

УДК 621.793

І. В. СМІРНОВ¹, А. В. ЧОРНИЙ¹, В. К. ФУРМАН¹, Н. А. ДОЛГОВ²¹Національний технічний університет України «КПІ ім. І. Сікорського», Україна²Інститут проблем міцності ім. Г. С. Писаренка НАН України, Україна

ВПЛИВ ДОМШОК НАНОДИСПЕРСНИХ СПОЛУК ОКСИДІВ НА ЗНОСО- ТА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ПЛАЗМОВО-НАПИЛЕНИХ ПОКРИТТІВ

Проведені експериментальні дослідження зносостійкості та корозійної стійкості плазово-напиленіх покриттів на основі самофлюсівного порошку ПГ-СР2 (система Ni-Cr-B-Si) з добавкою нанодисперсного оксиду Al_2O_3 і на основі керамічного порошку алюмінію з добавкою нанодисперсного оксиду TiO_2 . Встановлено, що при додаванні нанодисперсного Al_2O_3 до складу самофлюсівного порошку зносостійкість плазово-напиленіх покриттів підвищується у 2,5-3 рази, а додавання нанодисперсного TiO_2 до керамічного порошку оксиду алюмінію призводить до підвищення корозійної стійкості у 2,8 рази у середовищі 7% розчині сірчаної кислоти.

Ключові слова: зносостійкість, корозійна стійкість, плазово-напилені покриття, порошки, нанодисперсні оксиди

Вступ. В даний час для захисту деталей машин, що працюють в умовах високих навантажень і температур, абразивного зношення та впливу агресивних середовищ, широко використовуються плазово-напилені покриття. Підвищення зносостійкості та корозійної стійкості захисних покриттів в ряді випадків досягається шляхом введення до їх складу нанорозмірних сполук (оксидів, нітридів, карбідів, боридів тощо), які виконують роль модифікаторів [1–3]. Застосування оксидів в якості модифікаторів має низку переваг, завдяки їх властивостям, зокрема високу термічну стабільність, хімічну стійкість, значне підвищення механічних характеристик та відносно низьку собівартість.

Так, в роботі [4] розроблений спосіб регульованого підвищення твердості наплавочних антифрикційних матеріалів на основі бронзи модифікованих нанодисперсним порошком Al_2O_3 в концентраціях від 0,5 мас.% до 2,5 мас.% у процесі плазово-порошкового наплавлення. Твердість наплавленого шару з порошку Пг-19М-01 зросла з 69 НВ до 465 НВ. В роботі [5] за допомогою високоенергетичного планетарного кульового млина отримували наноконпозиційний порошок Al- Al_2O_3 з розміром частинок оксиду алюмінію 20–40 нм, що забезпечувало підвищення твердості і зносостійкості напиленіх покриттів.

Експериментальними методами в роботі [6] встановлено, що наночастинки кераміки Al_2O_3 або ZrO_2 в кількості 0,05-0,2 мас.% дисперсійно зміцнюють кобальтовий прошарок композиту WC-Co- Al_2O_3 (ZrO_2), підвищують тріщиностійкість за Палмквістом до 50%, міцність на вигин до 25%, стійкість до температурних впливів, знижують адгезійне схоплювання з оброблюваним матеріалом, абразивний знос (у 1,5 рази), а також середній розмір карбідних зерен основної фази WC, TiC (у 1,2–1,25 разів).

У статті [7] наносились композиційні плазові покриття ZrO_2 -15% Al_2O_3 (ZA15) і ZrO_2 -30% Al_2O_3 (ZA30) з використанням нанорозмірних порошків. Поведінку тертя і зношення двох композиційних покриттів досліджували за схемою шар-по-диску в умовах сухого ковзання при різних швидкостях

ковзання і навантаженнях. У більшості вивчених умовах ZA30 композитне покриття відображає кращі трибологічні характеристики, тобто більш низький коефіцієнт тертя і зносу, ніж ZA15.

