

УДК 621.793.74

І.В. Смирнов¹, М.А. Долгов², А.В. Черний¹, В.К. Фурман¹, І.А. Селіверстов³¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, Україна²Інститут проблем міцності ім. Г.С.Писаренка НАН України, Київ, Україна³Херсонський національний технічний університет, Херсон, Україна**МОДИФІКУВАННЯ ПЛАЗМОВО-НАПИЛЕНИХ ПОКРИТТІВ ЗАСТОСУВАННЯМ ПЛАКОВАНИХ ТА НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ**

Досліджено деякі закономірності формування плазмово-напиленних покриттів на основі плакованих порошків оксиду алюмінію, які забезпечують підвищення механічних характеристик системи основа–керамічне покриття. Встановлено, що введення нанодисперсного оксиду алюмінію в порошки на основі самофлюсівних сплавів, також сприяє підвищенню міцності зчеплення та зносостійкості плазмово-напиленних покриттів.

Ключові слова: плазмово-напилене покриття, плакований порошок, нанодисперсний порошок, мікроструктура.

**И.В. Смирнов, Н.А. Долгов, А.В. Чорный, В.К. Фурман, И.А. Селиверстов
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЛАЗМЕННО-НАПЫЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ С
ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАКИРОВАННЫХ И НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ**

Исследованы некоторые закономерности формирования плазменно-напыленных покрытий на основе плакированных порошков оксида алюминия, обеспечивающих повышение механических характеристик системы основа–покрытие. Установлено, что введение нанодисперсного оксида алюминия в порошки на основе самофлюсующихся сплавов, также способствует повышению прочности сцепления и износостойкости плазменно-напыленных покрытий.

Ключевые слова: плазменно-напыленное покрытие, плакированный порошок, нанодисперсный порошок, микроструктура.

**I.V. Smirnov, N.A. Dolgov, A.V. Chorniy, V.K. Furman, I.A. Seliverstov
MODIFICATION OF PLASMA-SPAYED COATING USING BY APPLICATION OF CLADED
AND NANOSIZED POWDERS**

Some regularities of formation of plasma-sprayed coatings from clad aluminum oxide powders that enhance mechanical characteristics of substrate-coating system were studied. It has been established that the addition of a nanosized alumina powder into self-fluxing alloy powder also improves adhesion strength and wear resistance of plasma-sprayed coatings.

Keywords: plasma-sprayed coating, claded powders, nanosized powders, microstructure.

Постановка проблеми. Підвищення характеристик міцності та трибологічних властивостей плазмово-порошкових покриттів можливо шляхом застосування модифікаторів, які вводяться в покриття разом з порошком [1,2]. Функції модифікаторів звичайно виконують ультрадисперсні складові, які забезпечують створення в покритті певного структурного стану характерного твердим та зносостійким матеріалам. При цьому можуть застосовуватись хімічні сполуки простих оксидів типу Me_2O_3 ($Me - Al, Cr$), MeO_2 ($Me - Ti, Zr, Si$), а також чисті метали, які мають високу хімічну активність. Прищеплювати модифікатори до порошків доцільно конгломерацією за допомогою механохімічного синтезу або плакуванням частинок порошку методами іонно-плазмової металізації.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Обробці порошків механохімічним синтезом присвячено багато робіт [1,2]. Зокрема в роботі [1] представлені результати експериментів з отримання порошків для газотермічного напилення з нанокристалічними фазами методами механічного легування та механохімічного синтезу з використанням атритора та кульового планетарного млина. В роботі [2] за допомогою високоенергійного планетарного кульового млина отримували наноконпозиційних порошок $Al-Al_2O_3$ з розміром частинок оксиду алюмінію 20–40 нм, що забезпечувало підвищення твердості та зносостійкості напиленних покриттів.

Стосовно плакування порошків методами іонно-плазмової металізації кількість робіт обмежена. Деякі результати з нанесення наноструктурних покриттів з таких металів як мідь, титан, платина на порошок методом магнетронного розпилення наведені в роботі [3]. Незважаючи на високу якість отриманих порошків, метод магнетронного розпилення має відносно низьку швидкість осадження покриттів, що значно збільшує час плакування. В даному випадку більшу ефективність може мати метод вакуумно-дугового випаровування, який дозволяє отримувати

якісні покриття з різних матеріалів, сплавів та надтвердих сполук з високою адгезією покриття до підкладки, що є важливим при плазово-порошковому напиленні [4].

