

УДК 621.793:621.762.02

**І. А. Морозов, О. В. Бездорожєв, О. Є. Терентьєв, Р. О. Морозова**

**ВПЛИВ ВОДНЕВО-ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОРОШКІВ  
НА ЯКІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНЕСЕНИХ ПОКРИТТІВ**

---

**Морозов Ігор Анатолійович**, кандидат технічних наук, завідуючий лабораторії Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (ІПМ НАНУ); Україна, 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3; тел. (044)424-01-01; e-mail: imorozov@i.ua

**Бездорожєв Олексій Володимирович**, кандидат технічних наук, науковий співробітник ІПМ НАНУ; e-mail: oleksii.bezdorozhev@gmail.com;

**Терентьєв Олександр Євгенович**, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник ІПМ НАНУ; тел. (044)424-31-31;

**Морозова Раїса Олексіївна**, науковий співробітник ІПМ НАНУ; тел. (044)424-01-01;

---

*В статті розглянуто можливість поліпшення властивостей газотермічних покриттів шляхом воднево-термічної обробки порошків для напилення, оскільки відомо, що порошки можуть бути забруднені домішками під час їх одержання та зберігання. У зв'язку з цим встановлено вплив воднево-термічної обробки порошків WC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCrAlY, Ni<sub>3</sub>Al, WC–12Co і Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> – 25NiCr при 800–1100 °С на властивості покриттів. Показано, що термічна обробка порошків в середовищі водню забезпечує суттєве видалення домішок за рахунок утворення газоподібних сполук з воднем. Використання даних порошків забезпечує одержання покриттів з підвищеними фізико-механічними властивостями незалежно від складу матеріалу та методу напилення, на відміну від покриттів, які були одержані з необроблених порошків.*

**Ключові слова:** водень, воднево-термічна обробка, домішки, покриття, детонаційне напилення, плазмове напилення, механічні властивості.

## **ВСТУП**

З метою збільшення ресурсу роботи механізмів, які працюють в умовах інтенсивного зносу, впливу високих температур і агресивного середовища застосовують захисне порошкове покриття на їх поверхні [1–4]. Якість покриттів, які одержані напиленням порошкових матеріалів газотермічними методами, окрім іншого також залежить від чистоти вихідних матеріалів. Але відомо, що основною вадою порошкових матеріалів є забрудненість їх домішками – киснем, азотом, вуглецем, сіркою, залізом, нікелем та іншими внаслідок окиснення, адсорбції, намолу та інших процесів, які відбуваються під час одержання та зберігання порошків. У порошкових матеріалах, в залежності від дисперсності порошку, від 2 до 30 % об'єму приходить на міжзеренні та міжфазні площі, які зазвичай, заповнені домішками [5]. В результаті погіршуються робочі характеристики порошкових матеріалів та покриттів.

Існуючі методи очистки порошків від домішок (вакуумна дистиляція, відмивання в хімічних розчинниках) підвищують до певного рівня чистоту порошку і якість кінцевого продукту [6], але такі методи очистки вже вичерпали свої можливості.

В наш час активно розвивається новий напрямок технології – воднево-термічна обробка матеріалів (ВТО) [7–10]. Метою ВТО є підвищення чистоти вихідних компонентів (незалежно від їх природи і стану) та якісних характеристик кінцевих продуктів. Водень, як відомо, є найбільш ефективним відновником. Він активно взаємодіє з багатьма речовинами незалежно від їх

природи, утворюючи газоподібні сполуки [11] та одночасно підвищує чистоту порошкових матеріалів та виробів з них. Завдяки чому зростає інтерес до водню, як до відновлюючого компонента від адсорбованих і хемосорбованих домішок в порошковій металургії [7–10], що дозволяє поліпшити експлуатаційні властивості матеріалів, а отже і підвищити якість та робочий ресурс багатьох виробів.