У дослідженні [8], проводили плазмове напилення корозійностійких багат шарових покриттів з NiCrAlY, NiCrAlY/нано- $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$ та NiCrAlY/нано- $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%$ нано- TiO_2 на магнієву основу. Електрохімічні дослідження у 3,5 % розчині NaCl показали, що покриття з NiCrAlY/нано $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%$ нано- TiO_2 здатні знизити швидкість корозії магнієвого сплаву і підвищити значення корозійного опору порівняно з іншими зразками. Ці процеси відбуваються завдяки заповненню TiO_2 мікропор і створенню ущільнювального шару, який перешкоджає дії електроліту на покриття. Позитивний вплив відзначається також в роботі [9] де показано, що додавання наночастинок SiO_2 в покриття захисного магнієвого сплаву AZ31 покращує корозійний опір.

Таким чином, введення в матрицю покриттів нанорозмірних порошоків оксидів, дозволяє значно підвищити їх зносостійкість, корозійну стійкість, механічні та інші властивості. Однак є суттєві розбіжності відносно відсоткового вмісту наноконпонентів у складі вихідних матеріалів. В цьому зв'язку є доцільним проведення подальших досліджень зі встановлення раціональної кількості введених наноконпонентів для максимального підвищення експлуатаційних властивостей покриттів.

Постановка завдання. Мета роботи полягала в підвищенні зносостійкості та корозійної стійкості плазмово-напиленних покриттів, шляхом модифікування нанодисперсними сполуками оксидів Al_2O_3 , TiO_2 .

У якості напилюваних матеріалів застосовували самофлюсівний порошок на нікелевій основі ПГ-CP2 системи Ni-Cr-B-Si з додаванням нанодисперсного оксиду Al_2O_3 фракцією 50–60 нм, який вводився у концентраціях від 0,5 об.% до 5 об.%, та керамічний порошок оксиду алюмінію гамма фази фракцією 40–63 мкм з додаванням нанодисперсного оксиду TiO_2 фракцією 50–60 нм, у концентраціях від 0,5 об.% до 1,5 об.%. Для приготування гомогенної порошкової суміші з мікро- та наночастинок застосовували механохімічну обробку в планетарному кульовому млині XQM-2, з додатковим вакуумуванням робочих ємностей. 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.

Для встановлення раціональної кількості наноконпонентів у плазмових покриттях, проводили випробування на знос, корозійну стійкість та визначали їх мікротвердість. Процес зношування досліджували в умовах сухого тертя на машині тертя СМЦ-2 за схемою ролик (контртіло - загартована сталь У8) – плаский зразок з покриттям, при навантаженні 3 кг. Визначення корозійної стійкості проводилося методом поляризаційного опору на приладі P5126 у 7%-му розчині H_2SO_4 за методикою описаною в роботі [10]. Мікротвердість отриманих покриттів визначали вдавленням алмазної піраміди Віккерса з навантаженням 0,98 Н на мікротвердомірі ПМТ-3.

Напилення порошоків здійснювали спеціальним плазмотроном з частково винесеною дугою і додатковим обдуванням плазмового струменя концентричним потоком захисного газу [11]. Струм дуги встановлювався в

межах 80–90 А, напруга 35–50 В, продуктивність до 4 кг/год із загальною витратою плазموутворюючого, транспортуючого і захисного газу (аргону) 5 л/хв. Завдяки таким конструктивним особливостям і технологічним режимам, характер течії плазмового струменя був близький до ламінарного, що забезпечувало сприятливі умови для збереження та перенесення в покриття наночастинок.

Для створення однорідної структури та підвищення адгезійної міцності, зразки з напиленими покриттями піддавали оплавленню в муфельній печі при температурі (1050 ± 20) °С впродовж 5 хв.

Застосування нанодисперсного порошку Al_2O_3 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.

Хімічний склад самофлюсівних та керамічних плазмово-напиленних покриттів в окремих ділянках, досліджений за допомогою мікроаналізатора РЕМ 106 і приведені у табл. 1, 2 та на рис. 1, 2.