За останні роки з'явилося багато робіт в напрямку модифікування покриттів наночастинками. Зокрема в роботі [5] обговорюється можливість пошуку ефективних модифікаторів для отримання композиційних покриттів з антифрикційними властивостями. Після аналізу ультрадисперсних оксидів зі структурою корунду та рутилу, вуглецю та нітриду бору, металів зі структурами типу вольфраму та магнію робиться висновок про ефективність застосування як модифікатора оксиду алюмінію. Автори роботи [6] також застосовували як модифікатор нанопорошок оксиду алюмінію, який вводився в плазові покриття на основі порошків ПГ-19М-01 та ПС-12НВК-01. В результаті був зроблений висновок, що додавання нанопорошку оксиду алюмінію в покриття призводить до подрібнення структурних складових, зниження залишкових напружень та щільності дислокацій і підвищення коефіцієнта зносостійкості приблизно у 2 рази.

Мета роботи полягала у встановленні модифікуючого впливу плакованих порошків та нанодисперсних частинок оксиду алюмінію на структуру та зносостійкість плазо-напиленних покриттів.

Для напилення покриттів використовували порошок Al_2O_3 фракцією 40–63 мкм плакований металевими оболонками з Ti та Al, а також композиційний самофлюсівний порошок ПГ-СР2 (NiCrFeBSi) з додаванням у кількості 0,5–1 мас.% нанодисперсного порошку Al_2O_3 фракцією 40–50 нм.

Оболонки на частинках Al_2O_3 склалися з двох шарів, перший шар з титану товщиною 70–160 нм, другий з алюмінію товщиною 2–3 мкм (в тексті плакований порошок позначається $Al_2O_3/Ti/Al$). Титан, як хімічно активний елемент здатний змочувати оксид алюмінію і тим самим забезпечувати взаємозв'язок з іншим шаром оболонки. Алюміній як зв'язуючий матеріал, сприяє зменшенню пористості, підвищенню когезійних та адгезійних властивостей напиленних покриттів. Плакування здійснювали на вакуумно-дуговій установці (рис.1), яка обладнана спеціально розробленим вібраційним пристроєм для перемішування порошку [7].

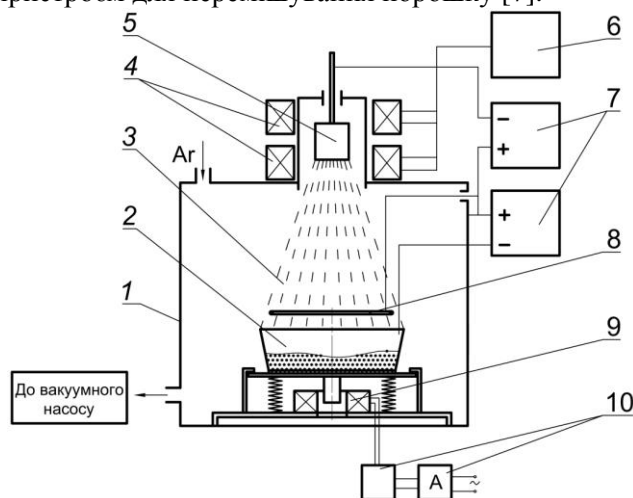


Рис. 1. Блок-схема установки іонно-плазмового плакування порошків

1 – вакуумна камера; 2 – бункер з порошком; 3 – іонно-плазмовий потік; 4 – фокусувальна та стабілізуюча котушки; 5 – катод; 6 – блок живлення котушок; 7 – блоки живлення дуги та плазми; 8 – електрод тліючого розряду; 9 – вібратор; 10 – блок керування вібраційним механізмом.

Обладнання і технологічні процеси, що відбуваються під час плакування порошків вакуумно-дуговим методом описані в роботі [8]. Загальний вигляд та переріз плакованих частинок порошку оксиду алюмінію наведено на рис. 2а, та 2б. З якого видно, що оболонки мають високу щільність, достатньо рівний рельєф і повністю покривають частинки. Як нанопорошок використовували оксид Al_2O_3 фракцією 40–50 нм отриманий за криохімічною технологією (рис. 2,в). Перевагами даної технології є можливість одержання порошків з контрольованим розміром наночастинок і високим ступенем хімічної однорідності та питомої поверхні, а також гідрофобних хімічних речовин і матеріалів хімічно-стабільних в умовах тривалого збереження.

