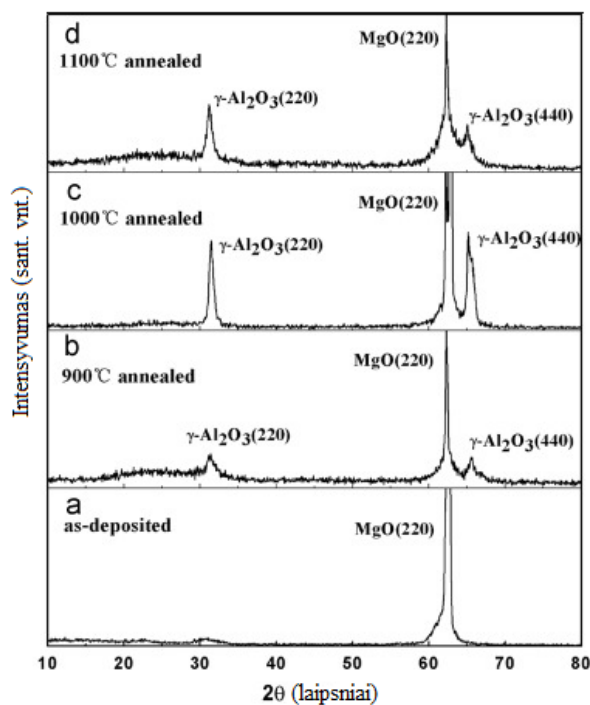
Dangų kietumo matavimai buvo atliekami įvairiose bandinių vietose, o 1.3.11 paveiksle pateiktos vidutinės kiekvieno bandinio reikšmės. Matome, jog neatkaitinta danga yra mažiausio kietumo (761 HV), taip yra dėl dangos porėtumo, mikro-įtrūkių, neišsilydžiusių, arba nepilnai išsilydžiusių sričių dangos paviršiuje. Vakuuminis atkaitinimas padidino dangos kietumą 6 % (807 HV), tačiau nepašalina visų dangoje esančių defektų. Kur kas efektyvesnis buvo lazerinis atkaitinimas, nes dėl padidėjusio mikrostruktūros kompaktiškumo ir paviršiaus homogeniškumo, dangos kietis padidėjo net iki 848 HV. Šis metodas tinka labiau, nes lazerinio atkaitinimo metu pašalinama daugiau dangos paviršiuje esančių defektų.



1.3.11 pav.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangų a) kietumo ir b) šiurkštumo priklausomybė nuo atkaitinimo [22]

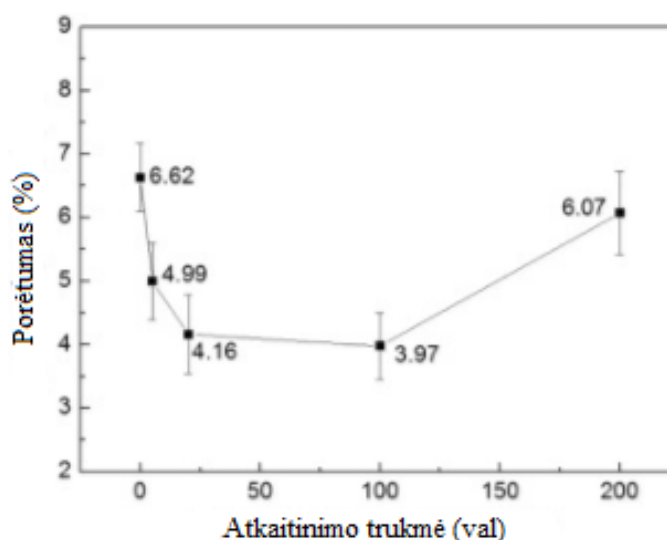
Taip pat buvo išmatuotas ir dangų paviršiaus šiurkštumas (1.3.11 pav b). Kadangi plazminiu purškimu suformuotos dangos pasižymi gan nemažu šiurkštumu dėl įvairių įtrūkių, nepilnai išsilydžiusių sričių, todėl neatkaitintos dangos šiurkštumas yra didžiausias (10,8  $\mu\text{m}$ ). Dangos atkaitinimas vakuumė šiurkštumą sumažino 12 % (iki 9,5  $\mu\text{m}$ ). Taip įvyko, nes vakuuminio atkaitinimo metu pakito tik nepilnai išlydytos sritys dangos paviršiuje, bet dauguma defektų dangoje išliko. Didžiausias šiurkštumo pakitimas gautas naudojant lazerinį atkaitinimą. Dangos šiurkštumas sumažėjo net 45 % (iki 6,0  $\mu\text{m}$ ). Todėl galime teigti, jog visapusiškai yra geriau naudoti lazerinį atkaitinimą, nes šio atkaitinimo metu dangos paviršius tampa homogeniškas, pašalinama didelė dalis defektų, bei sutankinama struktūra.

Gama aliuminio oksido dangų, suformuotų ant magnio oksido pagrindo struktūros kitimo priklausomybę nuo atkaitinimo temperatūros tyrė Z. Li [23]. Šio eksperimento metu buvo tiriami 4 bandiniai, pirmasis – neatkaitintas, o kiti 3 atkaitinti 900 °C, 1000 °C ir 1100 °C temperatūroje vieną valandą. Dangų sudėtis tirta rentgeno spindulių difrakcijos metodu, o gauti duomenys pateikti 1.3.12 paveiksle. Suformuotos dangos rentgenogramoje matome labai neryškia (220)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fazės smaile ties  $2\theta = 30.9^\circ$ , kartu su labai intensyvia (220) MgO smaile. Tačiau atkaitinus dangas galima pastebėti, jog (220)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fazės smailės intensyvumas padidėja ir atsiranda nauja (440)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  smailė ties  $2\theta = 66^\circ$ . Autoriai nustatė, kad geriausios kristalinės struktūros danga, gaunama ją atkaitinus 1000 °C temperatūroje. Šie rezultatai rodo, jog dangos atkaitinimo temperatūra gali gerokai įtakoti dangos fazinę struktūrą.



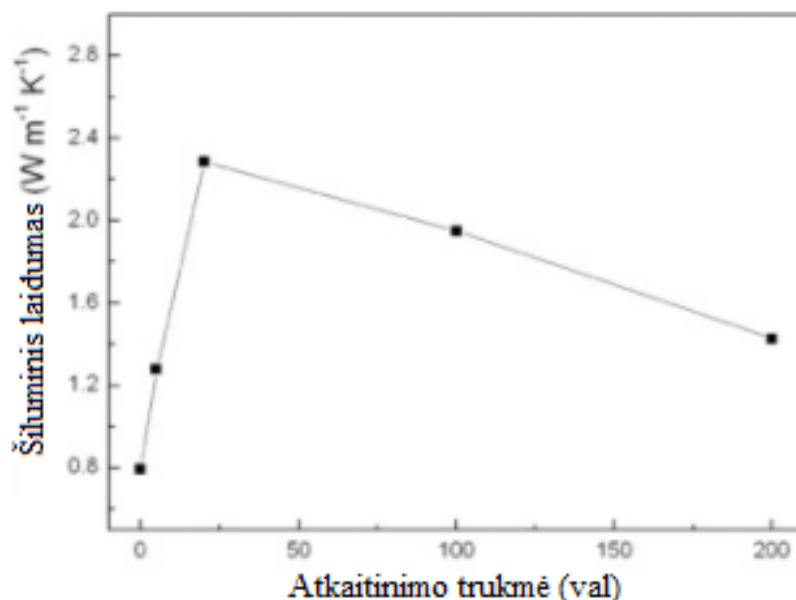
1.3.12 pav.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dangų rentgenogramos a) prieš ir po b) 900 °C c) 1000 °C d) 1100 °C atkaitinimo [23].

T. Liu [24] tyrė  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  dangų porėtumo bei šiluminio laidumo kitimo priklausomybę nuo atkaitinimo trukmės. Visos dangos buvo suformuotos identiškoms plazminio purškimo sąlygomis, o atkaitinimas vyko aukštos temperatūros krosnyje, deguonies aplinkoje,  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 10, 20, 100 bei 200 valandų. Kaip matome iš 1.3.13 paveikslo, suformuotos dangos porėtumas buvo 6,62 %, tačiau jau po 10 val. atkaitinimo, porėtumas sumažėjo iki 4,99 %. Toliau didinant atkaitinimo trukmę porėtumas vis mažėja, tačiau pasiekia minimaliausią vertę 3,97 %, kai atkaitinimas vykdomas 100 valandų. Padvigubinus atkaitinimo laiką iki 200 valandų, porėtumas padidėjo iki 6,07 %. Pradžioje matomas staigus porėtumo kritimas siejamas su dangos mikrostruktūros kitimu, kaip didesnių įtrūkių ir tarplamelinių porų susitraukimo, porų sąaugos difuzijos metu. Šio eksperimento metu, buvo nustatyta, jog lantanai difunduoja į dangos paviršių greičiau, negu cirkonis difunduoja gilyn – pastebimas Kirkendalio efektas, kurio metu susiformuoja tuštumos ar net matomos poros dangos struktūroje. Nustatyta, jog tuštumų ploto kiekis labai priklauso nuo atkaitinimo temperatūros ir laiko. Dėl šio priežasties atkaitinant bandinį 200 valandų, dėl skirtingų  $\text{La}_2\text{O}_3$  ir  $\text{ZrO}_2$  difuzijos greičių, susidaro papildomos tuštumos bei mikro poros.



1.3.13 pav. YSZ dangų porėtumo priklausomybė nuo atkaitinimo trukmės [24].

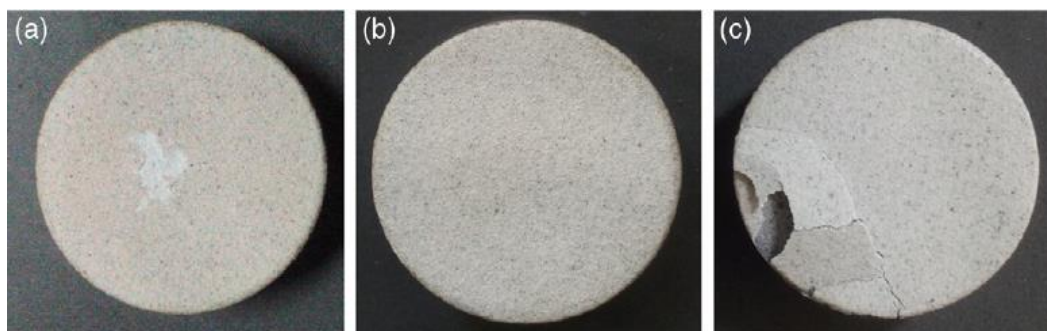
1.3.14 paveiksle pateiktas šių dangų šiluminio laidumo priklausomybės kitimas nuo atkaitinimo trukmės. Suformuotos dangos laidumas buvo  $\sim 0,79\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ . Atkaitinus vos 20 valandų dangos laidumas labai išauga iki  $2,28\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ , kuri yra panaši į blokinio YSZ. Tačiau toliau ilginant atkaitinimo trukmę laidumas jau ima mažėti ir po 100 valandų ir siekia  $1,95\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ , o atkaitinus 200 valandų sumažėja iki  $1,428\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ . Mažas, suformuotos dangos, šiluminis laidumas aiškinamas plazminio purškimo metu susidarantiomis unikalios lamelinės mikrostruktūros, kurioje yra didelis kiekis silpnai tarpusavyje susijusių sričių. Staigus laidumo padidėjimas įvyksta dėl įtrūkių išnykimo ir porų susijungimo, o porų dydis ir kiekis smarkiai įtakoja šiluminio laidumą vertę.



1.3.14 pav. YSZ dangų šiluminio laidumo priklausomybė nuo atkaitinimo trukmės [24].

J. H. Shin [25] tyrė plazminiu purškimu formuotų YSZ dangų trinties koeficiento kitimą prieš ir po 10 ciklų atkaitinimo  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje. Trinties koeficiento kitimas buvo tiriamas 4 skirtingose temperatūrose: kambario,  $200$ ,  $400$ , ir  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nustatyta, jog kambario,  $200$  ir  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje trinties koeficientai yra atitinkamai  $0,26$ ,  $0,32$  ir  $0,29$ . Tačiau didžiausias pokytis matomas esant  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrai, esant šioms sąlygoms trinties koeficientas sumažėja  $\sim 19\%$  (nuo  $0,38$  iki  $0,3$ ).

D. Yang tyrė  $Y_2O_3$  stabilizuoto  $ZrO_2$  (YSZ) dangų šiluminio atsparumo bei kietumo priklausomybę, nuo nanostruktūrinės dangos sudėties [26]. Rezultatai parodė, šiluminį atsparumą ir dangos kietį, galima valdyti keičiant nanostruktūrų koncentraciją dangoje. Šiluminio atsparumo bandymas buvo atliekamas ciklais, per  $30\text{ min.}$  bandinys įkaitinamas iki  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , po to įmetamas į vandenį, kurio temperatūra yra  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ir palaikomas  $10\text{ min.}$ , tuomet patikrinama ar danga nėra pažeista ir ciklas kartojamas iki  $50$  kartų. Bandinių nuotraukos po šiluminio atsparumo tyrimo pateiktos 1.3.15 paveiksle.



1.3.15 pav. YSZ dangų skaitmeninės nuotraukos po šiluminio atsparumo bandymų (25).