Таблиця 1

Хімічний склад плазмового самофлюсівного покриття ПГ-СР2+5% Al_2O_3

Спектри Елементи, %	1	2	3	4	5
Ni	33,64	84,3	89,25	76,61	84,75
Cr	6,59	9,2	4,42	10,8	8,7
Fe	5,01	5,63	4,57	11,33	5,45
Si	13,46	0,88	1,76	0,77	1,04
Al	41,29	-	-	0,49	0,06

Таблиця 2

Хімічний склад плазмового керамічного покриття Al_2O_3 +1% TiO_2

Спектри Елементи, %	1	2	3	4	5	Загальний
Fe	5,21	75,56	5,92	29,52	11,27	7,47
Ti	2,86	0,75	1,47	1,99	1,39	1,05
Al	91,93	23,69	92,61	68,49	87,34	91,48

Результати мікроаналізу свідчать про нерівномірний розподіл елементів в структурі покриття, зокрема, алюміній, в основному зосереджений у несплавлених ділянках покриття (спектр 1 рис. 1). На основі цих даних можна побічно констатувати про наявність та розподілення в покритті нанодисперсних частинок Al_2O_3 .

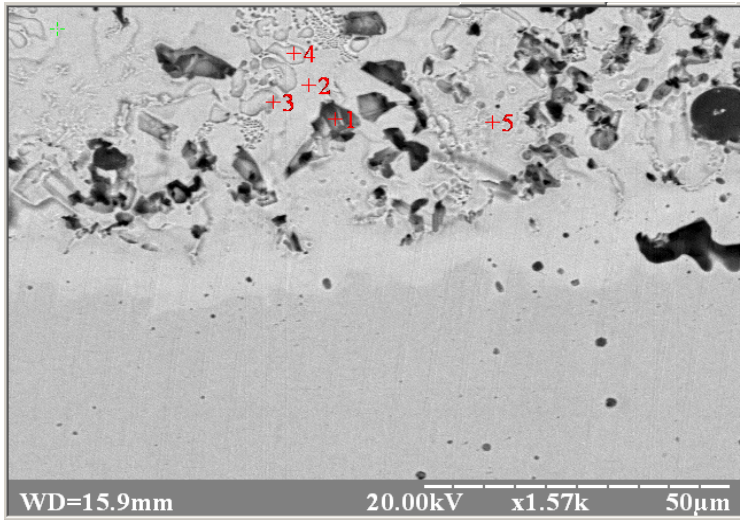


Рис. 1. Мікроструктура плазмового самофлюсівного покриття ПГ-CP2+5%Al₂O₃

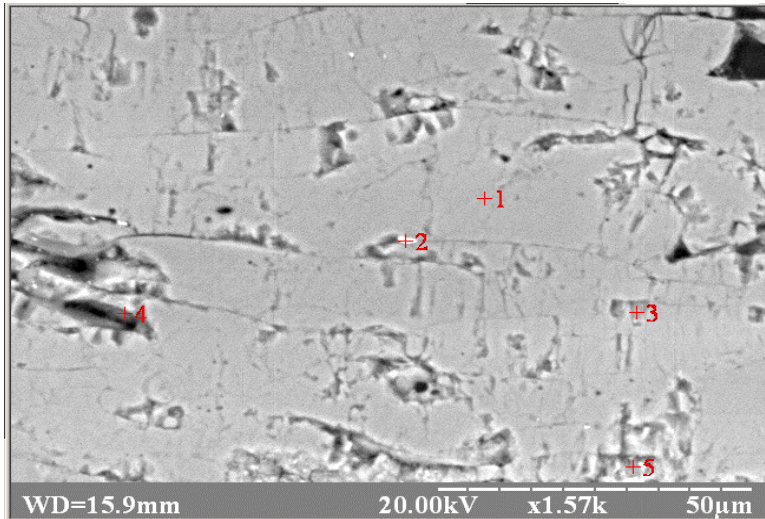


Рис. 2. Мікроструктура плазмового керамічного покриття Al₂O₃+1%TiO₂

Наведена металографія керамічних покриттів ілюструє зміни в мікроструктурі внаслідок додавання нанопорошку TiO₂. Так, при додаванні нанопорошку в кількості 0,5–1,5 об.% спостерігається зменшення пористості, порівняно з чистим керамічним покриттям, а при збільшенні його вмісту понад 1,5 об.% виявлено зростання дефектів покриттів, а саме, пористості, розтріскування та відшарування покриття в зоні сплавлення, що пояснюється високими внутрішніми напруженнями.