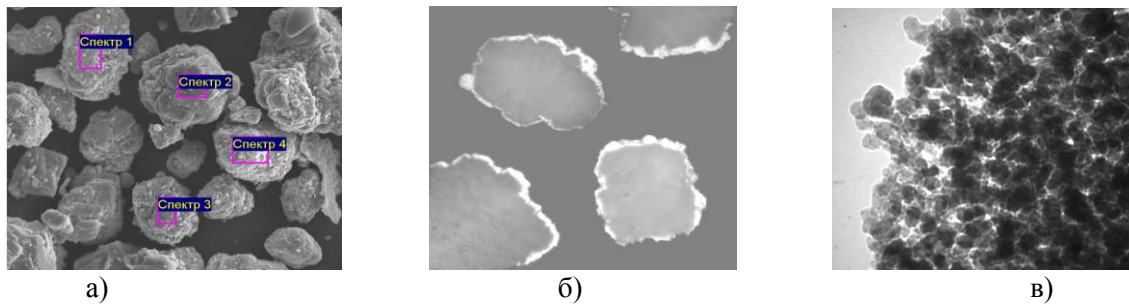


Рис. 2. Загальний вигляд (а) і переріз (б) плакованих частинок порошку оксиду алюмінію фракцією 40–63 мкм ($\times 500$) та нанопорошку оксиду алюмінію (в) розміром 40–50 нм ($\times 8000$)

Приготування гомогенної суміші мікропорошку ПГ-СР2 з нанопорошком Al_2O_3 здійснювали за допомогою механохімічної обробки в планетарному кульовому млині XQM-2 з додатковим вакуумуванням робочих ємкостей. Наночастинки оксиду алюмінію в умовах вакууму та механохімічної обробки переходять в активований стан і приєднуються до частинок інших елементів, утворюючи фізичні зв'язки між компонентами, що дозволяє під час подальшого плазмового напилення переносити їх в покриття.

Порошки напилювали плазмотроном з частково винесеною дугою і додатковим обдуванням плазмового струменя концентричним потоком захисного газу. Струм дуги встановлювався в межах 80–90 А, напруга 50–60 В, витрата плазмоутворювального та захисного газу аргону складала 2–3 л/хв при діаметрі сопла 2 мм. Завдяки таким конструктивним особливостям і технологічним режимам, характер течії плазмового струменя був близький до ламінарного, що забезпечує сприятливі умови для збереження та переносу в покриття плакувальних оболонок і наночастинок. Плазмові покриття завтовшки 200–300 мкм наносили на плоскі зразки $5 \times 10 \times 20 \text{ мм}^3$ зі сталі Ст.3.

В наслідок деформації та кристалізації плазмово-напиленні сплети частинок оксиду алюмінію мають розвинену сітку мікротріщин (рис. 3,а), що призводить до різкого погіршення механічних властивостей покриттів і в першу чергу адгезійно-когезійних. Зменшити, а в деяких випадках усунути мікротріщини (рис. 3,б) можливо за рахунок металевих оболонок, які мають міцний зв'язок з поверхнею керамічних частинок. Результати металографічного аналізу показали, що плазмово-напилені покриття при застосуванні плакованого порошку оксиду алюмінію (рис. 3,в) мають значно меншу пористість (4–6%) у порівнянні з покриттям з чистого оксиду алюмінію (10% і більше).