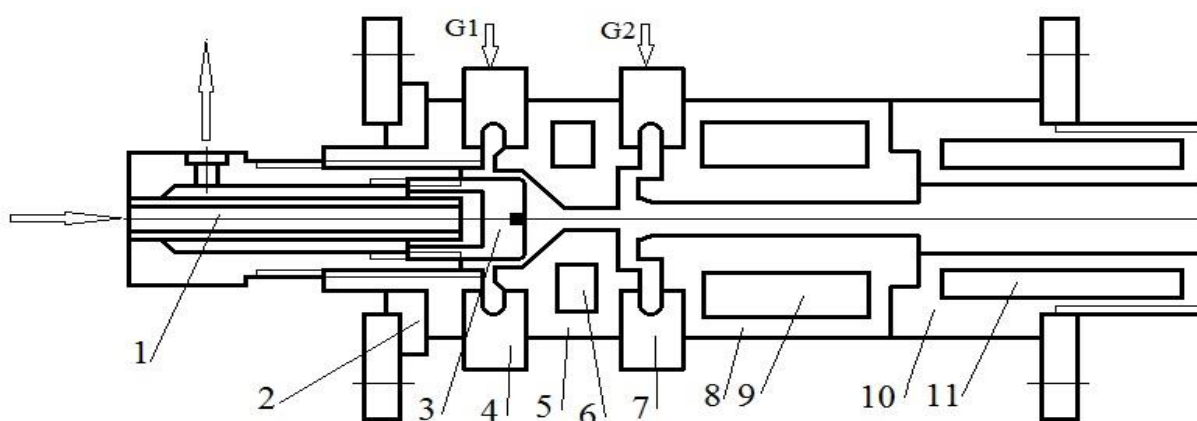
Kai nanostruktūrinių dalelių kiekis dangoje buvo santykinai mažas (~39 %), dangos pasižymėjo dideliu mikrokietumu (350 HK<sub>0.2</sub>), tačiau ypač mažu šiluminiu atsparumu, danga pažeista jau po 11 ciklą (1.3.15 pav. c). Kuomet nanostruktūrinių dalelių kiekis buvo ~60 %, danga pasižymėjo mažesniu mikrokietumu (480 HK<sub>0.2</sub>), bet šiluminis atsparumas gerokai išaugo t.y. pažeidimai pastebėti tik po 42 ciklą (1.3.15 pav. a). Tačiau geriausiomis savybėmis pasižymėjo danga, kurioje buvo apie 52 % nanostruktūrinių dalelių. Ši danga nebuvo pažeista net ir po 50 atkaitinimo ciklą (1.3.15 pav. b), o mikrokietumas didžiausias iš visų dangų – 540 HK<sub>0.2</sub> [25].

Keraminių dangų ir jų kompozitų pasižyminčių atsparumu šilumai ir tinkamų darbui aukštose temperatūrose (virš 400 °C) poreikis nenumaldomai auga, reikalingos kokybiškos ir patvarios dangos įvairių detalių bei įrenginių apsaugai. Daugelis mokslinių grupių atlieka keraminių dangų tyrimus siekiant įvertinti šiluminio poveikio įtaką dangų fizikinėms, mechaninėms bei cheminėms savybėms. Viena iš aktualiausių problemų, ribojanti keraminių dangų taikymą aukštose temperatūrose yra prasta ar nepakankama adhezija tarp dangos ir pagrindo. Tai lemia ieškoti ne tik naujų medžiagų, junginių ar jų kompozitų, bet ir optimalių formavimo metodų ir atitinkamų sąlygų. Nuolatos yra kuriamos naujų medžiagų ir formavimo sąlygų kombinacijos, tiriamos šių dangų struktūra ir savybės, siekiama įvertinti dangų struktūros ir savybių kitimą įvairiose temperatūrose, nustatyti maksimalias darbo temperatūras ir kt. Technologijoms vystantis į priekį, didėja keraminių dangų poreikis ir išsamūs, dangų skirtų darbui kintamos ar aukštos temperatūros sąlygomis, tyrimai yra ne tik reikalingi, bet ir būtini.

## 2. Medžiagos ir tyrimų metodai

### 2.1. Plazminis purkštuvai

Darbe naudotas linijinis nuolatinės srovės plazmos generatorius, sukonstruotas Lietuvos Energetikos Institute [27]. Plazmos generatorius susideda iš anodo, katodo ir darbinių dujų įpūtimo žiedo. Tarp dviejų elektrodų suformuojamas lankinis išlydis, kuris įkaitina leidžiamas darbinės dujas – orą. Kaitinamos dujos išsiplečia ir yra pagreitinamos, bei išmetamos per purkštuvą. Medžiagos milteliai įvedami į plazmos srautą, kur šie aplydomi arba išlydomi visiškai ir išpurškiami ant pagrindo. Plazmos generatorius aušinamas vandeniu. Plazminiu būdu dangos sudaromos iš daugybės dispersinių dalelių, kurios atsitrenkusios į pagrindą susisluoksniuoja. Suformuotos dangos storis gali kisti nuo keleto iki kelių šimtų mikrometrų.



**2.1.1 pav.** Plazmotrono schema: 1,6,9,11 – aušinantis skystis (vanduo); 2,4,5 – izoliaciniai žiedai; 5 – tarpinė sekcija; 8,10 – anodas; 3 – katodas;  $G_1$ ,  $G_2$  – oro padavimas [27].

Plazmos generatoriaus aušinimui naudojama sistema, kurią sudaro vandens rezervuarai, siurbiai, jungiamieji vamzdžiai, valdymo ir matavimo prietaisai. Optimalus vandens slėgis sistemoje yra 0,8-1,0 MPa. Kontaktiniai manometrai sumontuoti oro ir vandens tiekimo sistemose, kad išjungtų elektros grandinė slėgio sumažėjimo atveju.

Plazmą formuojantis išvalytas oras 0,7 MPa slėgiu įpučiamas dviejose vietose: prie katodo ( $G_1$ ) ir tarp katodo bei anodo ( $G_2$ ) per kiaurymes izoliaciniuose žieduose tangentiškai pagrindiniam plazmos srautui. Tangentiškas oro įpūtimas sudarytas tam, kad lankas stabilizuotųsi kanalo centre, sumažėtų jo pulsacijos ir apsaugotų anodą nuo erozijos. Paskirstytas oro srautas sumažina šilumos nuostolius per kameros sienes. Lanko srovės stipris ir įtampos kritimas matuojami skaitmeniniais amperimetru ir voltmetru. Darbe, dangų formavimui, naudoto plazmos generatoriaus schema pateikta 2.1.1 paveiksle [27].

Plazmai formuoti buvo naudojamas oras kurio srautai  $G_1=0,82$  g/s;  $G_2=2,7$  g/s;  $G_3=1,5$  g/s;  $G_4=0,6$  g/s, taip pat įvedamas papildomas vandenilio srautas  $G_{H_2}=0,1055$  g/s. Dujų srautai buvo



laikomi pastovūs visų eksperimentų metu. Plazmotrono galia buvo 41,8 kW, kas leido pasiekti plazmos temperatūrą išėjime apie 3300 K, o srauto greitį apie 1400 m/s. Purškimo atstumas visais atvejais laikomas taip pat pastovus – 70 mm, purškimo trukmė 30 s.

Eksperimento metu buvo naudojami 3 tipų milteliai. Pirmieji – tai 98,5 % grynumo ir 50 - 140  $\mu\text{m}$  dydžio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  milteliai. Antrojo eksperimento metu naudoti 99,5 % grynumo ir 120  $\mu\text{m}$  dydžio aliuminio oksido milteliai. Trečiojo eksperimento metu naudoti komerciniai CERAC itriu stabilizuoto cikronio, 99 % grynumo ir 44  $\mu\text{m}$  dydžio milteliai, kuriuose yra 10 – 15 wt. % itriu priemaišų [28].

## 2.2. Skenuojantis elektroninis mikroskopas

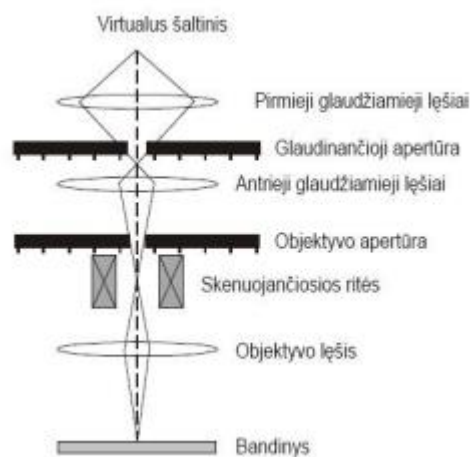
Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) naudojamas paviršiaus morfologijai bei struktūrai tirti. Šiuo metodu galima tyrinėti metalų, puslaidininkių, dielektrikų paviršius bei pjūvius. Taip pat ir organinių ar biologinių medžiagų struktūrą, bakterijas ar virusus.

Skenuojančiame elektroniniame mikroskope paviršiaus vaizdams gauti naudojamos elektronų šaltinio generuojamas elektronų pluoštas. Principinė mikroskopo schema pateikta 2.2.1 paveiksle.

Iš katodo emitavę elektronai elektriniais laukais įgreitinami, sufokusuojami į siaurą pluoštelį, kuris panaudojamas bandinio paviršiaus analizei. Vaizdas formuojamas dviem skirtingais principais, pasitelkiant 2 skirtingus detektorius.

Pirmasis – tai antrinių elektronų detektorius, reaguojantis į elektronus, kurie emituoja iš tiriamojo bandinio kai pastarasis sąveikauja su pirminiu elektronų pluošteliu. Antriniai elektronai patenka į detektorių, kuris registruoja energijas ir emisijos kampus. Taip suformuojamas vaizdas. Antrasis detektorius – pirminių arba išsklaidytų elektronų detektorius. Jis registruoja pirminius elektronus, kurie atsispindi nuo bandinio ir pagal sklaidos kampus formuoja vaizdą. Konkretaus skenuojančio elektroninio mikroskopo formuojamų vaizdų kokybę apsprendžia elektronų šaltinio dydis ir forma, o taip pat elektronų įgreitinimo įtampa ir pluoštu pernešamos srovės dydis.

Vakuumo sudarymo sistema reikalinga, jog elektronai susidūrę su atmosferos dujų molekulėmis neišsklaidytų. Susidūrę elektronai prarandą energijos, pakinta jų trajektorija, kas blogina vaizdo ryškumą bei kontrastą. Esant aukštai įtampai, padidėjus drėgmei galimi įvairūs prasimušimai ir aparatas gali būti sugadintas. Kuo didesnis vakuumas nuo geresni vaizdo ryškumas ir kontrastas.



2.2.1 pav. Skenuojančio elektroninio mikroskopo schema [29]

Norimą didinimą leidžia reguliuoti vaizdo stebėjimo, kontrolės ir valdymo sistema. Šiuos mikroskopu vaizdą galima padidinti nuo 15 iki 100000 kartų, sistema taip pat leidžia reguliuoti vaizdo kontrastą bei šviesumą, taip pat fokusuoti vaizdą ekrane. Galima rinktis atsispindėjusių arba antrinių elektronų režimą, elektroniniu būdu paslinkti vaizdą ekrane x ir y kryptimis. Mikroskopo didinimas – tai vaizdo ekrane ir skenuojamojo bandinio ploto santykis, o skiriamąją gebą nulemia elektronu pluošto skerspjūvio plotas bandinio plokštumoje [29].

Darbe naudotas Hitachi S-3400N skenuojantis elektroninis mikroskopas, esantis Lietuvos energetikos instituto, vandenilio energetikos technologijų centre. Matuota esant 100, 200 ir 500 kartų didinimui.

### **2.3. Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija**

Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (EDS) naudojama atskirti įvairių elementų charakteringus rentgeno spindulius į energijos spektrus. Tuomet programine įranga išanalizuojami šie spektrai, norint nustatyti atitinkamus elementų kiekius. EDS analizės metodu galima nustatyti cheminę medžiagos sudėtį ir sudaryti žemėlapi.

Energijos dispersijos sistemos dažniausiai yra integruojamos į skenuojantį elektroninį mikroskopą. EDS sistemoje yra jautrus Rentgeno spindulių detektorius, skysto azoto talpykla aušinimui ir programinė įranga surinkti ir išanalizuoti energijos spektrus. Detektorius pritvirtintas darbinėje kameroje prie stovo aušinamo skystu azotu. Dažniausiai naudojami Silicio ličio detektoriai, kurie veikia žemose įtampose, norint pagerinti jautrumą, bet naujais pažangūs tyrimai detektorių technologijoje leido pradėti gaminti silicio dreifo detektorius, kurie gali veikti be skysto azoto aušinimo.

EDS detektorius susideda iš kristalo, kuris absorbuoja ateinančių rentgeno spindulių energiją, tuomet laisvieji elektronai kristale sukuria elektros srovę. Rentgeno spinduliu absorbcija paverčiama atitinkamo dydžio elektros srove. Šie elektriniai signalai yra proporcingi charakteringiems rentgeno spindulių spektrams [30].

Darbe naudotas Bruker X FLASH QUAD 5040 spektroskopas, esantis Lietuvos energetikos institute, vandenilio energetikos technologijų centre. Informacija gauta iš 1,05 mm<sup>2</sup> ploto, matuota 3 kartus skirtingose vietose.

### **2.4. Rentgeno spindulių difrakcija**

Rentgeno spindulių difrakcijos metodas (XRD) dažniausiai naudojamas nustatyti kristalinių medžiagų fazinę sudėtį. Dabar šis metodas yra plačiai taikomas įvairioms medžiagoms tirti.

Rentgeno spindulių difrakcija remiasi monochromatinių rentgeno spindulių ir kristalinio bandinio interferencija. Rentgeno spinduliai generuojami katodiniame vamzdyje, filtruojami, jog būtų gaunami monochromatiniai spinduliai. Dėl sąveikos tarp spindulių ir bandinio, gaunama konstruktyvi interferencija, kuomet yra tenkinama Brago lygtis ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ). Ši lygtis susieja

elektromagnetinės bangos ilgį su difrakcijos kampu ir kristalinės gardelės tarpais. Šie difragavę rentgeno spinduliai yra sugaunami detektoriaus, apdorojami ir suskaičiuojami. Skenuojant bandinį per  $2\theta$  bangų diapazoną, visos įmanomos gardelės difrakcijos kryptys pasiekiamos, dėl įvairios medžiagos galimos orientacijos. Visi difrakcijos metodai paremti Rentgeno spindulių generavimu rentgeno vamzdyje. Šie spinduliai nukreipiami į bandinį, ir surenkami difragavę spinduliai.