До найбільш шкідливих домішкових елементів, які заважають процесу спікання матеріалів, відносять кисень, вуглець і азот. З ними водень утворює леткі сполуки, підвищуючи рівень чистоти порошкового матеріалу і якісні характеристики виробів. У зв'язку з цим наші дослідження побудовані на вивченні впливу воднево-термічної обробки (ВТО) на вміст домішкових елементів в порошках для напилення та на властивості покриття.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Вплив ВТО порошоків на їх хімічний склад та властивості покриттів з них вивчали на наступних матеріалах: WC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCrAlY, Ni<sub>3</sub>Al, WC–12Co і Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> – 25NiCr. Процес ВТО вказаних порошоків полягав у наступному. Після розмелювання та просіювання порошки обробляли в середовищі водню під тиском 1,5–2 атм. в інтервалі температур 800–1100 °С впродовж 1–2 годин.

Покриття з порошоків WC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCrAlY, WC–12Co і Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> – 25NiCr наносили детонаційним методом (по 5 зразків з кожного порошку), використовуючи установку АДУ-3Сл. Для визначення ймовірного впливу методу нанесення покриття також проводили напилення порошку Ni<sub>3</sub>Al плазмовим методом за допомогою установки УПУ-3Д з напівавтоматом марки 15 ВБ. Плазмоутворюючим газом була суміш аргону з воднем.

Вміст кисню визначали методом хроматографії на приладі ЛХМ-80. За результат приймали середнє арифметичне значення п'яти паралельних вимірювань. Відносна похибка методу складала не більше 10%. Для визначення азоту використовували метод К'ельдаля. Вміст вуглецю визначали методом мас-спектроскопії вторинних іонів на приладі ЛАС-300.

Механічні та експлуатаційні властивості покриттів вивчали на окремих групах вказаних матеріалів у співпраці з Міжнародним науково-дослідним центром порошкової металургії та нових матеріалів (ARCI, Хайдарабад, Індія). Визначення мікротвердості по Віккерсу покриттів проводили відповідно до ДСТУ ISO 6507–1:2007 на твердомірі ПМТ-3 за допомогою алмазного індентора.

Для визначення адгезійної міцності зчеплення детонаційного покриття з основою використовували метод, який полягає у визначенні зусилля, за допомогою якого відривають у нормальному напрямі торець штифта зразка від шару покриття, попередньо напиленого на спільний торець штифта і матриці (ДСТУ 2639–94). Залишкову пористість визначали методом гідростатичного зважування.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Хімічний аналіз вихідних та оброблених у водні порошоків на присутність домішок вуглецю, кисню і азоту наведено в табл. 1. Відповідно до табл. 1 вихідні порошки містять 4,2–6,7 мас.% O<sub>2</sub>, 1,3–1,82 мас.% N<sub>2</sub> та 1,1–4,1 мас.% С. Домішки кисню та азоту знаходяться на поверхні порошоків у вигляді адсорбованих молекул з повітря, тоді як вуглець знаходиться переважно у вільному стані. Підвищений вміст домішок вуглецю в порошках WC, WC–12Co

і  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$  обумовлений технологічними особливостями одержання порошків карбідів, наявність вільного вуглецю в яких практично неминуча.

Таблиця 1

Вміст домішкових елементів в порошках до та після ВТО

Порошок напилення	Температура обробки, °С	Хімічний склад домішок, мас %					
		$\text{O}_2$		$\text{N}_2$		С	
		вихідн.	обробл.	вихідн.	обробл.	вихідн.	обробл.
WC	1100	6,7	0,020	1,30	0,018	2,80	0,030
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1100	4,2	0,025	1,46	0,190	1,10	0,002
$\text{Ni}_3\text{Al}$	1100	4,8	0,230	1,82	0,003	1,38	0,002
$\text{NiCrAlYNi}$	1100	5,1	0,160	1,54	0,021	2,21	0,010
WC-12Co	800	4,6	0,030	1,68	0,020	4,10	0,040
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$	800	5,6	0,035	1,73	0,030	3,85	0,060

ВТО порошків при 800–1100 °С впродовж 2 год дозволяє зменшити вміст домішок  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  та С приблизно від 1 до  $7 \cdot 10^2$  порядків. Ми вважаємо, що причиною такого суттєвого зменшення вмісту домішок є взаємодія водню з киснем, азотом і вуглецем у вихідних порошках для напилення при температурах ВТО. Можливість утворення летких сполук водню з елементами головних підгруп періодичної системи елементів, в тому числі з азотом і вуглецем, зазначається в роботі [11] (табл. 2).

