

Смирнов І.В.Національний технічний університет України «КПІ»,
м. Київ, Україна**ПІДВИЩЕННЯ ЗАХИСНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ
З ЗАСТОСУВАННЯМ ПЛАКОВАНИХ
КЕРАМІЧНИХ ПОРОШКІВ**

Розробка і створення нових порошків для газотермічного напилення в значній мірі сприяє поліпшенню функціональних властивостей і розширенню сфери застосування газотермічних покриттів. Особлива увага при цьому приділяється напиленню композиційних керамічних порошків (металокерамічних, біокерамічних, наноструктурних і т. п.) [1]. Підвищення захисних та механічних властивостей керамічних покриттів у багатьох випадках досягається введенням у склад покриття металевої складової шляхом механо-хімічного легування або плакуванням вихідних частинок порошку.

На даний час для плакування порошків використовуються, дорогі і дефіцитні метали (Co, Ni, Mo) з низькою адгезією до керамічного ядра, що у певних випадках призводить до згортання або здуття оболонки в процесі напилення і як наслідок до погіршення властивостей напилених покриттів [2]. Забезпечення надійного зчеплення металевої оболонки з керамічним ядром порошку можливо шляхом застосування перехідних шарів з хімічно активних металів, а також методів фізичного осадження у вакуумі (PVD).

Деякі дослідження процесів отримання металевих плівок на порошкових матеріалах вакуумно-конденсаційними методами для певних галузей застосування представлені в публікаціях [3, 4]. Так, Бобков В. В. та інші співавтори роботи [3] осаджували металеві плівки на частинки порошку дисперсністю від 20 до 500 мкм магнетронним методом. Автори роботи [4] Шаронов С. О. та інші. досліджували процес напилення міді на керамічний порошок $\text{SiO}_2 - \text{FeO}_n$ вакуумно-дуговим методом для отримання хімічних каталізаторів. В даній роботі нанесення металевих плівок на порошок здійснювалось також вакуумно-дуговим способом, який через свої фізико-технологічні особливості дозволяє формувати металеві плівки з високою швидкістю конденсації і міцністю зчеплення. Для плакування використовували порошок оксиду алюмінію фракцією 40–63 мкм, який застосовується при газотермічному напиленні покриттів для захисту металовиробів від корозії, зносу, термічного впливу і т.п. Застосування плакованих порошків призводить до утворення довкола частинок кераміки ділянок з підвищеними когезійними зв'язками, що сприяє формуванню щільного покриття добре зчепленого з основою з підвищеними корозійними і механічними характеристиками.

Мета статті полягала в підвищенні захисних властивостей плазмових покриттів шляхом застосування порошку оксиду алюмінію, плакованого вакуумно-дуговим методом двошаровими металевими оболонками.

Оболонки на частинки порошку наносили пошарово (перший шар титан, другий шар мідь або алюміній). Плакування здійснювали на установці іонно-плазмового напилення, оснащеної спеціальним пристроєм для перемішування порошку барабанного типу. Технологія, устаткування і процеси, що відбуваються при плаванні порошку даним методом, досить детальний описані в роботі [5]. Використання титану, як прошарку необхідне для забезпечення взаємозв'язку між ядром оксиду алюмінію і металевими оболонками. Титан, як хімічно активний елемент здатний змочувати оксид алюмінію з утворенням перехідних шарів шляхом розчинення оксиду алюмінію в титані, що підтверджують термодинамічні розрахунки [6], а також зменшувати внутрішні напруження в покритті, завдяки практично ідентичному коефіцієнту термічного розширення титану ($\sim 85 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) з оксидом алюмінію ($\sim 78 - 81 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Алюміній при сплаві з титаном утворює ряд інтерметалідів з виділенням додаткового тепла, що покращує проплавлення тугоплавкого оксиду алюмінію в процесі напилення. Мідь, як в'язуючий матеріал, сприяє зменшенню пористості і відповідно підвищенню когезійної міцності напилених покриттів і їх корозійної стійкості.

Плазмове напилення здійснювалося плазмотроном з частково винесеною дугою, в режимі генерації ламінарної плазмового струменя, що забезпечує найкраще проплавлення керамічного ядра і збереження на частинці плакованої оболонки. Потужність плазмотрона складала до 8 кВт, продуктивність до 4 кг/год, робочий струм дуги плазмотрона 80 - 90А, напруга 60 В, як плазмоутворюючий і транспортуючий газ використовувався аргон із загальною витратою 6 л/хв.