Rentgeno spindulių difraktometrai susideda iš 3 pagrindinių elementų: rentgeno vamzdžio, bandinio laikiklio ir rentgeno spindulių detektoriaus. Spinduliai generuojami elektroniniame vamzdyje, kaitinant siūlelį išlaisvinti elektronams, šie elektronai įgreitinami link taikinio, kurį jie pradeda bombarduoti. Kai elektronai įgauna pakankamai energijos išmušti bombarduojamos medžiagos vidinių sluoksnių elektronus, gaunamas charakteringas rentgeno spindulių spektras. Šis spektras susideda iš kelių komponentų, iš kurių dažniausias yra  $K_\alpha$  ir  $K_\beta$ .  $K_\alpha$  susideda iš  $K_{\alpha 1}$  ir  $K_{\alpha 2}$ .  $K_{\alpha 1}$  yra šiek tiek mažesnio bangos ilgio ir dvigubai intensyvesnis negu  $K_{\alpha 2}$ . Skirtingoms medžiagoms būdingi skirtingi bangos ilgiai. Būtinai filtravimas, norint gauti monochromatinius rentgeno spindulius, reikalingus difrakcijai.  $K_{\alpha 1}$  ir  $K_{\alpha 2}$  yra pakankamai arti vienas kito, kad būtų naudojamas jų abiejų vidurkis. Dažniausiai taikinio medžiagai naudojamas varis, jo  $K_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ . Bandinys ir detektorius yra sukami ir fiksuojamas atspindėtų spindulių intensyvumas. Kai veikiami bandinį spinduliai tenkina Brago lygtį, spinduliai interferuoja ir gaunamas ryškus intensyvumo padidėjimas. Detektorius užfiksuoja šį rentgeno spindulių signalą ir paverčia jį intensyvumu, kuris parodomas kompiuterio ekrane[31].

Darbe naudotas automatinis rentgeno spindulių difraktometras „D8 DISCOVER Bruker“, esantis Medžiagų Mokslo Institute. Gauti spektrai buvo apdorojami „Match! 3.4.2“ programine įranga.

## 2.5. Profilometras

Profilometras tai prietaisas skirtas matuoti mėginio profilį, norint apskaičiuoti paviršiaus šiurkštumą [32]. Naudojami dviejų tipų profilometrai: kontaktiniai ir nekontaktiniai. Kontaktiniuose profilometruose naudojama deimantinė adata, kuria bandinys liečia pastovia jėga, judėdamas viena kryptimi, nustatyta atstumą. Profilometras gali nustatyti mažus paviršiaus nelygumus, kaip vietos funkciją. Tipinis profilometras gali nustatyti vertikalius nelygumus nuo 10 nm iki 1mm. Deimantinės adatos pozicija generuoja analoginį signalą, kuris yra paverčiamas skaitmeniniu, išsaugomas, išanalizuojamas ir pateikiamas kompiuterio ekrane.

Bandinių šiurkštumui išmatuoti buvo naudojamas „Mitutoyo SurfTest SJ-210“ kilnojamas matuoklis. Profilometru buvo matuojami 2 parametrai:

Vidutinis šiurkštumas ( $R_a$ ) – tai visų profilio aukščio nuokrypių verčių aritmetinis vidurkis, apskaičiuojamas pagal vidurinės linijos matavimus per visa bazinį ilgį ( $L$ ):

$$R_a = (|Z_1| + |Z_2| + |Z_3| + \dots + |Z_N|)N \quad (2)$$

Vidutinis kvadratinis šurkštumas ( $R_q$ ) – tai profilio aukščio nuokrypių kvadratinų verčių vidurkis, ištrauktas iš šaknies ir apskaičiuojamas pagal vidurinės linijos matavimus per visą bazinį ilgį ( $L$ )

$$R_q = [(Z_1^2 + Z_2^2 + Z_3^2 + \dots + Z_N^2)/N]^{1/2} \quad (3)$$

Kiekvienas bandinys buvo matuojamas po 5 kartus, skirtingose vietose. Matavimui buvo naudojamas 4 mm atstumas viena ašimi.

## 2.6. Saulės krosnis

Norint ištirti šiluminį bandinių atsparumą, buvo naudojama aukštos koncentracijos saulės krosnis „SF40“. Šioje krosnyje galima pasiekti iki 7000 kW/m<sup>2</sup> galią 12 cm skersmenyje. Ši krosnis yra sudaryta iš 100 m<sup>2</sup> atspindinčio paviršiaus plokščio heliostato, parabolinio koncentratoriaus, slopintuvo ir bandymo stalo, judančio trimis ašimis. Krosnies veikimo principas: heliostatas seka saulės judėjimą ir atspindi kolimuotus spindulius horizontaliai ir lygiagrečiai į optinę parabolinio koncentratoriaus ašį, kurioje saulės spinduliai yra sukonzentruojami ir nukreipiami į bandinį [33]. Saulės srautas gali būti valdomas atitinkamai reguliuojant elektromagnetinę sklendę, taip valdant temperatūrą tenkančia bandiniui. Prie bandinio dugno buvo tvirtinama termopora, taip matuojama pasiekiamą temperatūrą. Kai pasiekiamą 750-850 °C temperatūra kaitinimas sustabdomas 1 minutei, po to įjungiamas vėl. Taip buvo kartojama, kol buvo pasiektas norimas kaitinimo ciklų skaičius. Bandiniai iš visų pusių buvo apdėti aukštai temperatūrai atspariomis medžiagomis, norint išlaikyti tik tiesioginį dangos kaitinimą, kaip pavaizduota 2.6.1 pav.

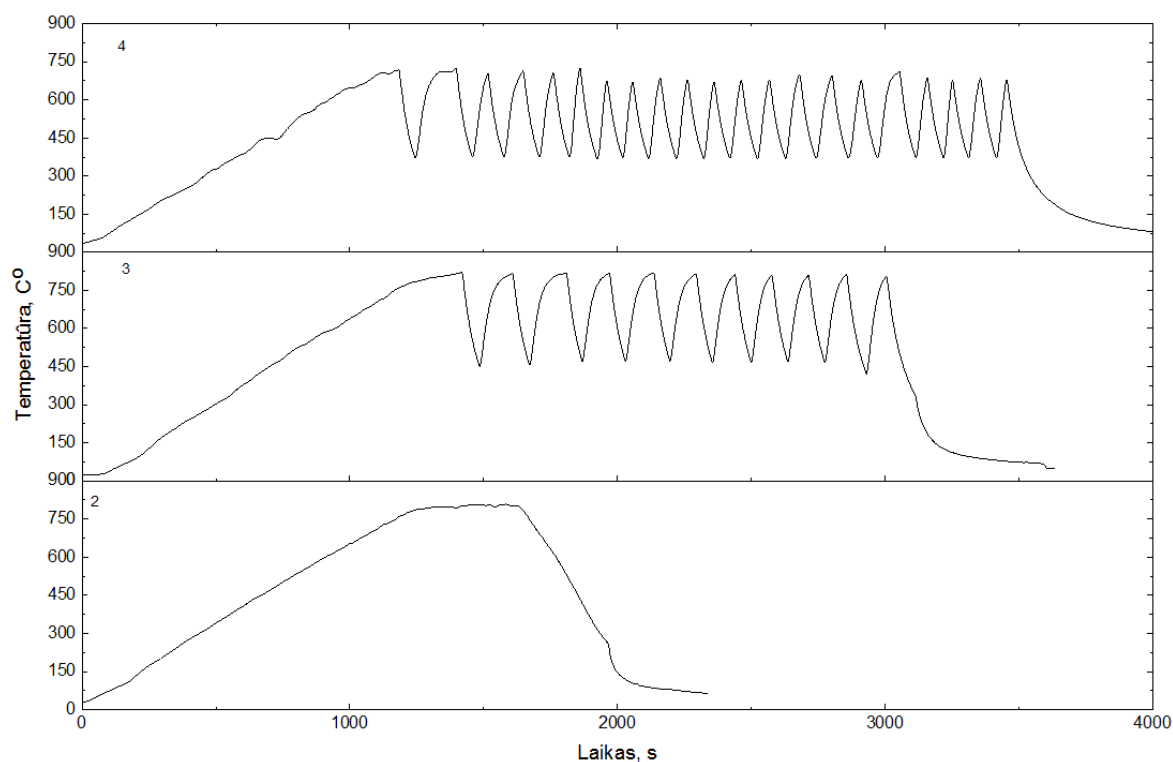


2.6.1 pav. Naudotos saulės krosnies vaizdas su bandiniu

### 3. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

Šio darbo metu buvo tiriami iš trijų skirtingų miltelių (98,5 % ir 99,5 % grynumo  $Al_2O_3$  ir 99 % grynumo YSZ) suformuotų dangų atsparumas cikliniam šilumos poveikiui. Su visais milteliai buvo formuojamos 4 dangos vienodomis sąlygomis, tačiau pritaikomas skirtingas atkaitinimo ciklų kiekis. Pirmasis bandinys nebuvo veiktas, antrasis atkaitintas vieną kartą, trečiasis – 10, o ketvirtasis 20 kartų.

3.1-ajame paveiksle pateikti atkaitintų bandinių kaitinimo grafikai. Kaip matome, antrasis bandinys buvo pakaitintas iki 800 °C tik kartą per 1581 sekundes, po to paliktas atvėsti. Trečiajam bandiniui kaitinimo ciklų skaičius buvo padidintas iki 10, pirmą kartą pakaitintas iki 800 °C šiek tiek greičiau, per 1418 sekundes, po to paliktas atvėsti iki 450 °C. Toks kaitinimas pakartotinai atliekamas reguliariais intervalais dar 9 kartus, temperatūrą keliant ir mažinant 800–450 °C intervale. Paskutinis – ketvirtasis bandinys buvo atkaitintas 20 kartų, panašiomis sąlygomis.

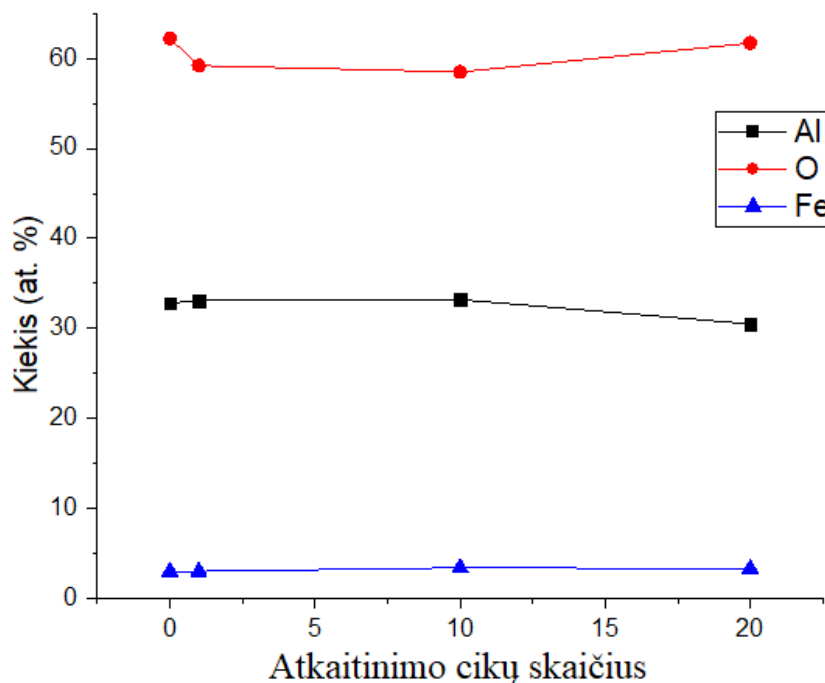


3.1 pav. Bandinių atkaitinimo grafikas

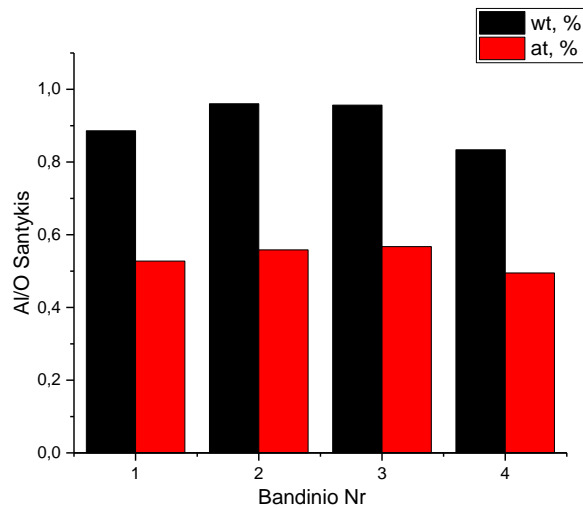
1 lentelė Elementinė dangų sudėtis

Koncentracija Elementas	Neatkaitintas		1 ciklas		10 ciklų		20 ciklų	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Aliuminis	41,8	32,8	41,9	33,1	40,2	33,2	38,3	30,5
Deguonis	47,2	62,2	43,6	59,2	42,1	58,5	45,9	61,7
Geležis	7,9	3,0	7,8	3,0	8,5	3,4	7,3	3,3
Kita	3,1	1,9	6,7	4,7	9,2	4,9	7,3	4,5

Atlikus šių dangų kaitinimą, buvo išmatuota dangų elementinė sudėtis pagal atomų skaičių (at, %), bei pagal masę (wt, %). Šios vertės buvo nustatytos matuojant kiekvieną bandinį 3 kartus, skirtingose jo vietose iš 1,05 mm<sup>2</sup> ploto, naudojantis rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (EDS). Vidutinės išmatuotos cheminių elementų vertės yra pateiktos 1 lentelėje. Nustatyta, jog neatkaitintoje dangoje aliuminio kiekis yra 42,2 % pagal masę ir 33,2 % pagal atomų skaičių. Vieną kartą atkaitintame bandinyje aliuminio kiekis šiek tiek padidėja iki 43,2 wt, % ir 34,1 at, %, tačiau didinat atkaitinimo ciklų skaičių iki 20, aliuminio kiekis dangoje jau pradeda mažėti iki 39,9 wt, % ir 31,5 at, %. Galime teigti, jog padidinus atkaitinimo ciklų skaičių iki 20, dalis aliuminio yra išmetama į aplinką. Su deguonimi pastebime truputėlį kitas tendencijas, suformuotoje dangoje deguonies yra ~ 47,6 % pagal masę ir 62,9 % pagal atomų skaičių. Atkaitinus vieną kartą, deguonies kiekis dangoje sumažėja iki 45,0 wt, % ir 61,11 at, %, o padidinus atkaitinimo ciklų skaičių iki 10, nukrenta iki 44,74 wt, % ir 60,61 at, %. Tačiau esant 20 atkaitinimo ciklų deguonies kiekis ženkliai išauga iki 47,8 wt, % ir 63,6 at, %, ir deguonies koncentracija yra artima neveiktos dangos vertėms. Kadangi deguonies koncentracija yra nežymiai didesnė už terminio poveikio nepatyrusią dangą, todėl galime teigti, jog esant pakankamam atkaitinimo ciklų skaičiui dangoje prasideda oksidacijos reakcijos su aliuminiu bei kitais dangoje esančiais elementais, kaip chromas, geležis ar fosforas, todėl gauname didžiausią deguonies kiekį iš visų bandinių. Tai puikiai parodo elementų priklausomybės nuo atkaitinimo ciklų skaičiaus grafikas, paveiktas 3.2 paveiksle.