Таблиця 2

Леткі сполуки водню з елементами головних підгруп періодичної системи (у фігурних дужках) [11]

I	II	III	IV	V	VI	VII
$\{\text{LiH}\}$	$[\text{BeH}_2]_x$	$\{(\text{BH}_3)_2\}$	$\{\text{CH}_4\}$	$\{\text{NH}_3\}$	$\{\text{OH}_2\}$	$\{\text{FH}\}$
$\{\text{NaH}\}$	$[\text{MgH}_2]_x$	$[\text{AlH}_3]_x$	$\{\text{SiH}_4\}$	$\{\text{PH}_3\}$	$\{\text{SH}_2\}$	$\{\text{ClH}\}$
$\{\text{KH}\}$	$\{\text{CaH}_2\}$	$\{(\text{GaH}_3)_2\}$	$\{\text{GeH}_4\}$	$\{\text{AsH}_3\}$	$\{\text{SeH}_2\}$	$\{\text{BrH}\}$
$\{\text{RbH}\}$	$\{\text{SrH}_2\}$	$[\text{InH}_3]_x$	$\{\text{SnH}_4\}$	$\{\text{SbH}_3\}$	$\{\text{TeH}_2\}$	$\{\text{IH}\}$
$\{\text{CsH}\}$	$\{\text{BaH}_2\}$	$\text{TiH}_3$	$\{\text{PbH}_4\}$	$\{\text{BiH}_3\}$	$\{\text{PoH}_2\}$	$\{\text{AtH}\}$

З метою визначити термодинамічну можливість перебігу реакцій взаємодії водню з киснем, азотом та вуглецем була проаналізована зміна вільної енергії Гіббса від температури ВТО. Результати розрахунків зміни вільної енергії Гіббса реакції водню з вищевказаними домішковими елементами для інтервалу температур 300–1400 К представлені на рис. 1.

Як видно з приведених даних на рис. 1, вільна енергія Гіббса утворення води з кисню, адсорбованого на поверхні порошку, є сильно негативною в усьому інтервалі температур, що свідчить про перетікання реакції № 8. Тоді як відновлення оксиду алюмінію воднем (реакція № 1), навпаки є найменш термодинамічно ймовірною.

Реакція взаємодії водню з азотом є екзотермічною та термодинамічно мало ймовірною, на що вказує крива реакції № 3, яка знаходиться у додатній частині графіку. Однак при наявності каталізатору, яким можуть слугувати частинки порошків, дана реакція може перетікати з утворенням аміаку. Незважаючи на майже однакові значення вільної енергії Гіббса утворення аміаку та гідразину, пряме утворення останнього (реакція № 4) є мало ймовірним, оскільки гідразин є менш стабільною сполукою.