Як підшар для композиційного керамічного покриття використовували порошки інтерметалідів NiAl і NiTi, що мають високі фізико-механічні властивості, а також міцність зчеплення з основою. На рис. 1 - 2 представлені металографії двошарових плазмових покриттів, отриманих при напиленні плакованого порошку Al_2O_3 на підшар різного складу і товщиною. Проведений металографічний аналіз показав, що плазмові покриття при напиленні порошку оксиду алюмінію, плакованого титаном і міддю, мають значно меншу пористість (2 - 3 %) (рис. 2) порівняно з покриттям з чистого оксиду алюмінію (10 % і вище) і покриттям, отриманим з використанням порошку оксиду алюмінію, плакованого титаном і алюмінієм (4 - 6 %) (рис. 1).

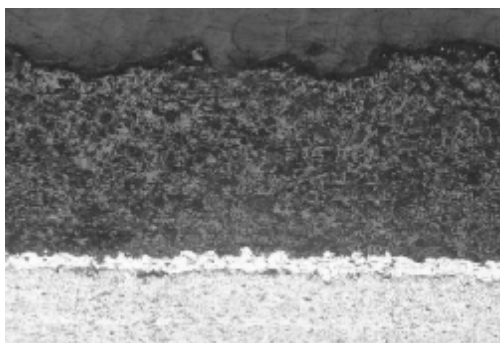


Рис. 1 □ Металографія плазмового покриття отриманого при напыленні порошку Al_2O_3 плакованого Ti та Al на підшар NiTi товщиною 30 мкм (x500)

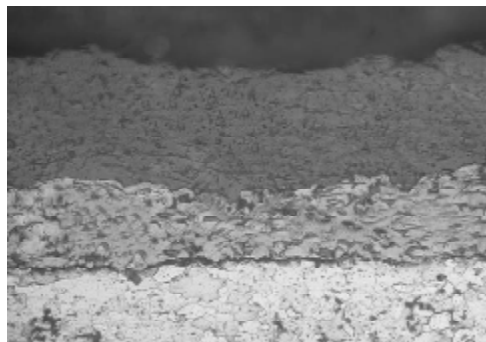


Рис. 2 □ Металографія плазмового покриття отриманого при напыленні порошку Al_2O_3 плакованого Ti та Cu на підшар NiAl товщиною 80 мкм (x500)

Для дослідження корозійної стійкості покриттів використовувався метод виміру поляризаційного опору, в основі якого полягає явище поляризації системи метал – корозійне середовище при пропусканні зовнішнього струму і визначенні поляризаційного опору (R_p), що є величиною, обернено пропорційною швидкості корозії [7].

При проведенні корозійних випробувань плазмових покриттів досліджувався вплив на поляризаційний опір як складу плакованої оболонки, так і наявності підшару, його матеріалу і товщини.

Тимчасові залежності поляризаційного опору отриманих плазмових покриттів при випробуваннях в 10 % H_2SO_4 і HNO_3 представлені на рис. 3.

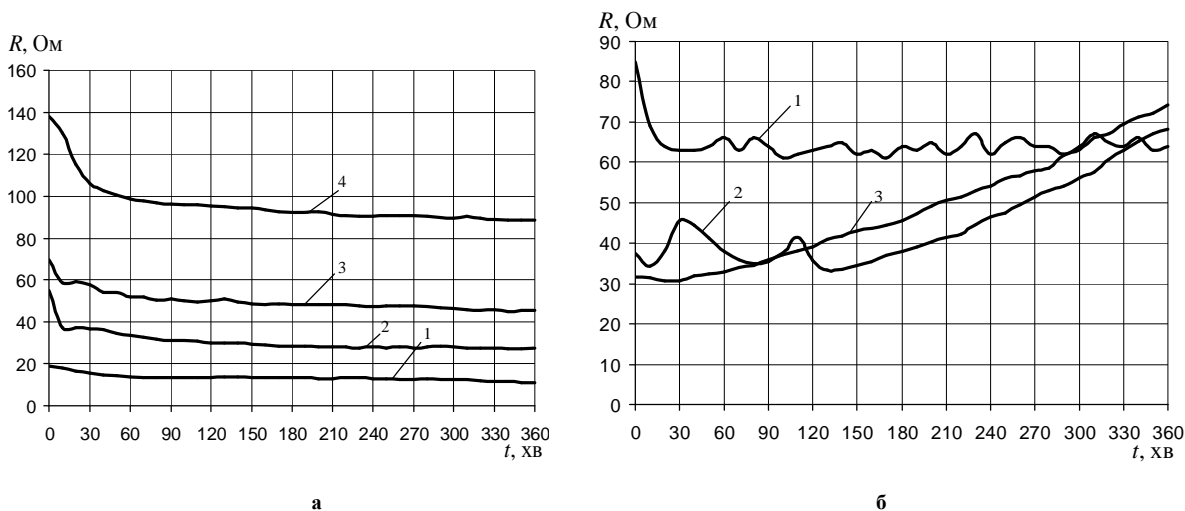


Рис. 3 – Залежність поляризаційного опору від часу витримки в 10 % розчинах H_2SO_4 (а) і HNO_3 (б) плазмових покриттів при напыленні порошку Al_2O_3 :
 1 – в чистому вигляді, не плакований (товщина покриття 120 мкм);
 2 – плакованого Ti і Al (товщина покриття 120 мкм);
 3 – плакованого Ti і Cu (товщина покриття 120 мкм);
 4 – плакованого Ti і Cu (товщина покриття 200 мкм)