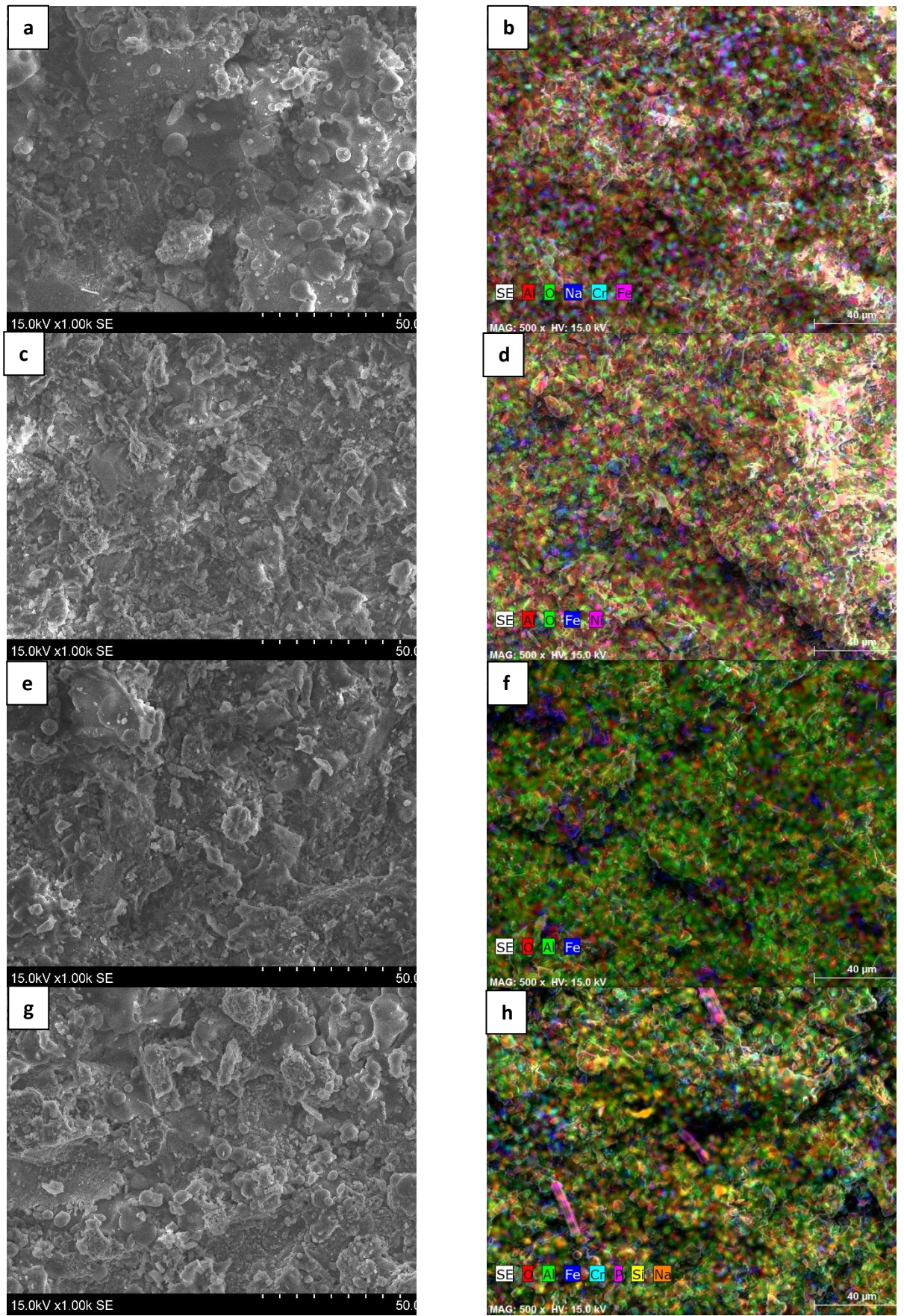
3.2 pav. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dangų elementinės sudėties priklausomybė nuo atkaitinimo ciklų skaičiaus



**3.3 pav.** Aliuminio ir deguonies kiekio santykis skirtingose dangose pagal masę ir atomų skaičių

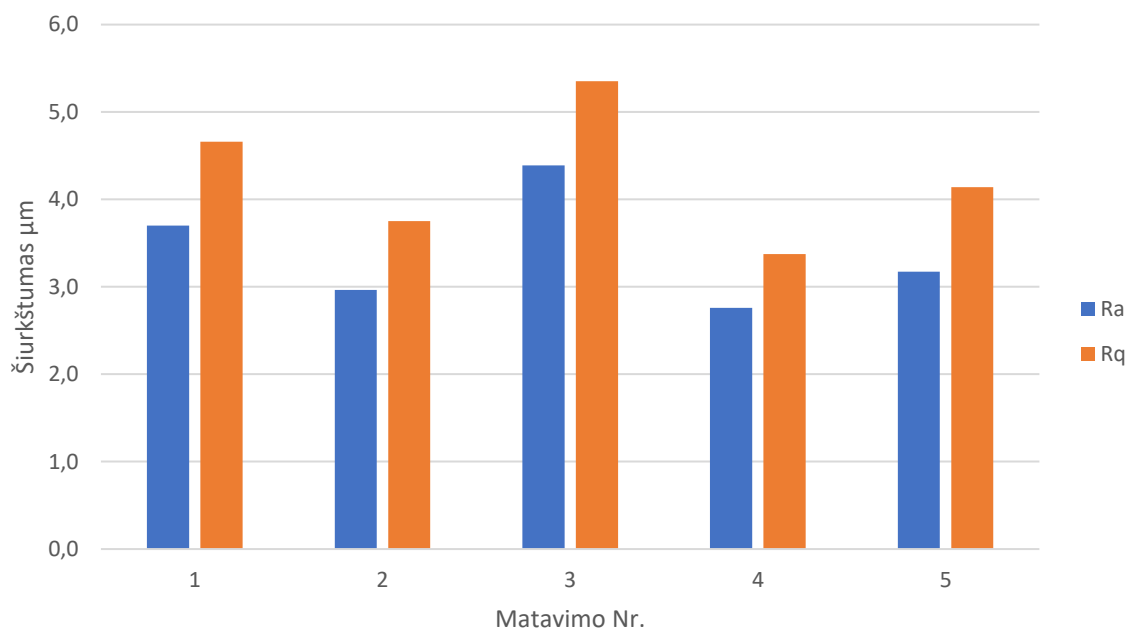
Aliuminio ir deguonies kiekio santykio kitimas dangose, esant įvairiam atkaitinimo ciklą skaičiui pateiktas 3.3 paveiksle. Pastebėta, jog didinant atkaitinimo ciklą skaičių iki 10, dangoje didėja aliuminio ir mažėja deguonies kiekiai, todėl Al/O santykis padidėja nuo 0,88 pagal masę (wt,%) ir 0.52 pagal atomų skaičių (at,%) iki 0,96 wt, % ir 0,57 at, %. Tačiau padidinus ciklą skaičių iki 20, dangoje prasideda oksidacijos reakcijos ir deguonies kiekis dangoje ženkliai padidėja, o aliuminio atvirkščiai – sumažėja, todėl sumažėja ir Al/O santykis iki 0,83 wt, % ir 0,49 at, %.

Suformuotų ir atkaitintų dangų paviršiaus vaizdai pateikti 3.4 paveikslo kairėje pusėje, o šių cheminių elementų pasiskirstymas dangų paviršiuje 3.4 pav. dešinėje. Iš SEM vaizdų neatkaitintoje dangoje a) galima pastebėti šiek tiek neišsilydžiusių dalelių, taip pat ryškiai matoma lamelinė dangos struktūra, gaunama plazminio purškimo metu vėstant dideliu greičiu išpurkštoms įkaitusioms dalelėms. Taip pat pastebime, jog danga nėra lygi, tačiau panaudojus atkaitinimo procesą danga jau tampa lygesnė, tai galime pamatyti iš 3.4 pav. c). Šioje nuotraukoje matome, jog dangos paviršius jau yra smulkesnis, kadangi atkaitinimo metu dalelės vėl apsilydo ir garuoja, gaunamas lygesnis dangos paviršius, taip pat dangos paviršiuje lamelinė struktūra jau nebėra tokia aiški kaip pirmame bandinyje. Padidinus atkaitinimo ciklą skaičių iki 10 (3.4 pav. e) ir 20 (3.4 pav. g), pastebimos panašios tendencijos, dangoje pastebimos vis smulkesnės ir labiau atsilydžiusios dalelės, o dangos paviršiuje vis labiau sunku įžvelgti lamelinę dangos struktūrą. Iš elementinės sudėties nuotraukų galime daryti išvadą, jog deguonis ir aliuminis yra tolygiai pasklidęs visame dangos plotyje, todėl jų savybės turėtų būti vienodos visoje dangoje. Esant 10 ir 20 atkaitinimo ciklams, dangoje ryškiau matomas deguonis, taip nutinka dėl prasidedančių oksidacijos reakcijų pakartotinių atkaitinimų metu [21], todėl 3.4 pav. f ir h nuotraukose dominuoja žalia spalva. Taip pat dangose randame ir kitų elementų, kaip geležis, chromas ar fosforas, šie elementai taip pat ganėtinai tolygiai pasklidę visame dangos plote, nors ir jų susitelkimas yra lokaliuose dangos srityse.



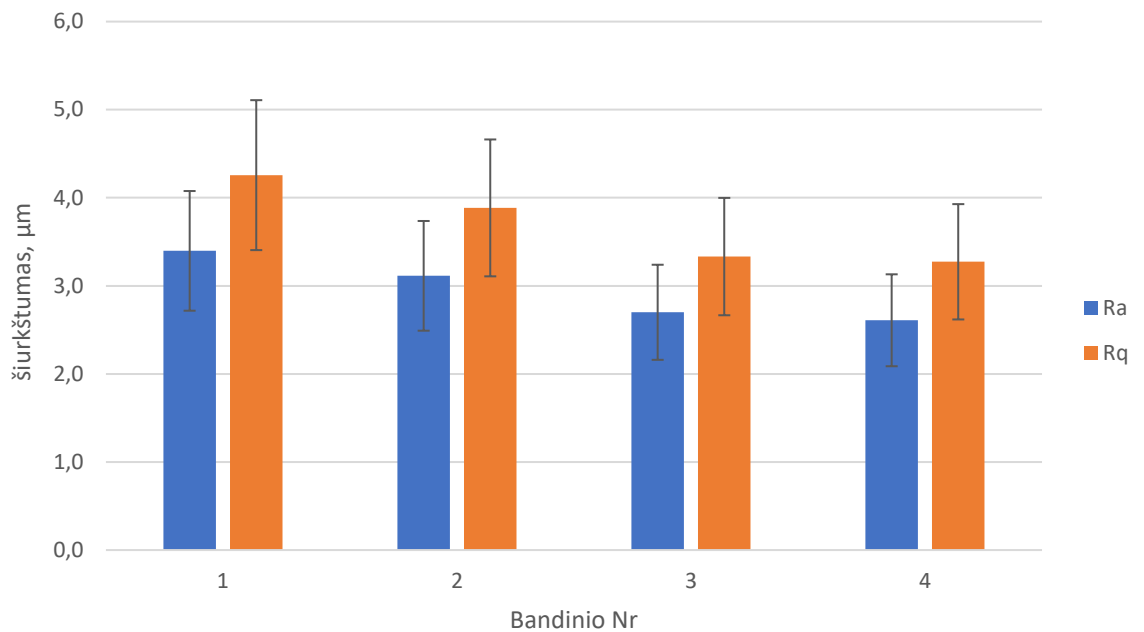
3.4 pav. Plazminiū purškimo suformuotų dangų morfologijos vaizdai (a-b) Nr. 1, (c-d) Nr. 2, (e-f) Nr. 3, (g-h) Nr. 4





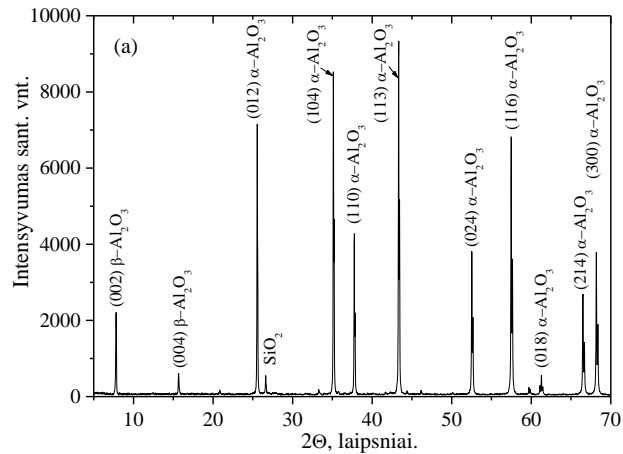
**3.5 pav.** Neatkaitinto bandinio šiurkštumo matavimo rezultatai

Pirmojo bandinio vidutinio šiurkštumo ( $R_a$ ) ir vidutinio kvadratinio šiurkštumo ( $R_q$ ) matavimų rezultatai pateikti 3.5 paveiksle. Priklausomai nuo pasirinktos matavimo vietos,  $R_a$  vertės kinta nuo 2,8  $\mu\text{m}$  iki 4,4  $\mu\text{m}$ , o  $R_q$  – nuo 3,4  $\mu\text{m}$  iki 5,3  $\mu\text{m}$ . Kaip matome iš 3.5 pav., skirtingose paviršiaus vietose šiurkštumai yra skirtingi, todėl norint apibendrinti visų bandinių rezultatus buvo imamos vidutinės gautų rezultatų vertės, kurios yra pateiktos 3.6 paveiksle. Atliekant kiekvieno bandinio matavimus buvo pastebėta, jog viena bandinio pusė visuomet buvo šiurkštesnė, todėl matavimų paklaidos yra nemažos. Kadangi šis fenomenas pastebėtas visose dangose, galime teigti, jog tai įvyko ne atkaitinimo proceso metu, tačiau formuojant dangas plazminio purškimo metu, dėl nevienodo dalelių prilipimo skirtingose dangos vietose ar dalelių išgaravimo, dėl aukštos temperatūros dangų formavimo metu.