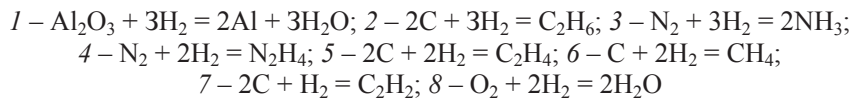
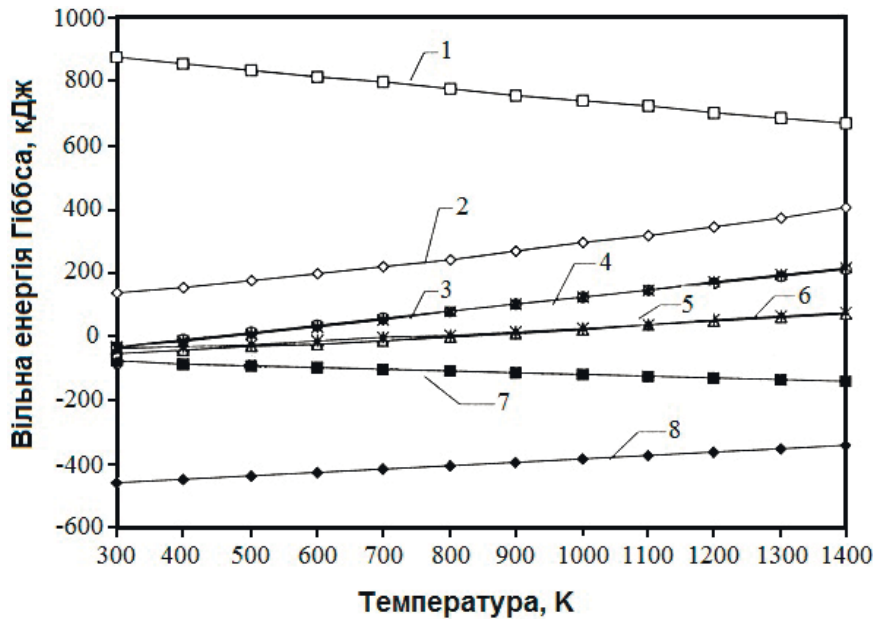
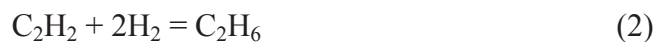


Рис. 1. Вільна енергія Гіббса реакцій взаємодії вуглецю, азоту та кисню з воднем

В ряді реакцій взаємодії водню з вуглецем і його похідними найбільш імовірною реакцією буде утворення ацетилену (реакція №7), енергія Гіббса якої при зростанні температури зменшується. Тоді як реакції утворення етану ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), метану ( $\text{CH}_4$ ) та етилену ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) є малоймовірними відповідно до термодинамічних розрахунків. При температурах вище 1100 К можливі реакції утворення етилену та етану з ацетилену за реакціями (1) та (2), відповідно.



Отже, в процесі ВТО порошків можливі умови для утворення газоподібних сполук водню з киснем, азотом та вуглецем. В результаті відбувається очистка порошку від домішок за рахунок утворення та видалення газоподібних сполук. В табл. 3 представлені порівняльні характеристики мікротвердості, міцності зчеплення і залишкової пористості покриттів, одержаних напиленням вихідних порошків та порошків після ВТО.

Таблиця 3

Вплив ВТО порошків на властивості напилених покриттів

Порошок	Мікротвердість, ГПа	Міцність зчеплення, МПа	Залишкова пористість, %
WC (вихідний)	12,50	98	2,9
WC (після ВТО)	14,15	114	1,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (вихідний)	10,80	22	4,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (після ВТО)	11,55	31	1,3
NiCrAlY (вихідний)	4,35	63	2,2
NiCrAlY (після ВТО)	4,60	78	1,2
$\text{Ni}_3\text{Al}$ (вихідний)	4,71	32	–
$\text{Ni}_3\text{Al}$ (після ВТО)	5,39	43	–

Встановлено, що ВТО кожного з вказаних порошкових матеріалів призначених для нанесення покриттів призводить до покращення структури та

механічних характеристик покриттів. Так, наприклад, залишкова пористість покриттів зменшується приблизно в 2–3 рази після ВТО відповідних порошків. На нашу думку, це обумовлено покращенням контакту між частинками порошку під час напилення покриття за рахунок видалення з поверхні частинок домішок, які утворюють локальні неоднорідності, слугують бар'єром для утворення якісного контакту між частинками та сповільнюють дифузійні процеси. Під час ВТО відбувається утворення та видалення летких сполук, що у свою чергу у подальшому запобігає їх утворенню під час формування покриття.

Зменшення залишкової пористості покриття у свою чергу призводить до підвищення мікротвердості та міцності зчеплення покриття з основою. Так, мікротвердість покриттів збільшилася приблизно на 5–12%, а міцність зчеплення – на 14–29% при використанні для нанесення покриттів порошків після ВТО.