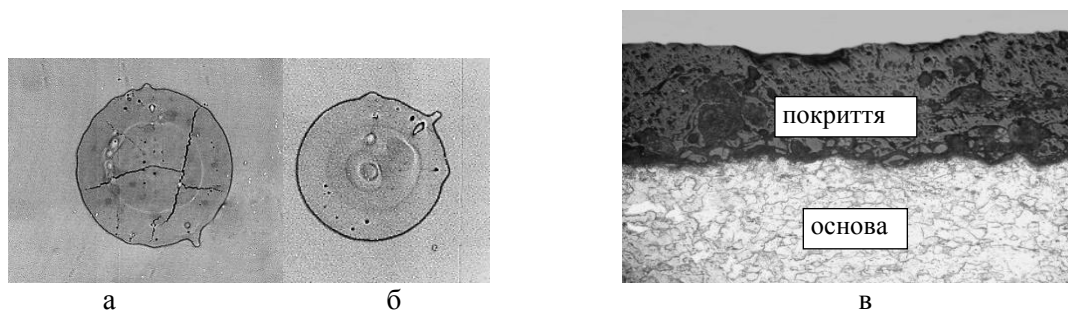


Рис. 3. Сплети не плакованої (а) і плакованої (б) частинки оксиду алюмінію ($\times 500$), мікроструктура плазмового покриття з $Al_2O_3/Ti/Al$ (в) товщиною 250 мкм ($\times 250$)

Таким чином, застосування плакованих порошків призводить до утворення навколо частинок кераміки ділянок з підвищеними когезійними зв'язками за рахунок чого формується щільне покриття з підвищеною твердістю, міцністю зчеплення і трибологічними характеристиками.

Застосування нанодисперсного порошку оксиду алюмінію в поєднанні з частинками крупної фракції призводить до формування неоднорідної структури покриття. В частинці порошку, яка потрапляє на поверхню основи під час плазмового напилення зі швидкістю не більше 200 м/с відбуваються звичайні фізико-хімічні процеси, проте через наявність наночастинок умови формування покриттів змінюються. Деформація напилюваних частинок здійснюється при зниженій в'язкості та щільності, що може призводити до зменшення площі фізичного контакту та

погіршення механічних властивостей зі збільшенням кількості нанопорошку в покритті. Під час кристалізації та охолодження в покритті також можуть відбуватись хімічні реакції і поліморфні перетворення під впливом наночастинок, що призводить до формування складної структури композиційного покриття, фазовий склад і властивості якого залежать від розвитку реакції, як в плазмовому потоці, так і на поверхні основи.

Для створення однорідної структури зразки з напиленими покриттями піддавали оплавленню в муфельній печі при температурі $(1050 \pm 20)^\circ\text{C}$ впродовж 5 хв. Після оплавлення формувалась структура покриття у вигляді матриці твердого розчину на основі нікелю з включенням фаз збагачених хромом (темні ділянки), при цьому також відбувались процеси коалесценції та коагуляції неметалевих включень (рис. 4,б). В свою чергу, додаткове оплавлення призводить до впорядкованості структури покриття, підвищення адгезійної міцності характерної для утворення перехідних дифузійних зон. Хімічний склад плазмово-напилених покриттів в окремих ділянках за відсутності бору досліджений за допомогою мікроаналізатора РЕМ 106і наведено в таблиці 1.

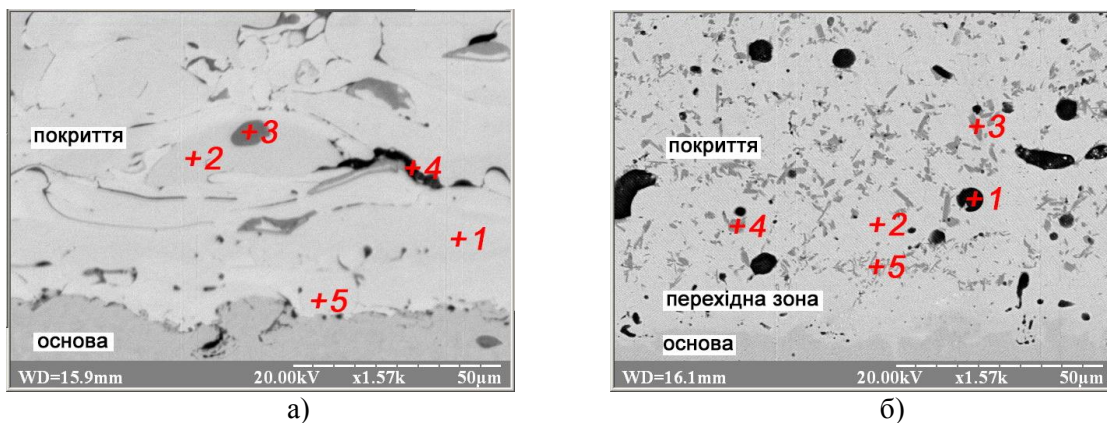


Рис. 4. Мікроструктура плазмового покриття системи NiCrFeBSi + Al₂O₃ до (а) і після оплавлення (б)

Таблиця 1.