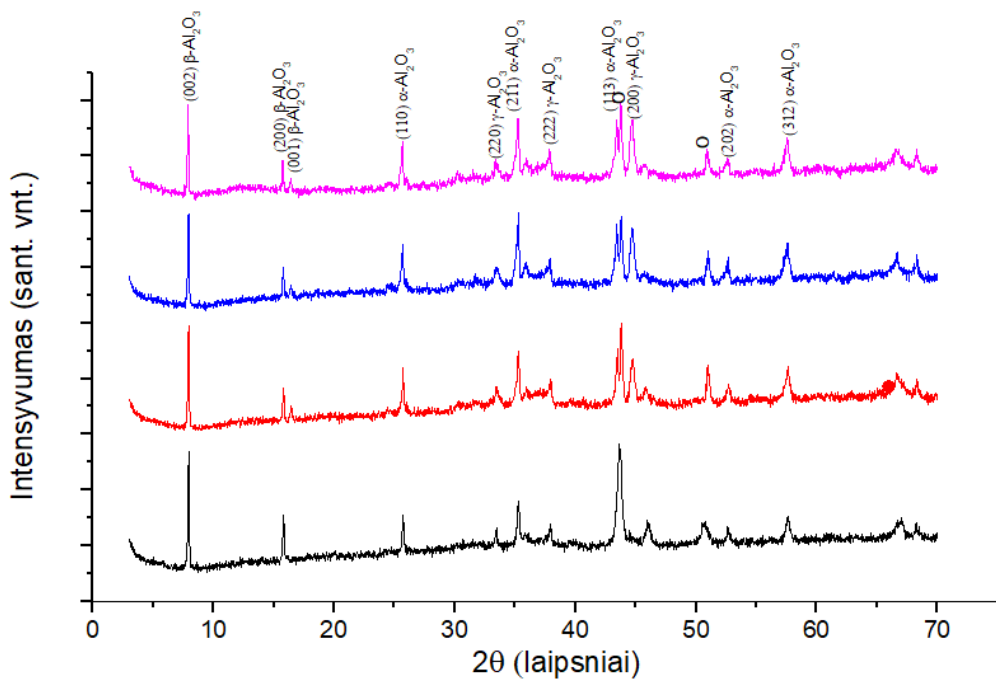
**3.6 pav.** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dangų šiurkštumo kitimas

3.6 paveiksle matome, jog neatkaitinta danga pasižymėjo didžiausiu vidutiniu (3,397 µm) ir vidutiniu kvadratinu šiurkštumu (4,257 µm). Atkaitinus vos vieną kartą, R<sub>a</sub> vertė sumažėja iki 3,114 µm, o R<sub>q</sub> iki 3,885 µm. Didinant atkaitinimo ciklų skaičių, dangų šiurkštumas toliau mažėja ir pasiekus 20 ciklų skaičių R<sub>a</sub> sumažėja iki 2,609 µm ir R<sub>q</sub> iki 3,273 µm. Todėl galime pavirtinti SEM vaizdų rezultatus ir teigti, jog bandinių atkaitinimas visapusiškai mažina dangų šiurkštumą. Taip nutinka dėl atkaitinimo metu vykstančių cheminių reakcijų ir atkaitinant dangos paviršiuje esančios dalelės įgyja pakankamai energijos, jog prasidėtų faziniai virsmai, bei dangos struktūros pasikeitimas, dėl kurio dangos paviršiaus nelygumai mažėja, užpildomos tuščios dangoje esančios ertmės bei mažėja įvairūs reljefo nelygumai, kaip pastebėjo ir J. Sure bei kiti autoriai [22]. Dalelės persitvarko užpildydamos tuščias dangos vietas, pereidamos iš aukštesnių dangos vietų. Po 10 ciklų gaunamos R<sub>a</sub> ir R<sub>q</sub> 2,7 µm ir 4,0 µm, o toliau didinant atkaitinimo ciklų skaičių šios vertės sumažėja iki 2,6 ir 3,3 µm. Gauti rezultatai rodo, kad dangos šiurkštumas sumažėjo net 23 %, kai danga yra 20 kartų kaitinama ir vėsinama 400–750 °C intervale. Taip pat pastebėta, jog net ir po 20 atkaitinimo ciklų, danga lieka neatšokusi nuo padėklo ir joje nepastebima jokių adhezijos suprastėjimo pėdsakų. Tai rodo, jog danga yra tvirtai sukibusi su nerūdijančio plieno pagrindu, net ir nenaudojant pasluoksnio adhezijai pagerinti. Todėl danga yra atspari šiluminiam poveikiui ir tinka naudojimui įvairiose pramonės šakose, kuriose yra naudojamas kaitinimas įvairiais intervalais.



3.7 pav. 98,5 % grynumo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miltelių rentgenograma

3.7 paveiksle pateikta bandyme naudotų 98,5 % grynumo aliuminio oksido miltelių Rentgeno spindulių difrakcijos rentgenograma. Šie milteliai pagrįdė susideda iš  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , nors pastebimas ir nedidelis kiekis (002) ir (004)  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  fazės, kuriuos aptinkame ir jau suformuotoje dangoje, bei menkas  $\text{SiO}_2$  kiekis.

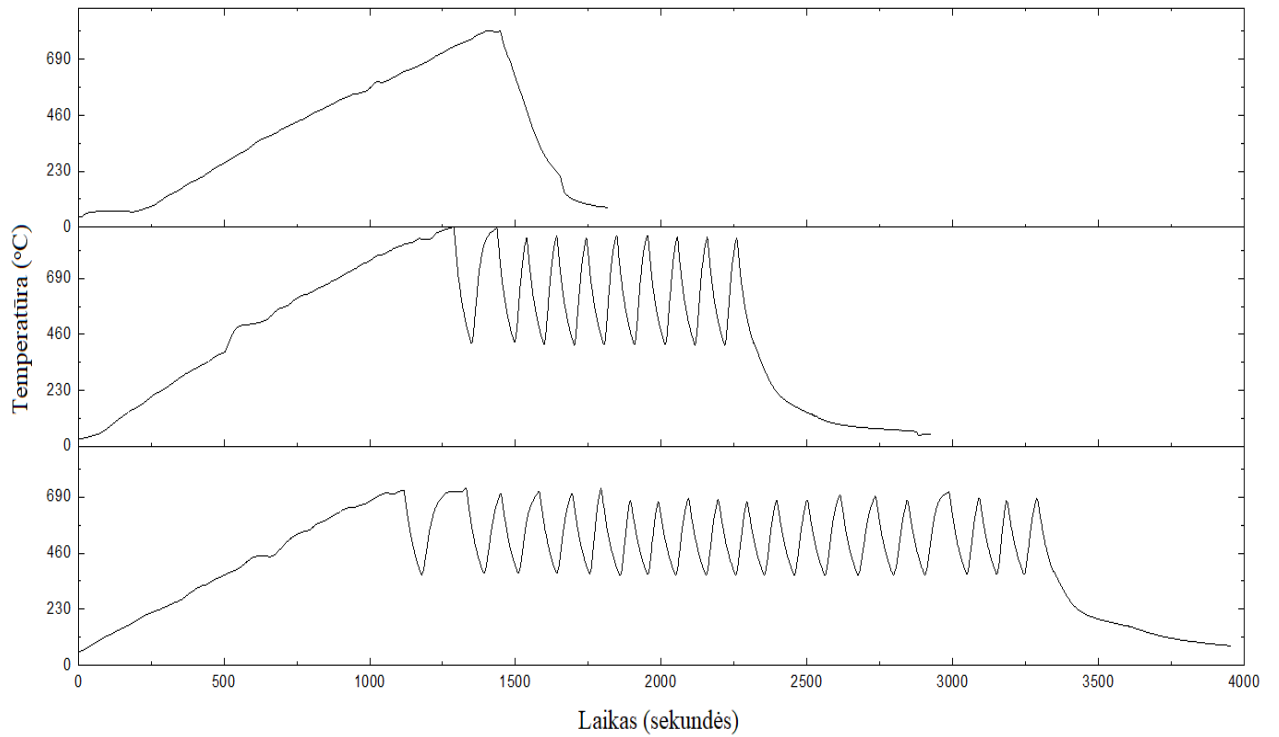


3.8 pav. Aliuminio oksido dangų rentgenogramos

3.8 paveiksle pateiktos visų 4 dangų rentgenogramos. Galime pastebėti, kad dangų fazinė sudėtis, didinant atkaitinimo ciklų skaičių, mažai kinta. Pirmoji  $7,9^\circ$  smailė priskiriama natrio aliuminio oksidui (Nr. 32-1033) su (002) orientacijos  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , šią smailę matome ir 3.7 paveiksle, todėl galime teigti, jog ši aliuminio oksido fazė atsiranda nuo naudojamų miltelių ir purškimo metu

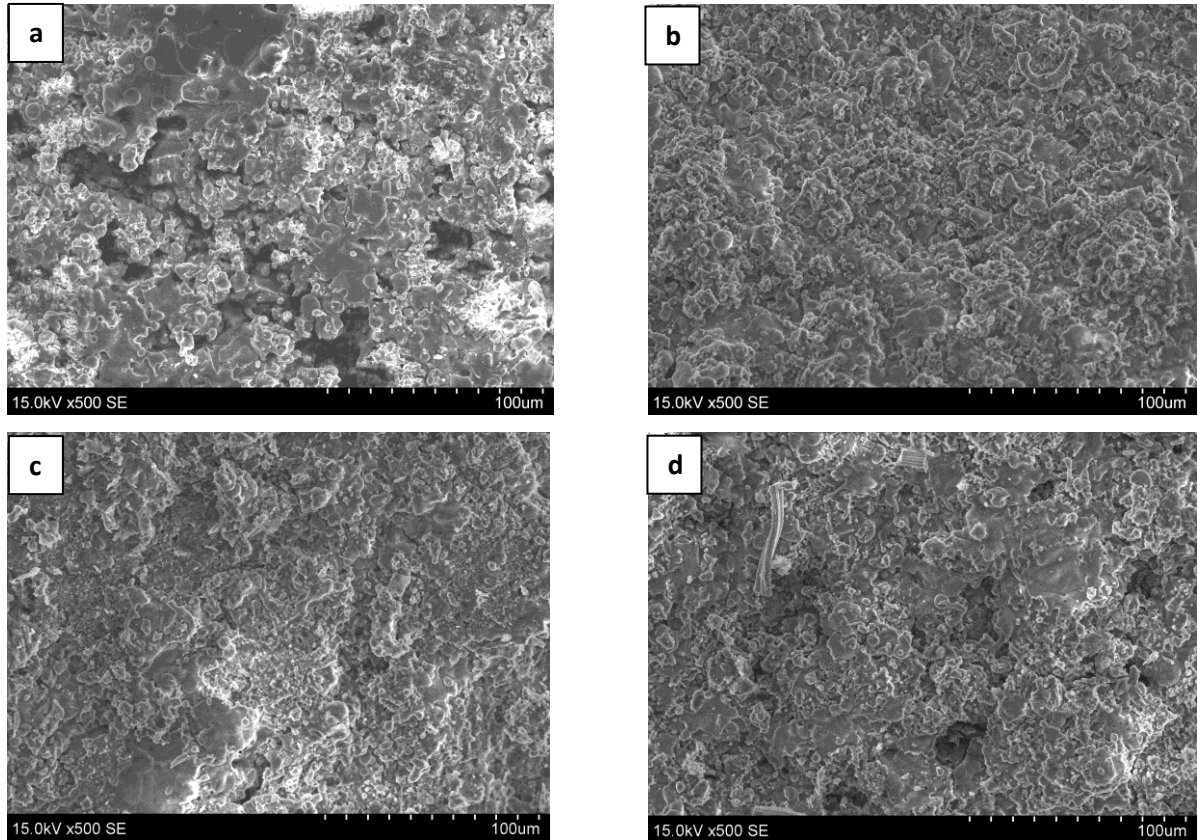
išlieka. Smailė, esanti  $\sim 15,5^\circ$  priklauso (200) orientacijos  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Šios smailės intensyvumas, didinant atkaitinimo ciklų skaičių, mažėja, tačiau jau po pirmojo atkaitinimo atsiranda nauja (001)  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  smailė, kuri, kintant ciklų skaičiui, išlieka vienodo intensyvumo.  $25,59^\circ$  priklauso (110)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , šios smailės intensyvumas didėjant ciklų skaičiui šiek tiek padidėja, neryškų smailių suintensyvėjimą galima pastebėti ir (211), (202), bei (312)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Iš to galime daryti išvadą, kad šių orientacijų  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nekinta ir nepriklauso nuo atkaitinimo ciklų skaičiaus. (113) orientacijos  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  smailė neatkaitintoje dangoje buvo intensyviausia, tačiau jau po pirmojo atkaitinimo ciklo smailės intensyvumas ženkliai sumažėjo. Dangoje pastebime tik viena (200)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  smailę, kai  $2\theta = 44,6^\circ$ . Matome, jog didinant ciklų skaičių, šios smailės intensyvumas auga, todėl galime daryti išvadą, kad dangoje didėjant atkaitinimo ciklų skaičiui, gauname vis daugiau kristalinės  $\gamma$  fazės, kuri atsiranda iš amorfinės, atkaitinimo ciklų metu. Panašias tendencijas pastebėjo L. Zhao bei kiti autoriai savo eksperimento metu [23], kurio metu suformuotos dangos buvo atkaitinamos ir buvo stebimas  $\gamma$  fazės kitimas. Dangoje taip pat galime rasti (220) ir (222)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ties  $\sim 33,2^\circ$  ir  $\sim 37,8^\circ$ . Šių smailių intensyvumai kinta nedaug, tačiau didėjant ciklų skaičiui, jos šiek tiek išauga, tai taip pat parodo  $\gamma$  fazės kiekio didėjimą tiriamose dangose. Visuose bandiniuose  $\sim 43,6^\circ$ , yra smailė, atsirandanti nuo nerūdijančio plieno padėklo, pažymėta simboliu **O**. Pirmajame bandinyje ši smailė yra persidengusi su (113)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  smaile, tačiau po atkaitinimo šios smailės atsiskiria. Taip pat pastebima bei antroji smailė atsirandanti nuo padėklo  $2\theta = 51,9^\circ$ .