У випадку покриттів з  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$  і  $\text{WC-}12\text{Co}$  обробка вихідних порошків воднем призводить до зменшення пористості покриттів та інтенсивності їх зношування при одночасному підвищенні мікротвердості (табл. 4). Зменшення інтенсивності зношування приблизно в 100 разів, на нашу думку, обумовлене підвищенням щільності та мікротвердості покриттів за рахунок видалення домішок з порошків під час ВТО.

Таблиця 4

Властивості покриттів з порошків  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$  і  $\text{WC-}12\text{Co}$  до та після їх ВТО

Порошок	Залишкова пористість, %	Мікротвердість, ГПа	Інтенсивність зношування, $\text{мм}^3/\text{км}$	Інтенсивність зношування, $\text{мм}^3/200 \text{ об.}$
<b>До ВТО</b>				
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$	0,9	9,8	0,780	1,35
$\text{WC-}12\text{Co}$	0,8	12,3	0,009	1,46
<b>Після ВТО</b>				
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$	0,6	10,3	0,630	1,04
$\text{WC-}12\text{Co}$	0,5	13,0	0,006	0,47

Одержані характеристики покриттів свідчать, що в усіх випадках спостерігається значна перевага використання порошків після ВТО для нанесення покриттів. Слід також зазначити, що вплив ВТО порошків на підвищення якісних характеристик покриття не залежить від способу їх напилення і це підтверджено на прикладі композиційного матеріалу  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , напиленого плазмовим методом (табл. 5).

Таблиця 5

Механічні властивості покриттів  $\text{Ni}_3\text{Al}$

Матеріал покриття	Мікротвердість, ГПа	$\sigma_{\text{зчеплення}}$ МПа						Характер відриву
		$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$	$\sigma_5$	$\sigma_{\text{сєр}}$	
$\text{Ni}_3\text{Al}$ (вихідний)	4,71	31,38	35,31	27,46	34,32	34,32	32,36	50% адгезійний 50% когезійний
$\text{Ni}_3\text{Al}$ (після ВТО)	5,39	47,07	37,26	45,11	47,07	38,24	43,15	70% адгезійний 30% когезійний

Відповідно до табл. 5, спостерігається збільшення твердості та міцності покриттів приблизно на 12% та 25% відповідно при використанні порошків після ВТО. Покращення механічних властивостей покриттів, на нашу думку, пов'язано з суттєвим видаленням домішок кисню, вуглецю, азоту та інших

легколетючих сполук, які розчинюються або залишаються на границях зерен частинок  $Ni_3Al$ , утворюючи дефекти, що негативно впливає на властивості матеріалу. Видалення адсорбованих газів з повітря та відновлення оксидів забезпечує зменшення газовиділення та покращує умови для нагрівання порошку під час формування покриття. Таким чином, ВТО є ефективним та перспективним методом підготовки порошків для наступного нанесення з них покриттів, що може бути використано в машинобудуванні.

## ВИСНОВКИ

Досліджено вплив ВТО порошків на властивості покриттів з  $WC$ ,  $Al_2O_3$ ,  $NiCrAlY$ ,  $Ni_3Al$ ,  $WC-12Co$  і  $Cr_3C_2-25NiCr$ . Встановлено, ВТО порошків при  $800-1100\text{ }^\circ C$  впродовж 2 год забезпечує повну або значну очистку від домішкових елементів за рахунок утворення газоподібних сполук при взаємодії домішок з воднем та їх наступним видаленням. Використання очищених від домішок порошків для нанесення покриттів газотермічними методами забезпечує одержання покриттів з підвищеними фізико-механічними властивостями незалежно від природи матеріалу та методу напилення, що відкриває перспективи застосування ВТО в машинобудуванні.