Хімічний склад плазмового покриття системи NiCrFeBSi + Al₂O₃ до і після оплавлення

Спектри Елементи, %	До оплавлення					Після оплавлення				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Ni	85,02	80,87	4,63	64,86	83,50	34,37	83,47	9,79	69,25	56,21
Cr	10,90	12,05	93,64	15,88	9,73	8,86	9,75	87,22	24,30	39,41
Fe	3,29	5,47	1,50	5,89	6,17	5,88	5,61	2,83	5,6	3,72
Si	0,78	1,49	0,11	2,77	0,55	48,96	1,09	0,16	0,85	0,65
Al	—	0,12	0,12	10,61	0,06	1,93	0,08	—	—	—

Результати мікроаналізу свідчать про нерівномірний розподіл елементів в структурі покриття, зокрема алюміній, в основному зосереджений у несплавлених ділянках покриття (спектр 4 рис. 4,а), а після оплавлення у неметалевих включеннях (спектр 1 рис. 4,б). На основі цих даних можна побічно констатувати про наявність та розподілення в покритті нанодисперсних частинок оксиду алюмінію.

Для отриманих покриттів визначали міцність зчеплення, залишкові напруження, твердість та зносостійкість (табл.2). Міцність зчеплення визначали методом нормального відриву згідно ГОСТ 9.304-87. Мікротвердість шляхом вдавлення алмазної піраміди Віккерса при навантаженні 0,98 Н на приладі ПМТ-3. Процес зношення досліджували в умовах сухого тертя на машині СМЦ-2 за схемою ролик (контртіло загартована сталь У8) – плоский зразок з покриттям. Швидкість обертання ролику складала 330 хв^{-1} з прикладеним навантаженням 55 Н. При визначенні відносної зносостійкості покриттів із плакованих порошоків за еталонне приймалося покриття з чистого оксиду алюмінію, а для покриттів модифікованих нанопорошком еталонном був матеріал основи. Для визначення залишкових напружень застосовувались зразки розміром $0,2 \times 9 \times 85 \text{ мм}^3$ з

низьковуглецевої сталі, які піддавались абразивно-струменевій обробці з двох сторін і жорстко закріплювались на пласкій поверхні щоб унеможливити деформування під час напилення. На (рис. 5) наведені зразки з покриттям із порошоків оксиду алюмінію та самофлюсівного сплаву, які вигнулися внаслідок дії залишкових напружень.

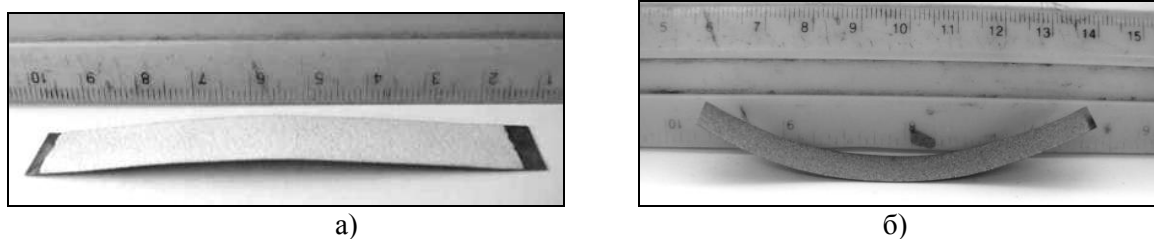


Рис. 5. Вигін зразків внаслідок дії залишкових напружень: а – стиску (покриття з оксиду алюмінію), б – розтягу (покриття з самофлюсівного сплаву)

Залишкові напруження визначалися вимірюванням радіусу кривизни зразка за формулою [9]:

$$\sigma = \frac{E_c h^3 + E_s H^3}{6hR(h + H)}$$

де E_c , E_s – модулі пружності покриття та основи, відповідно; h , H – товщина покриття та основи відповідно; R – радіус кривизни зразка. Модуль пружності покриттів визначався за результатами випробувань пласких зразків з покриттям на розтяг за методикою [10].

Таблиця 2.