Результати мікроаналізу покриття свідчать, що нанодобавки TiO₂ при напilenні переносяться в покриття і досить рівномірно розподіляються по усьому його об'єму.

Проведені випробування на зношування в умовах тертя без мащення (рис. 3) показали, що при використанні порошку на основі самофлюсівного сплаву

системи Ni-Cr-B-Si (ПГ-CP2) діапазон оптимальних значень вмісту нанопорошку Al_2O_3 знаходиться в межах 0,2–1,0 об. %.

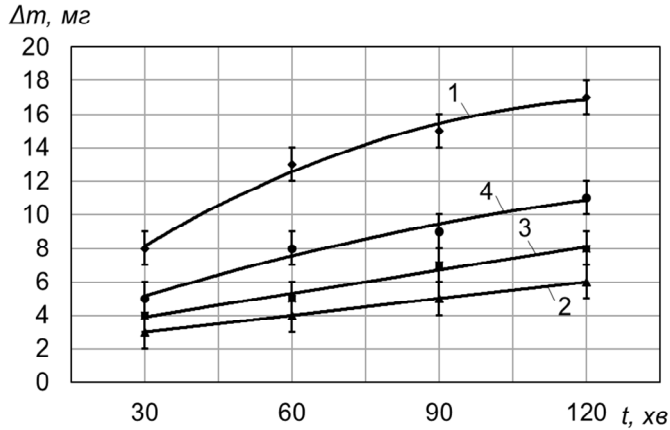


Рис. 3. Кінетика зношування оплавлених плазмових покриттів: 1 – покриття з ПГ-CP2; 2 – покриття з ПГ-CP2+0,2% Al_2O_3 ; 3 – покриття з ПГ-CP2+1% Al_2O_3 ; 4 – покриття з ПГ-CP2+5% Al_2O_3

При порівнянні значень мікротвердості плазмових покриттів ПГ-CP2+ Al_2O_3 (рис. 4), виявлено незначну залежність мікротвердості напилених шарів від збільшення концентрації нанорозмірних частинок, що повністю корелює з результатами експериментів на зносостійкість (рис. 3). Максимальне значення мікротвердості встановлено при додаванні 0,2 об. % нанопорошку Al_2O_3 , і становить 4,8 ГПа.

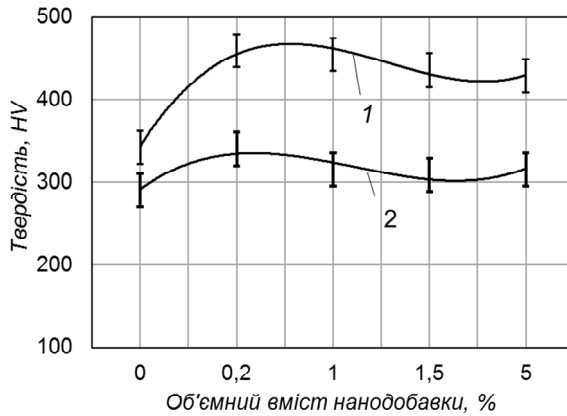


Рис. 4. Порівняння мікротвердості плазмових покриттів ПГ-CP2 з додаванням нанодисперсного порошку Al_2O_3 : 1 – неоплавлені, 2 – оплавлені

У керамічних покриттях, в свою чергу, відбувається збільшення мікротвердості зі збільшенням нанодобавки TiO_2 і становить 800 HV при додаванні 1,5 об. %. Подальше збільшення кількості нанопорошку призводить до зменшення мікротвердості, що свідчить про значні залишкові напруження в покритті.

Випробування покриттів в агресивному середовищі (7%-му розчині сірчаної кислоти) проводилося методом поляризаційного опору, який успішно застосовується для корозійних досліджень різноманітних матеріалів та багатьох агресивних середовищ. Даний метод базується на вимірюванні зміни поляризаційного струму при накладанні поляризації на рівні 20 мВ.