*В статье рассмотрена возможность улучшения свойств газотермических покрытий путем водородно-термической обработки порошков для напыления поскольку известно, что порошки могут быть загрязнены примесями во время их получения и хранения. В связи с этим установлено влияние водородно-термической обработки порошков  $WC$ ,  $Al_2O_3$ ,  $NiCrAlY$ ,  $Ni_3Al$ ,  $WC-12Co$  и  $Cr_3C_2-25NiCr$  при  $800-1100\text{ }^\circ C$  на свойства покрытий. Показано, что термическая обработка порошков в среде водорода обеспечивает существенное удаление примесей за счет образования газообразных соединений с водородом. Использование данных порошков обеспечивает получение покрытий с повышенными физико-механическими свойствами независимо от состава материала и метода напыления, в отличие от покрытий, которые были получены из необработанных порошков.*

**Ключевые слова:** водород, водородно-термическая обработка, примеси, покрытие, детонационное напыление, плазменное напыление, механические свойства.

*The possibility of improving the properties of thermal sprayed coatings by hydrogen thermal treatment of powders for spraying is discussed in the present study.*

*Since it is known that the powders can be contaminated with impurities during their preparation and storage. Thus, the influence of the hydrogen thermal treatment of  $WC$ ,  $Al_2O_3$ ,  $NiCrAlY$ ,  $Ni_3Al$ ,  $WC-12Co$  and  $Cr_3C_2-25NiCr$  powders at  $800-1100\text{ }^\circ C$  on the properties of coatings was investigated. It is shown that heat treatment of powders in hydrogen provides a substantial removal of impurities due to the formation of gaseous compounds with hydrogen. The deposition of these powders provides the coatings with improved physical and mechanical properties regardless of the nature of the material and the method of spraying, in contrast to the coatings that were obtained from untreated powders. As a result, coatings with improved physical and mechanical properties can be obtained from these powders, in contrast to the coatings that were obtained from the untreated powders, regardless of the composition of the material and the method of spraying*

**Key words:** hydrogen, hydrogen thermal treatment, impurities, coating, detonation spraying, plasma spraying, mechanical properties.

1. Hetmanczyk M. Advanced materials and protective coatings in aero-engines application / M. Hetmanczyk, L. Swadzba, B. Mendala // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2007. – Vol. 24, Iss. 1. – P. 372–381.
2. Moridi A. Cold spray coating: review of material systems and future perspectives / A. Moridi, S.M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano et al. // Surface Engineering. – 2014. – Vol. 30, Iss. 6. – P. 369–395.

3. *Hardwicke C. U.* Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review / C. U. Hardwicke, Y.-C. Lau // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2013. – Vol. 22, Iss. 5. – P. 564–576.
4. *Wood R. J. K.* Tribo-corrosion of coatings: a review // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2007. – Vol. 40, No. 18. – P. 5502–5521.
5. *Андреевский П.А.* Наноструктурные материалы: учебное пособие для вузов / П.А. Андреевский, А.В. Пагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
6. *Armarego W. L. F.* Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Armarego, C. Chai. – USA: Butterworth-Heinemann, 2012. – 1024 p.
7. *Goltsov V.A.* Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 293–295. – P. 844–857.
8. *Elanski D.* Impurity removal from Zr, Nb and Ta metals by hydrogen plasma arc melting and thermodynamic estimation of hydride formation / D. Elanski, J.-W. Lim, K. Mimura, M. Isshiki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 413, Iss. 1–2. – P. 251–258.
9. *Pan X.* Highly conductive VO<sub>2</sub> treated with hydrogen for supercapacitors / X. Pan, Y. Zhao, G. Ren, Z. Fan // *Chemical Communications*. – 2013. – Iss. 49. – P. 3943–3945.
10. *Sozanska M.* Positive effect of hydrogen treatment in titanium Ti-6Al-4V alloy // *Solid State Phenomena*. – 2012. – Vol. 183. – P. 179–184.
11. *Ремю Г.* Курс неорганической химии. Том 1. Пер. с нем. – М.: ИИЛ, 1963. – 922 с.
12. *Hall H. K.* Correlation of the base strength of amines // *Journal of the American Chemical Society*. – 1957. – Vol. 79, Iss. 20. – P. 5441–5444.