Taip pat buvo atliktas bei kitas eksperimentas, kurio metu buvo naudojamos tos pačios dangos formavimo plazminiu purškimu sąlygos, tačiau naudojami jau kiti aliuminio oksido milteliai, jų grynumas – 99,5 %, o dalelių dydis 120  $\mu\text{m}$ . Siekiant pagerinti adheziją tarp dangos ir pagrindo buvo panaudotas nikelio pasluoksnis. Bandiniai buvo atkaitinti iki  $850^\circ\text{C}$  temperatūros ir tada palikti atvėsti iki  $\sim 400^\circ\text{C}$ , šis procesas buvo kartojamas skirtingą ciklų skaičių. Bandinių, šiluminio poveikio metu, temperatūros kitimas pavaizduotas 3.9 paveiksle. Atitinkamai pavadinti ir bandiniai: Nr. 1 neatkaitintas bandinys, Nr. 2 – atkaitintas kartą, Nr. 3 – atkaitintas 10 kartų, Nr. 4 – atkaitintas 20 kartų.



**3.9 pav.** Bandinių atkaitinimo grafikas

Po šiluminio poveikio buvo tiriama dangų paviršius elementinė bei fazinė sudėtys, o gauti rezultatai pateikti žemiau.



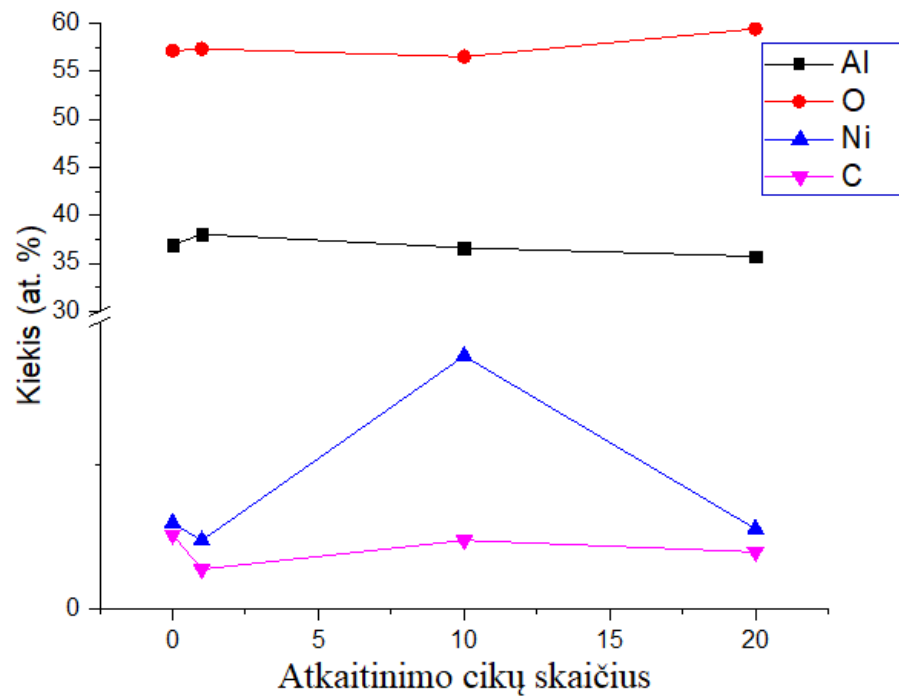
**3.10 pav.**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangų paviršius SEM vaizdai a)Nr. 1 b)Nr. 2 c)Nr. 3 d)Nr. 4

3.10 paveiksle matome pateiktus visų dangų SEM paviršiaus vaizdus. Suformuotos dangos paviršiuje, galima pastebėti lamelinę dangos struktūrą, taip pat gan nemažai didesnių ar nevysiškai išsilydžiusių dalelių (3.10. pav. a). Po vieno atkaitinimo ciklo (3.10 pav. b) matome, jog dangoje jau yra žymiai daugiau smulkesnių dalelių, danga atrodo lygesnė, o didinant atkaitinimo ciklų skaičių, galima pastebėti vis smulkesnių dalelių kiekio išaugimą paviršiuje, nors dar galima aptikti ir didesnių dalelių regionų. Nors šios dangoms buvo naudojamas nikelio pasluoksnis adhezijai padidinti, tačiau po 20 atkaitinimo ciklų buvo matyti dangos atsilupimas nuo padėklo. Todėl galima teigti, jog danga nėra termiškai atspari. Dangų elementinė sudėti pateikta lentelėje.

3 lentelė Dangų elementinė sudėtis

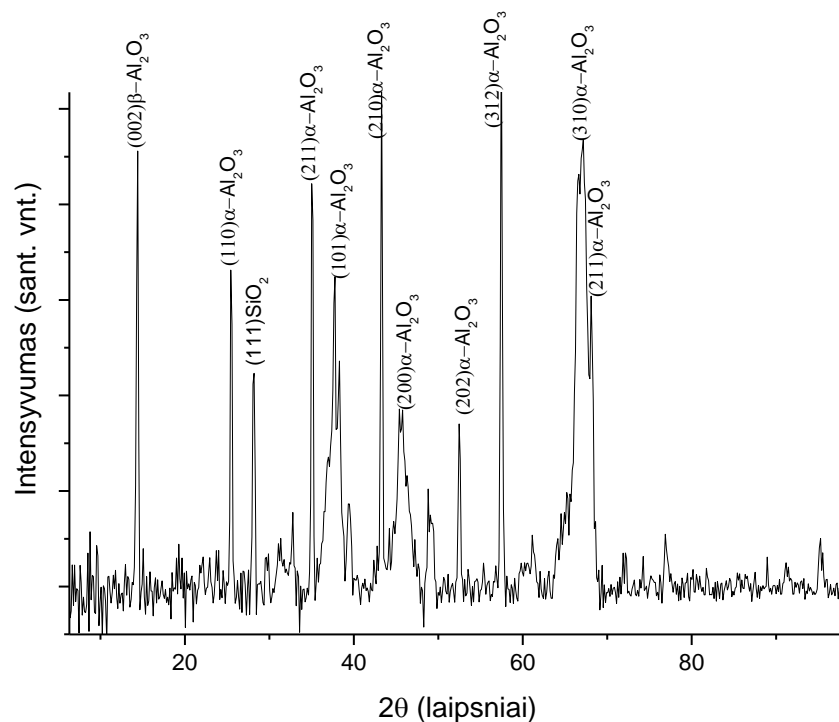
Koncentracija Elementas	Neatkaitintas		1 ciklas		10 ciklų		20 ciklų	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Aliuminis	45,0	36,9	46,9	38,0	44,2	36,6	44,6	35,7
Deguois	41,3	57,1	42,1	57,3	40,5	56,5	43,9	59,4
Nikelis	3,9	1,5	3,1	1,2	11,6	4,4	3,9	1,4
Anglis	0,7	1,3	0,4	0,7	0,7	1,2	0,8	1,0
Kita	9,1	3,2	7,5	2,8	3,0	1,3	6,8	2,5

Iš gautų rezultatų matome, kad dangų elementinė sudėtis kinta nežymiai. Aliuminio kiekis neatkaitintoje dangoje yra 36,7 at. %, po pirmojo atkaitinimo jis padidėja iki 38,0 at. % tačiau didinant ciklų skaičių aliuminio kiekis ima mažėti ir pasiekia mažiausią vertę esant 20 ciklų skaičiui – 35,7 at. %. Deguonies kiekis dangose kinta jau kiek daugiau, neatkaitintoje dangoje jo randama apie 57,1 at. %, o didinant atkaitinimo ciklų skaičių, deguonies koncentracija didėja ir pasiekia didžiausią vertę esant 20 ciklų skaičiui – 59,4 at. %. Taip įvyksta, nes atkaitinimas vyksta oro aplinkoje ir atkaitinimo metu vykstančios cheminės reakcijos sudaro naujus junginius su deguonimi, tačiau nebūtinai su aliuminiu [21]. Visose dangose matome nedidelį kiekį nikelio, kuris buvo naudojamas kaip pasluoksnis. Ni kiekis esant skirtingam ciklų skaičiui taip pat kinta. Šį kitimą galima paaiškinti tuo, jog atkaitinimo metu nikelio atomai įgauna pakankamai energijos ir ima difunduoti į dangos paviršių. Įtakos turi ir prasta dangos adhezija, kadangi nutrupėjus daliai dangos, paviršiuje užfiksuojamas didesnis nikelio kiekis. Visuose bandiniuose randamas ir nedidelis kiekis anglies, kadangi tiek dangų formavimas, tiek atkaitinimas vyko oro aplinkoje, anglis neišvengiamai patenka į dangą iš atmosferos [22,23]. Kiti užfiksuoti cheminiai elementai yra varis, fosforas, silicis, kalcis geležis, bei kt. atsiranda dangoje nuo naudojamų miltelių, kurių sudėtyje yra šių elementų, bei dangos formavimo metu, vykstant plazmotrono detalių erozijai. 3.11 paveiksle pateikta elementinės sudėties, pagal atomų skaičių priklausomybė nuo atkaitinimo ciklų skaičiaus.



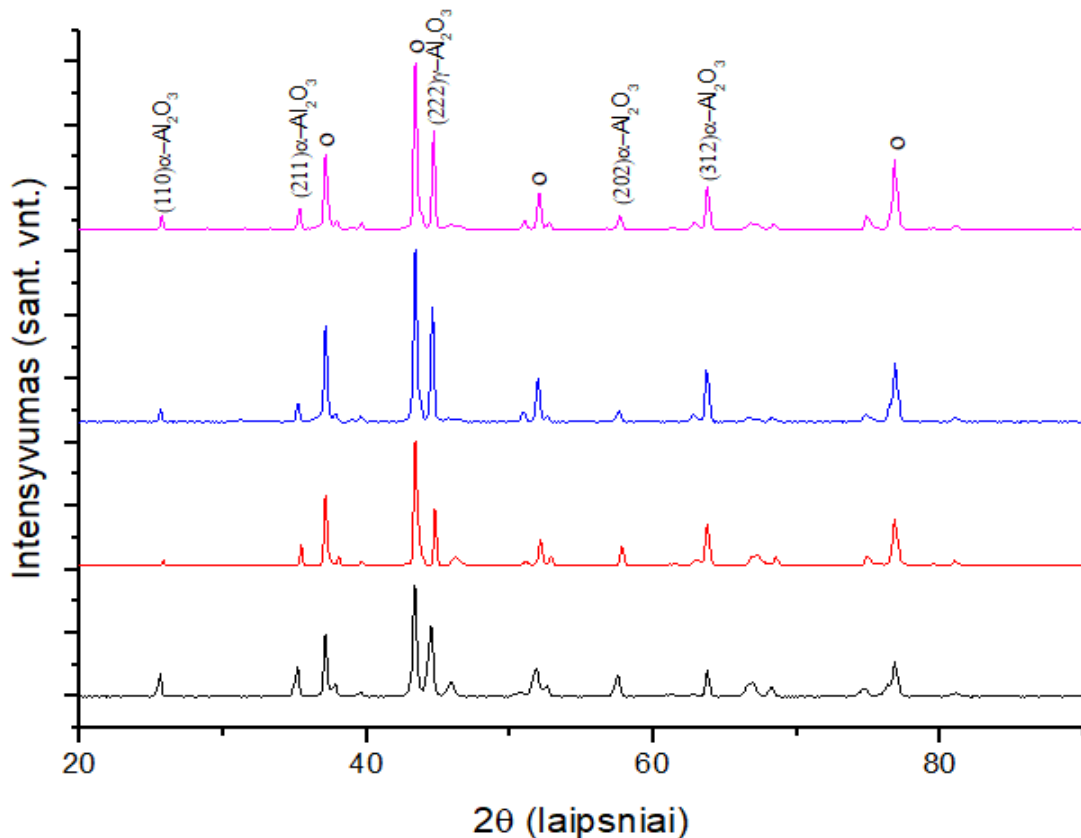
3.11 pav.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangų elementinės sudėties priklausomybė nuo atkaitinimo cikų skaičiaus

Naudojamų miltelių fazinė sudėtis buvo tiriama Rentgeno spindulių difrakcijos metodu (XRD), o gauti rezultatai pateikti 3.12 paveiksle.