Метод поляризаційного опору реалізується за допомогою двохелектродного датчика, який складається з двох однакових електродів з одного металу і однаковим покриттям. Цей датчик поміщують в агресивне середовище і проводять вимірювання поляризації. Результати проведених корозійних випробувань в 7% розчині сірчаної кислоти при кімнатній температурі 18 ± 2 °C приведені на рис. 5.

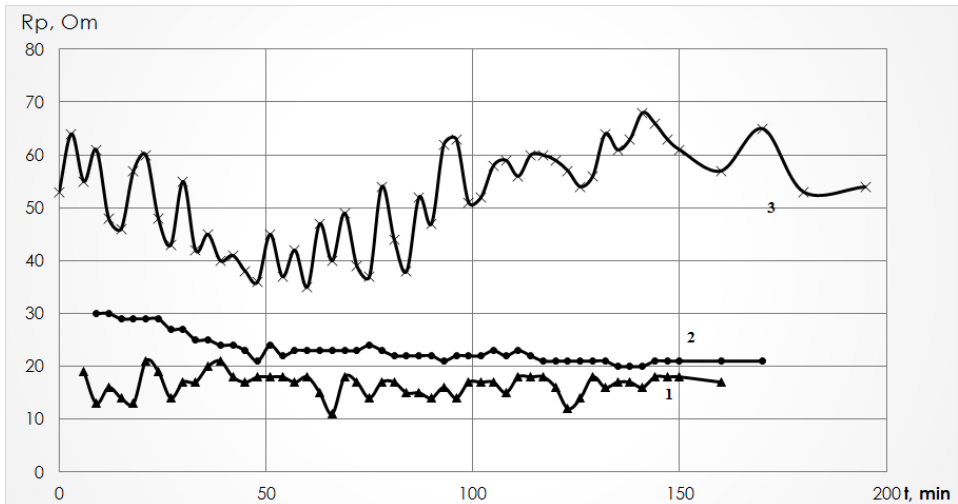


Рис. 5 - Кінетика корозійного опору плазмових покриттів у 7% розчині H_2SO_4 :
1 - Al_2O_3 , 2 - $Al_2O_3 + 0,5\%TiO_2$, 3 - $Al_2O_3 + 1,5\%TiO_2$

Результати корозійних випробувань зразків з керамічними покриттями з оксиду алюмінію модифікованих нанопорошком TiO_2 в кількості 1,5 об.%, показали збільшення поляризаційного опору в 2,8 рази, що свідчить про підвищення корозійної стійкості даних покриттів.

Висновки. В результаті проведених досліджень встановлено, що оптимальне значення введення нанодисперсного оксиду Al_2O_3 до складу самофлюсівного порошку марки ПГ-СР2 становить 0,2 об.%. При цьому мікротвердість зростає на 25-40 % та відбувається підвищення зносостійкості плазмово-напиленних покриттів у 2,5-3 рази. Оптимальна кількість додавання нанодисперсного TiO_2 до складу керамічного порошку оксиду алюмінію становить 1,5 об.%, при цьому показники корозійної стійкості зростають в 2,8 рази, а мікротвердість зростає на 25-30 %.

Список літератури

1. Борисов Ю.С. 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. Смирнов І.В. Модифікування плазмово-напиленних покриттів застосуванням плакованих та нанодисперсних порошків / І.В. Смирнов, М.А. Долгов, А.В. Черний, В.К. Фурман, І.А. Селіверстов // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Луцьк. – 2015. – Випуск № 51. – С. 199-204.
3. Фурман В.К. Дослідження впливу домішок нанопорошку оксиду алюмінію на зносостійкість плазмових покриттів / В.К. Фурман, А.В. Черний, І.В. Смирнов // Міжнародний науковий журнал «Проблеми трибології». Хмельницький. – 2016. – №1. – С. 100-104.