Механічні характеристики та зносостійкість покриттів

Покриття	Міцність зчеплення, МПа	Залишкові напруження, МПа	Мікротвердість, ГПа	Відносна зносостійкість
Al ₂ O ₃	16	-26	9,7	1
Al ₂ O ₃ /Ti/Al	37	-17	11,3	6,3
NiCrFeBSi	53	83	3,1	2,1
NiCrFeBSi+Al ₂ O ₃	58	67	4,3	3,9

Таким чином, результати проведених випробувань (табл. 2) свідчать, що застосування плакованого порошку забезпечує підвищення зносостійкості плазово-напиленних покриттів у 6,3 разів, із незначним підвищенням мікротвердості до 11,3 ГПа. У разі використання чистого (не плакованого) порошку оксиду алюмінію контртіло зношується у 2–3 рази більше, що пов'язано з абразивним впливом продуктів зношення керамічного покриття. Підвищення твердості у 1,4 та зносостійкості у 1,9 разів спостерігалось також при додаванні до складу самофлюсівного порошку нанодисперсного оксиду алюмінію. Крім того у всіх випадках, модифікування призводило до зменшення залишкових напружень, в результаті чого підвищувалась міцність зчеплення плазово-напиленних покриттів.

Висновки. Модифікування плазово-напиленних покриттів з застосуванням плакованих керамічних порошоків з оболонками з таких металів як титан і алюміній, сприяє формуванню щільних покриттів, зниженню залишкових напружень та збільшенню характеристик міцності, зокрема мікротвердості, міцності зчеплення та зносостійкості у декілька разів. Додавання до складу самофлюсівних порошоків нанодисперсного оксиду алюмінію, також призводить до підвищення зносостійкості, міцності зчеплення та зменшення залишкових напружень плазово-напиленних покриттів.

1. Получение порошков для газотермических покрытий методами механического легирования и механохимического синтеза/ Ю.С. Борисов, А.Л. Борисова, Л.И. Адеева и др.// Сварочное производство. –2010. – № 12. – С. 18 – 22.
2. Mazaheri Y. Development of Al356–Al₂O₃ nanocomposite coatings by high velocity oxy-fuel technique/ Y. Mazaheri, F. Karimzadeh, M.H. Enayati // J. Mater. Sci. Technol. – 2013.– V.29, No9. – P. 813 – 820.
3. Schmid G.H.S. A method for uniformly coating powdery substrates by magnetron sputtering / G.H.S. Schmid, C. Eisenmenger-Sittner //Surface & Coatings Technology V.236.– 2013.– P. 353 – 360.

4. Khoroshikh V.M. Influence of substrate geometry on ion-plasma coating deposition process/ V.M. Khoroshikh, S.A. Leonov, V.A. Belous // International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum - ISDEIV.- 2008, V. 2.- P. 589 – 592.
5. Поиск эффективных модификаторов для получения композиционных Ni-P покрытий с антифрикционными свойствами/ П.Д. Дерлугян, В.В. Иванов, И.В. Иванов и др. // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – №5. – С. 21 – 24.
6. Повышение свойств плазменно-порошковых покрытий модифицированием наноразмерными частицами. К.В. Князьков, М.В. Радченко, А.Н. Смирнов и др.// Ползуновский вестник.-2012.- № 1/1. – С. 127 – 130.
7. Пат. № 89851 України, МПК (2014) B22F1/00 Пристрій для плакування порошків у вакуумі / Смирнов І.В., Селіверстов І.А., Чорний А.В., Ковальчук В.Ю.; заявл. 31.12.2013; опубл. 25.04.2014, Бюл.№8.
8. Копилов В.І. Процеси іонно-плазмового плакування порошків для газотермічних покриттів / В.І. Копилов, І.В. Смирнов, І.А. Селіверстов // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 2009. – №3. – С. 11 – 20.
9. Dong S. Study on the mechanism of adhesion improvement using dry-ice blasting for plasma-sprayed Al₂O₃ coatings // S. Dong, B. Song, B. Hansz, H. Liao, C. Coddet /Journal of Thermal Spray Technology V. 22(2-3).- 2013.-P. 213 – 220.
10. Dolgov N.A. Method for determining the modulus of elasticity for gas thermal spray coatings / N.A. Dolgov // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2004. – V. 43, No 7 – 8. – P. 423 – 428.

Стаття надійшла до редакції 08.05.2015.