3.12 pav. 99,5 % grynumo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miltelių rentgenograma

Kaip matome ir paveikslo, pradiniai milteliai sudaryti iš  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fazės, juose pastebima ir viena  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (002), bei  $\text{SiO}_2$  (111) smailės (3.12 pav.).

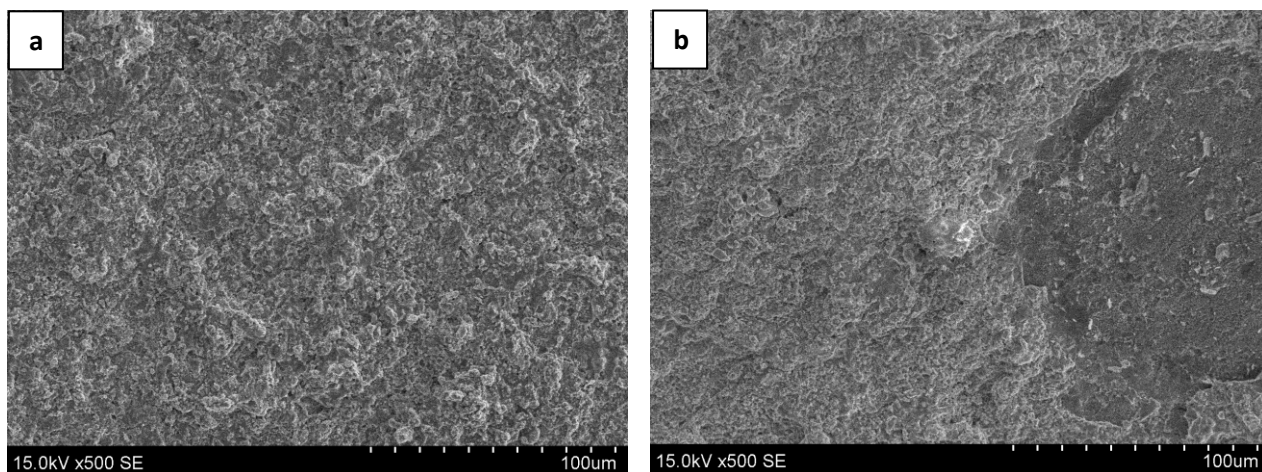


3.13 pav. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dangų rentgenogramos

Iš 3.13 paveikslo matome, jog danga yra kristalinė ir susideda iš dviejų fazių aliuminio oksido. Kitaip negu pirmose dangose, šiose jau nebeužfiksuojame  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> smailės, todėl matavimai pateikti tik nuo  $2\theta = 20^\circ$ . Pirmoji smailė esant  $2\theta = 25,6^\circ$  priskiriama (110)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jis yra intensyviausia neatkaitintoje dangoje, po pirmo atkaitinimo intensyvumas ženkliai sumažėja, tačiau didinant ciklų skaičių ji vėl pradeda augti. Antrosios smailės, kai  $2\theta = 35,2^\circ$ , siejamos su (211)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intensyvumas kinta nežymiai. Stebimas sumažėjimas po pirmojo atkaitinimo, toliau intensyvumas išlieka panašus. Smailė ties  $2\theta = 57,5^\circ$ , rodo (202)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> egzistavimą, o jos intensyvumas nekinta viso eksperimento metu. Labiausiai besikeičianti yra (312)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> smailė ( $2\theta = 64,5^\circ$ ). Jos intensyvumas didėja, didinant atkaitinimo ciklų skaičių, tačiau pasiekia maksimalią vertę, esant 10 ciklų atkaitinimui, po to vėl pradeda mažėti. O ženklų pažymėtos smailės, kurios atsiranda nuo padėklo, bei naudojamo nikelio pasluoksnio, išskirtina yra tik smailė, kai  $2\theta = 43,4^\circ$ , kadangi ji yra susiliejusi su (113) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> smaile, skirtingai negu pirmojo eksperimento metu ji atkaitinimo metu jau nebeišsiskiria į dvi.

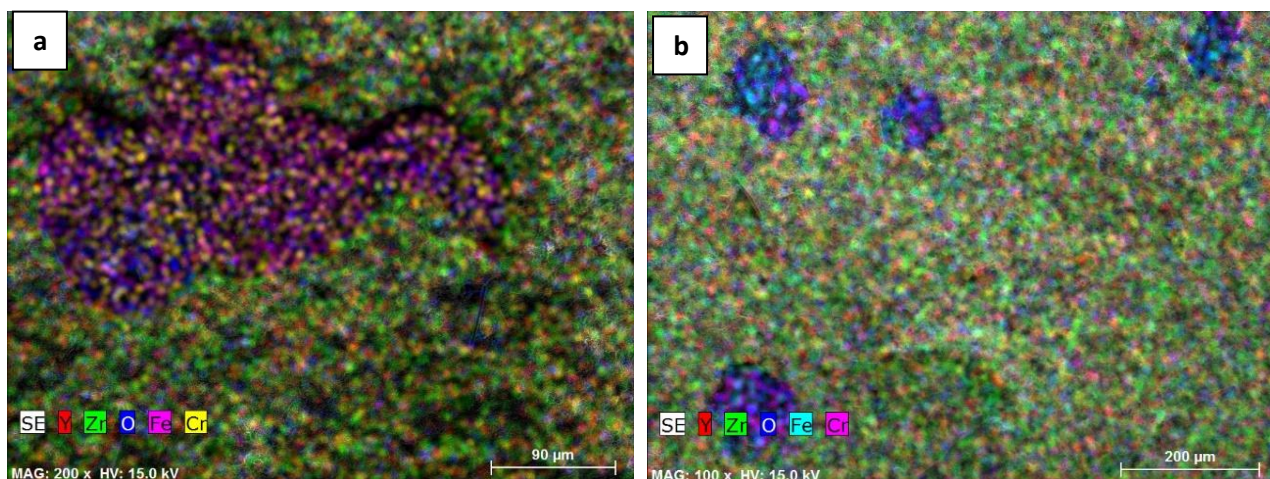
Taipogi buvo atliktas ir trečiasis eksperimentas, tačiau šį kartą jau buvo naudojami ne aliuminio oksido, o itriu stabilizuoto cirkonio oksidas. Dangų formavimas bei atkaitinimas buvo atliekama tomis pačiomis sąlygomis, kaip ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dangų.





**3.14 pav.** YSZ dangų SEM paviršiaus vaizdai a) suformuotos b) atkaitintos 1 kartą

3.14 paveiksle pateiktos YSZ dangų SEM paviršiaus vaizdai, a dalyje matome, jog šios dangos taip pat pasižymi lameline struktūra, kaip ir aliuminio dangų atveju, paviršiuje matoma ir didesnių, bei neišsilydžiusių dalelių. Tačiau skirtingai nei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangų atveju, jau po pirmojo atkaitinimo pastebime, jog danga jau pažeista bei atsokusi (3.14 pav. b). Tai rodo jog net ir su nikelio pasluoksniu dangos adhezija yra prasta, o didinant atkaitinimo ciklų skaičių ji yra vis labiau pažeidžiama. Paveikslo 3.14 b dalies dešiniame krašte matome, jog nemaža dalis dangos yra nutrupėjusi ir matomas pagrindas, arba nikelio pasluoksnis. Dar geriau šį vaizdą iliustruoja EDS elementinės sudėties žemėlapis paveiktas 3.15 paveiksle.



**3.15 pav.** YSZ dangų EDS vaizdas a) po 1 ciklo b) po 10 ciklų

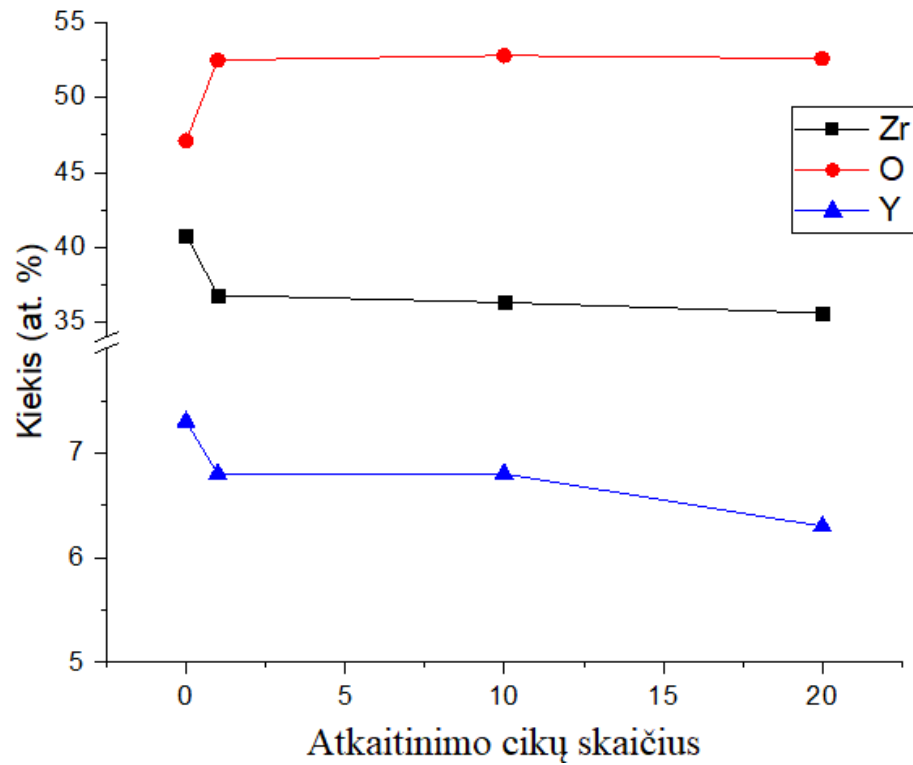
3.15 paveikslo a dalyje pateikta vieną kartą atkaitintos dangos nuotrauka, o b dalyje po 10 atkaitinimo ciklų. Kaip matome, danga yra vietomis nutrupėjusi, šiose srityse nebelieka itrio ir cirkonio, dominuoja padėklui būdingi elementai (nikelis ar geležis) bei deguonis. Nors kitimas ir neryškus, tačiau didinant atkaitinimo ciklų kiekį, danga yra vis labiau pažeidžiama ir matomas kitų elementų padidėjimas. Dangose labiausiai sumažėja cirkonio ir itrio koncentracijos, net po pirmo

atkaitinimo, toliau didinant atkaitinimo ciklų skaičių elementinė sudėtis kinta mažiau. Tai puikiai parodo elementinės sudėties matavimai, kurių rezultatai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė Dangų elementinė sudėtis

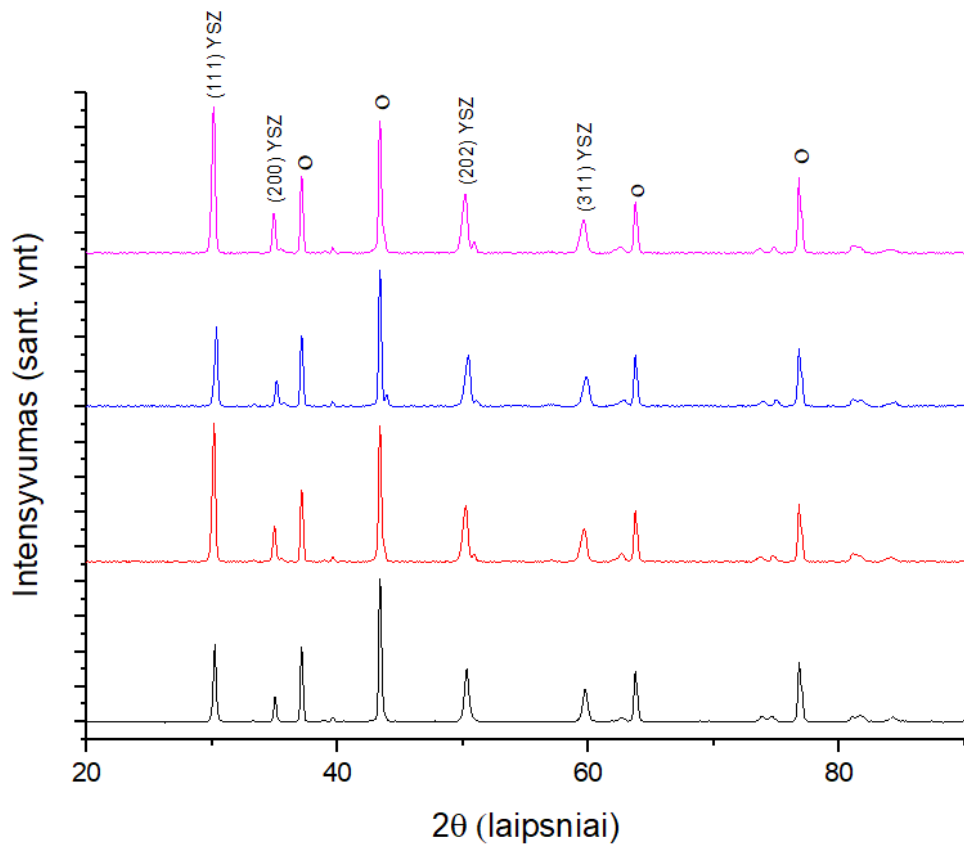
Koncentracija Elementas	Neatkaitintas		1 ciklas		10 ciklų		20 ciklų	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Cirkonis	69,0	40,8	68,0	36,8	67,9	36,3	66,9	35,6
Deguoonis	14,0	47,2	17,1	52,6	17,5	52,8	17,4	52,6
Itris	12,1	7,3	12,3	6,8	12,4	6,8	11,6	6,3
Kita	4,9	4,7	2,6	3,8	2,2	4,1	4,1	5,4

Iš 3 lentelės matome, jog labiausiai pakinta cirkonio kiekis dangoje po pirmo atkaitinimo, jis sumažėja nuo 40,8 at. % iki 36,8 at. %. Toliau didinant atkaitinimo ciklų skaičių iki 20, cirkonio koncentracija dangoje sumažėja, tačiau jau nebe taip sparčiai iki 35,6 at. %. Deguonies kiekis dangoje labiausiai pakinta po pirmo atkaitinimo ir pakyla nuo 47,1 at. % iki 52,5 at. %. Tačiau toliau didinant atkaitinimo ciklų skaičių, deguonies koncentracija išlieka nepasikeitus (apie 52,6-52,8 %). Itrio kiekis dangos paviršiuje taip pat kinta, po vieno atkaitinimo ciklo koncentracija sumažėja nuo 7,3 at. % iki 6,8 at. %. Po 10 atkaitinimo ciklų itrinio koncentracija nepasikeičia. Padidinus atkaitinimo ciklų skaičių iki 20, itrinio kiekis pasiekia mažiausią vertę 6,3 at. %. Tai galima paaiškinti tuo, jog itrinio kiekis dangoje nėra didelis ir jis tolygiai pasiskirstęs visame dangos plote, todėl dangai trupant itrinio mažėjimas yra tolygesnis, negu cirkonio. Dangose taip pat randama ir kitų elementų, kurie atsiranda dėl priemaišinių elementų esančių miltelių sudėtyje, bei nešvarumų atsiradusių plazminio purškimo metu iš plazmotrono ar atmosferos. Tai puikiai iliustruoja elementinės sudėties priklausomybės pagal atomų skaičių, nuo atkaitinimo ciklų skaičiaus grafikas pateiktas 3.16 paveiksle.