4. Князьков К.В. Регулируемое упрочнение в процессе плазменно-порошковой наплавки бронзы модифицированной наноразмерными частицами / Князьков К.В., Радченко М.В. и др. // Ползуновский альманах. - 2012. - № 1 - С. 184-186.
5. Mazaheri Y. Development of Al356–Al₂O₃ nanocomposite coatings by high velocity oxy-fuel technique / Mazaheri Y, Karimzadeh F, Enayati M.H. // J. Mater. Sci. Technol. - 2013. - V.29, No9. - P. 813-820.
6. Гордеев Ю.И. Конструирование и исследование твердосплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами / Ю. И. Гордеев, А. К. Абкарян, Г. М. Зеер // IV Всероссийская конференция по наноматериалам. Сборник материалов. Москва. – М.: ИМЕТ РАН, 2011 – С. 30
7. Liang Bo. Friction and wear behavior of ZrO₂–Al₂O₃ composite coatings deposited by air plasma spraying: Correlation with physical and mechanical properties / Bo Liang, Bo Zhang, Ga Liao, Hanlin Coddet, Christian Ding, Chuanxian // Surface & Coatings Technology. – 2009. - Vol. 203. – P. 3235-3242.
8. Mohammadreza D. Fabrication and properties of triplex NiCrAlY/nano Al₂O₃·13%TiO₂/nano TiO₂ coatings on a magnesium alloy by atmospheric plasma spraying method / Daroonparvar, Mohammadreza, Yajid Muhamad Azizi Mat, Yusof Noordin Mohd, Bakhsheshi-Rad Hamid Reza // Journal of Alloys & Compounds. -2015. - Vol. 645. - P. 450-466.
9. Peres R.N. Influence of the addition of SiO₂ nanoparticles to a hybrid coating applied on an AZ31 alloy for early corrosion protection / R.N. Peres, E.S.F. Cardoso, M.F. Montemor, H.G. de Melo, A.V. Benedetti, P.H. Suegama // Surf. Coat. Technol. - 2015. – Vol. 283. – P. 13-18.
10. Смирнов И.В. Структура и коррозионная стойкость плазменных покрытий при напылении керамических плакированных порошков / Смирнов И.В., Черный А.В., Белосусова Н.А // Вісник НТУУ “КПІ”. Машинобудування. – 2010. – №60. – С. 267-271.
11. Патент №54496 Україна, МПК (2009) B23K 10/00. – № 54496; заявл. 20.05.2010; опубл. 10.11.2010, бюл. №21.

Стаття надійшла до редакції 20.12.2016.

Смирнов Ігор Володимирович – д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри Інженерії поверхні Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського».

Чорний Андрій Вячеславович – канд. техн. наук, доцент кафедри Інженерії поверхні Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського».

Фурман В'ячеслав Костянтинович – аспірант кафедри Інженерії поверхні Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського», luga-sava@mail.ru, (050) 82-20-991.

Долгов Миколай Анатолійович – д-р техн. наук, доцент, провідний науковий співробітник Інституту проблем міцності ім. Г. С. Писаренка НАН України.

I. V. SMIRNOV, A. V. CHORNIY, V. K. FURMAN, N. A. DOLGOV

THE EFFECT OF ADDITION OF NANODISPERSED COMPOUNDS OXIDES ON WEAR AND CORROSION RESISTANCE OF PLASMA SPRAYING COATINGS

Improving of the reliability of modern technology, cost reduction of its operation, as well as service life extension of the equipment, is an actual task for many engineering technologies. Application of protective coating technologies, including thermal spray processes, take the most significant place in the solution of this problem now.

At the present stage, addition of nanocomponents to powder for spraying is considered as one of the most effective ways to improve working properties of sprayed coatings. The different types of nanopowders of oxides, carbides, nitrides of metals are among perspective for practical use.

Experimental studies of wear resistance and corrosion resistance, microhardness of plasma coverings on the basis of the self-fluxing powder ПГ-CP2 with addition in its composition of nanodisperse powder of oxide of aluminum and ceramic powder of oxide aluminum with an additive of nanodisperse powder of titanium dioxide, were conducted. It is established that addition of nanodisperse oxide of aluminum in composition of self-fluxing powder of the ПГ-CP2 brand happens increase of wear resistance and microhardness of the plasma raised dust coverings, and addition of the nanodisperse modifier of titanium dioxide in composition of the ceramic powder Al_2O_3 is resulted by increase of microhardness and corrosion resistance of plasma coverings.