3.16 pav. YSZ dangų elementinės sudėties priklausomybė nuo atkaitinimo cikų skaičiaus

YSZ, kaip ir aliuminio oksido dangų fazinė sudėtis iširta Rentgeno spindulių difrakcijos metodu, o gauti rezultatai pateikti 3.17 paveiksle.



3.17 pav. YSZ dangų rentgenogramos

Iš 3.17 paveiksle pateiktų rentgenogramų matome, kad buvo gauta kristalinė struktūros YSZ danga. Pirmoji (111)  $ZrO_2$  smailė, kai  $2\theta = 30^\circ$  kinta labiausiai, po atkaitinimo jos intensyvumas labai išaugo, ir ši smailė tapo intensyviausia. Tačiau po 10 atkaitinimo ciklų jos intensyvumas ženkliai sumažėjo. Didinant atkaitinimo ciklų skaičių iki 20, šios smailės intensyvumas vėl išauga ir (111)  $ZrO_2$  smailė tapo dominuojančia faze visoje dangoje. Panašų, tačiau jau nebe tokį ryškų kitimą galime pastebėti ir su (200) orientacijos  $ZrO_2$  fazė ( $2\theta = 35,1^\circ$ ). Šios smailės intensyvumas po pirmojo atkaitinimo išauga, o po 10 ciklų sumažėja, tačiau vėl didinant ciklų skaičių iki 20, smailės intensyvumas padidėja ir pasiekia didžiausią vertę. Be šių smailių, dangų rentgenogramose matomos smailės ties  $2\theta = 35^\circ$  ir  $2\theta = 60^\circ$  priskiriamos (202) ir (311) cirkonio oksidui [24,26]. Šių smailių intensyvumas išlieka pastovūs ir nekinta, todėl galime teigti, jog šių fazių YSZ yra stabiliausias ir nekinta viso eksperimento metu. Kadangi šioms dangos buvo naudojamas nikelio pasluoksnis, o pagrindas taip pat buvo iš plieno, matome **O** simboliu pažymėtas smailes. Visų šių smailių intensyvumai kinta nedaug, galima išskirti tik vieną smailę, kai  $2\theta = 43,4^\circ$ . Nes šios smailės intensyvumas sumažėja esant 1 bei 20 atkaitinimo ciklų skaičiui ir tampa labai panašus su (111) YSZ fazės smaile.

## Išvados

1. Taikant plazminio purkšimo technologija buvo suformuotos aliuminio oksido ir cirkonio oksido stabilizuoto itriu dangos.

2. Nustatyta, jog geriausia adhezija pasižymėjo danga gauta naudojant 98,5 % grynumo aliuminio oksidą. Dangų formavimui naudojant 99,5 % aliuminio oksido ir cirkonio oksido miltelius buvo būtinas papildomas nikelio pasluoksnis, adhezijai padidinti.

3. Ištirta, jog po šiluminio poveikio nežymiai pakinta dangų elementinė sudėtis - mažėja aliuminio, cirkonio ir itrio, tačiau padidėja deguonies koncentracija. Didinant atkaitinimo ciklų skaičių, dangos paviršiuje atsiranda smulkesnių dalelių, užpildomos tuščios ertmės.

4. Dangos, suformuotos naudojant 98,5 % grynumo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miltelius, paviršiaus šiurkštis po 20 atkaitinimo ciklų sumažėja nuo 3,40  $\mu\text{m}$  iki 2,61  $\mu\text{m}$ , o vidutinis kvadratinis šiurkštis sumažėja nuo 4,25  $\mu\text{m}$  iki 3,27  $\mu\text{m}$ .

5. Nustatyta, jog suformuotos aliuminio oksido dangos susideda iš alfa, beta bei gama aliuminio oksido fazių. Ciklinis šiluminis poveikis lemia tik nežymius fazinės sudėties pasikeitimus.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dangose, po 20 atkaitinimo ciklų, randama daugiau (200)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , lyginant su suformuotomis dangomis. Cirkonio oksido dangų atveju stebimas yra tik (111) YSZ ( $2\theta = 30^\circ$ ) smailės kitimas. Po 20 atkaitinimo ciklų šios smailės intensyvumas išauga, o kitų smailių intensyvumai išlieka beveik nepakitę.

6. Po cikliškai pasikartojančio šiluminio poveikio aliuminio oksido dangos lieka sukibusios su padėklu, jose neaptinkama dangos nutrupėjimo pėdsakų, o cirkonio oksido dangos paviršiuje pažeidimai atsiranda net ir po pirmojo atkaitinimo ciklo.

## Padėka

Norėčiau padėkoti Lietuvos energetikos instituto plazminių technologijų laboratorijai ir vandenilio energetikos technologijų centrui už galimybę suformuoti dangas ir atlikti jų tyrimus. Taip pat esu dėkingas projekto vadovui prof. Dr. Liutaurui Marcinauskui už pagalbą atliekant tyrimus, bei ruošiant žodinį pranešimą, kuris buvo pristatytas tarptautinėje „CYSENI“ konferencijoje. **Airingas Šuopys, Liutauras Marcinauskas, Mindaugas Milieška, Romualdas Kėželis, Mindaugas Aikas, Jose Rodriguez.** The effect of heat treatment on the structure of alumina coatings. 14th Annual international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2017), Kaunas, Lithuania, May 25–26, 2017. Kaunas: LEI, 2017. ISSN 1822-7554. p. 245-253

## Literatūros sąrašas

1. X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004,24,1-10. Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
2. A.K. Saini, Debasish Das, M.K. Pathak, Thermal Barrier Coatings -Applications, Stability and Longevity Aspects, *Procedia Engineering*, 2012, 38, 3173-3179. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.06.368>
3. B. ZHANG, L. Wei, L. Gao, H. Guo, H. Xu, Microstructural characterization of PS-PVD ceramic thermal barrier coatings with quasi-columnar structures, *Surface and Coatings Technology*, 2017, 311, 199-205. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.117>
4. D. ZHANG, Z. Zhao, B. Wang, S. Li, Investigation of a new type of composite ceramics for thermal barrier coatings, *Materials & Design*, 2016, 112, 27-33. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.050>
5. S. DEHGAHI, R. Amini, M. Alizadeh, Microstructure and corrosion resistance of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC nanocomposite coatings produced by electrodeposition technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 692, 622-628. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.244>
6. Aliuminio oksido keraminės savybės. [interaktyvus] 2013 [žiūrėta 2017 04 12] prieiga per internetą: <http://accuratus.com/alumox.html>
7. Zhijian Y., Shunyan T, Xiaming Z. Effect of the thickness on properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by plasma spraying, *Materials Characterization*, 2011, 62, 90-93. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.11.002>
8. Deng J., Zhang H., Wu Z, Lian Y., Xing Y., Li S. Unlubricated friction and wear behaviors of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC ceramic cutting tool materials from high temperature tribological tests, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 35, 17-26. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.03.011>
9. M. Yamada, M. Shahien., T. Yasui, M. Fukumoto, Fabrication of Aluminum Nitride Coating by Atmospheric Plasma Spray, 2009. [žiūrėta 2017-04-20 ] Prieiga per: <https://www.researchgate.net/publication/260517995> Fabrication of Aluminum Nitride Coating by Atmospheric Plasma Spray
10. Z. Ouyang, Deposition of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings by laser-assisted plasma coating at atmospheric pressure [interaktyvus] 2011. [žiūrėta 2017-03-12] prieiga per: <https://www.researchgate.net/publication/277247106> Deposition of yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings by laser-assisted plasma coating at atmospheric pressure
11. J. A. Gan and C. C. Berndt, Thermal spray forming of titanium and its alloys, *Titanium Powder Metallurgy*, 2015, 425-446.
12. S. Jiansirisomboon, K.J.D. macKenzie, S.G. Roerts, Low pressure plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposite coatings from different feedstock powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23, 961-976. Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00207-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00207-8)
13. S. Yugeswaran, V. Selvarajan, M. Vijay, P.V. Ananthapadmanabhan, K.P. Sreekumar, Influence of critical plasma spraying parameter (CPSP) on plasma sprayed Alumina-Titania composite coatings, *Ceramics International*, 2010, 36, 141-149. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.012>
14. L. Marcinauskas, Deposition of Alumina Coatings from Nanopowders by Plasma Spraying, *Materials science (medžiagotyra)*, Vol 16 No 1. 2010.

15. M. Gao, A. Ito, T. Goto, Preparation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by laser chemical vapor deposition, *Applied Surface Science*, 2015, 340, 160-165. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.196>
16. A. Ito, Y. You, T. Ichikawa, K. Tsuda, T. Goto, Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite films by laser chemical vapour deposition, *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34, 155-159. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.025>
17. Y. You, A. Ito, T. Goto, Highly (001)-oriented  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by laser chemical vapor deposition, *Materials Letters*, 2013, 106, 11-13. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.113>
18. E. Pil Song, J. Ahn, S. Lee, N. J. Kim, Effects of critical plasma spray parameter and spray distance on wear resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8 wt.% TiO<sub>2</sub> coatings plasma-sprayed with nanopowders, *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202, 3625-3632. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.01.002>
19. D. Goberman, Y. Sohn, L. Shaw, E. Jordan, M. Gell, Microstructure development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13wt.% TiO<sub>2</sub> plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders, *Acta Materialia*, 2002, 50, 1141-1152. Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00414-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00414-1)
20. H. Luo, D. Goberman, L. Shaw, M. Gell, Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13wt.% TiO<sub>2</sub> coatings, *Materials Science and Engineering*, 2003, 346, 237-245. Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00523-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00523-3)
21. K. Oishi, D. Akai, M. Ishida, Integration of crystalline oriented  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and complementary metal-oxide-semiconductor circuits on Si(100) substrate, *Solid-State Electronics*, 2015, 103, 110-114. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2014.08.011>
22. J. Sure, A. R. Shankar, B.N. Upadhyay, U. K. Mudali, Microstructural characterization of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wt.% TiO<sub>2</sub> coatings on high density graphite with different post-treatments, *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206, 4741-4749.
23. L. Zhao, M. Jin, F. Xianjin, D. Xuejian, W. Weiguang, W. Mingxian, Effect of thermal annealing on the optical and structural properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared on MgO substrates by MOCVD, *Ceramics international*, 2016, 42, 551-558. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.145>
24. Y. Xu, Tao Liu, G. Yang, C. Li, Thermal stability of plasma-sprayed La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ composite coating, *Ceramics International*, 2016, 42, 7950-7961. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.179>
25. J. Shin, D. Lim, H. Ahn, Effect of annealing and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the high temperature tribological behavior of the plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coating, *Surface and Coatings Technology*, 2000, 134, 403-410. Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00965-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00965-8)
26. D. Yang, Y. Gao, H. Liu, C. Sun, Thermal shock resistance of bimodal structured thermal barrier coatings by atmospheric plasma spraying using nanostructured partially stabilized zirconia, *Surface & Coatings Technology*, 2017, 315, 9-16. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.112>
27. Milieška M. Termohidrodinaminių procesų tyrimas plazmoje pluoštinant sunkiai besilydančias keramines medžiagas. Daktaro disertacija. 2012 Kaunas
28. K. Brinkiene, Romualdas Kezelis, Effect of alumina addition on the microstructure of plasma sprayed YSZ, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 2181-2184, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.027>
29. Stapulionis M. Vandenilio saugojimas metastabiliose Mg<sub>y</sub>Ti<sub>(1-y)</sub> plonose dangose [interaktyvus]. Kaunas 2009 [žiūrėta 2017 03 20]. Prieiga per internetą: [http://vddb.library.lt/fedora/get/LT-eLABa-0001:E.02~2009~D\\_20090218\\_104750-94335/DS.005.0.01.ETD](http://vddb.library.lt/fedora/get/LT-eLABa-0001:E.02~2009~D_20090218_104750-94335/DS.005.0.01.ETD)



30. Energijos dispersijos spektroskopija (EDS) [interaktyvus] Geocheminė instrumentacija ir analizė 2015, [žiūrėta 2017 04 05] prieiga per internetą: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/eds.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html)
31. Rentgeno spindulių spektroskopija (XRD) [interaktyvus] Geocheminė instrumentacija ir analizė 2015, [žiūrėta 2017 03 07] prieiga per internetą: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)
32. Profilometrija [interaktyvus]. Nanoscience Instruments Inc. 2015. [žiūrėta 2017 01 20] prieiga per internetą: <http://www.nanoscience.com/products/optical-profilometry/technology-overview/stylus-profilometry/>
33. J. Rodriguez, New PSA High Concentration Solar Furnace SF40. SolarPACES 2016. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4949175>