Key words: wear, the plasma spraying coatings, modifiers, nanodisperse powders, a microstructure, corrosion resistance.

References

1. Borisov Ju.S. Poluchenie poroshkov dlja gazotermicheskikh pokrytij metodami mehanicheskogo legirovaniya i mehanohimicheskogo sinteza / Ju.S. Borisov, A.L. Borisova, L.I. Adeeva i dr. // Svarochnoe proizvodstvo. –2010. – № 12. – S. 18 – 22.
2. Smyrnov I.V. Modyfikuvannya plazmovo-napylennykh pokryttiv zastosuvannyam plakovanykh ta nanodispersnykh poroshkiv / I.V. Smyrnov, M.A. Dolhov, A.V. Chernyy, V.K. Furman, I.A. Syeliverstov // Mizhvuzivs'kyy zbirnyk «Naukovi notatky». Luts'k. – 2015. – Vypusk # 51. – S. 199–204.
3. Furman V.K. Doslidzhennya vplyvu domishok nanoporoshku oksydu alyuminiyu na znosostiykist' plazmovykh pokryttiv/ V.K. Furman, A.V. Chornyy, I.V. Smyrnov// Mizhnarodnyy naukovyy zhurnal «Problemy trybolohiyi». Khmel'nyts'kyy. – 2016. – #1. – S. 100–104.
4. Knjaz'kov K.V. Reguliruemoe uprochnenie v processe plazmenno-poroshkovej naplavki bronzy modifitsirovannoj nanorazmernymi chasticami / Knjaz'kov K.V., Radchenko M.V. i dr. // Polzunovskij al'manah. – 2012. – № 1 – S. 184–186.
5. Mazaheri Y. Development of Al356–Al2O3 nanocomposite coatings by high velocity oxy-fuel technique / Mazaheri Y, Karimzadeh F, Enayati M.H. // J. Mater. Sci. Technol. - 2013. – V.29, No9. – P. 813–820.
6. Gordeev Ju.I. Konstruivovanie i issledovanie tverdospлавnyh i keramicheskikh kompozitov, modifitsirovannykh nanochasticami / Ju. I. Gordeev, A. K. Abkarjan, G. M. Zeer // IV Vserossijskaja konferencija po nanomaterialam. Sbornik materialov. Moskva. – M.: IMET RAN, 2011 – S. 30
7. Liang Bo. Friction and wear behavior of ZrO₂–Al₂O₃ composite coatings deposited by air plasma spraying: Correlation with physical and mechanical properties / Bo Liang, Bo Zhang, Ga Liao, Hanlin Coddet, Christian Ding, Chuanxian // Surface & Coatings Technology. – 2009. – Vol. 203. – P. 3235–3242.
8. Mohammadreza D. Fabrication and properties of triplex NiCrAlY/nano Al₂O₃·13%TiO₂/nano TiO₂ coatings on a magnesium alloy by atmospheric plasma spraying

method / Daroonparvar, Mohammadreza, Yajid Muhamad Azizi Mat, Yusof Noordin Mohd, Bakhsheshi-Rad Hamid Reza // *Journal of Alloys & Compounds*. –2015. –Vol. 645. – P. 450–466.

9. Peres R.N. Influence of the addition of SiO₂ nanoparticles to a hybrid coating applied on an AZ31 alloy for early corrosion protection / R.N. Peres, E.S.F. Cardoso, M.F. Montemor, H.G. de Melo, A.V. Benedetti, P.H. Suegama // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – Vol. 283. – P. 13–18.

10. Smirnov I.V. Struktura i korrozionnaja stojkost' plazmennyh pokrytij pri napylenii keramicheskikh plakirovannyh poroshkov / Smirnov I.V., Chernyj A.V., Belousova N.A // *Visnik NTUU "KPI". Mashinobuduvannja*. – 2010. – №60. – S. 267–271.

11. Patent #54496 Ukrayina, MPK (2009) B23K 10/00. – # 54496; zayavl. 20.05.2010; opubl. 10.11.2010, byul. #21.