Як видно з рис. 3, а, поляризаційний опір для всіх видів покриттів в 10 % H_2SO_4 досягає сталого значення через 60 - 80 хв. Це стабілізоване значення може служити критерієм корозійної стійкості при порівняльних випробуваннях. Помітне підвищення R_p на 50 % спостерігається при заміні алюмінію на мідь в плакованих порошках, що пояснюється більшою стійкістю міді в сірчаній кислоті. До істотного підвищення R_p і, відповідно, зниження швидкості корозії приводить також збільшення товщини покриття. Це пояснюється збільшенням кількості зв'язаних пір і узгоджується з літературними даними про захисну здатність інших видів покриттів.

У середовищі 10 % HNO_3 при випробуванні покриттів на основі плакованих порошоків в початковий момент часу фіксували зниження поляризаційного опору порівняно з не плакованим оксидом алюмінію (рис. 3, б). Проте, з часом поляризаційний опір для покриттів на основі плакованих порошоків в 10 % HNO_3 збільшувався і через 5 годин перевищив значення отримані для покриттів на основі чистого оксиду алюмінію, що пояснюється здібністю сплавів на основі титану до пасивації в азотній кислоті.

Результати досліджень з впливу матеріалу підшару і його товщини на корозійну стійкість показали незначне відхилення в значеннях R_p при випробуванні в 10 % H_2SO_4 . Так, після стабілізації поляризаційний опір покриттів з підшаром товщиною 30 мкм складав 40 - 45 Ом незалежно від матеріалу використаного підшару (NiTi або NiAl), незначне підвищення R_p до 55 - 60 Ом спостерігалось із збільшенням товщини підшару до 80 мкм. При цьому, таких же значень можна було досягти при збільшенні товщини основного керамічного шару.

В значній мірі, як на корозійну стійкість, так і на механічні властивості плазових покриттів впливає товщина плакованої оболонки, роль якої, у свою чергу, виявляється в зменшенні мікротріщин, які неминуче присутні в окремих деформованих керамічних частинках. На рис. 4 показані залежності поляризаційного опору і міцності зчеплення плазових покриттів від масової долі мідної оболонки і товщини покриття.

На підставі рис. 4, а можна зробити висновок про підвищення корозійної стійкості і міцності зчеплення зразків з плазовим покриттям на основі плакованих порошоків із збільшенням масової долі мідної оболонки. При цьому різке збільшення міцності відбувається до значень її масової долі на рівні 13 - 15 %, що відповідає товщині оболонки на частинці 1,5 - 2 мкм. Збільшення товщини плазового покриття (рис. 4, б), також призводить до підвищення поляризаційного опору, проте міцність зчеплення при цьому падає, із-за неминучого накопичення залишкових напружень в металокерамічному покритті, що дозволяє визначити раціональну його товщину для даної системи в діапазоні 120 - 150 мкм.

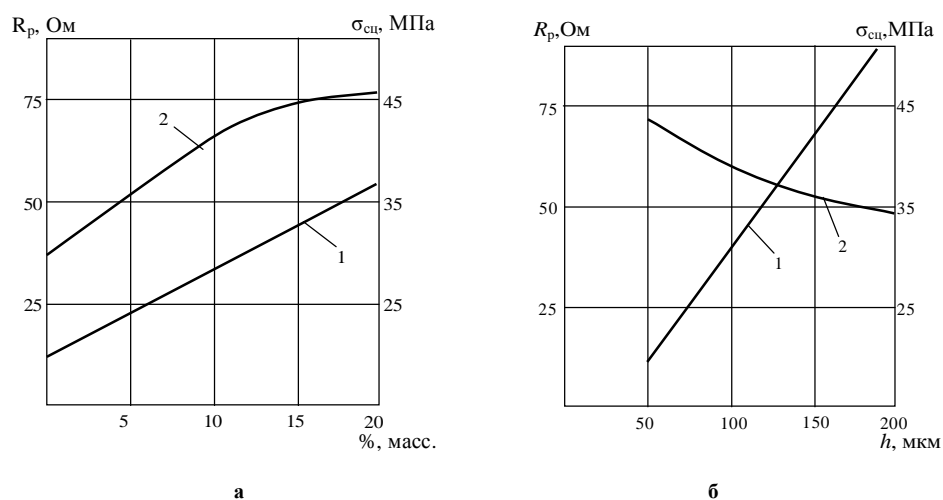


Рис. 4 – Поляризаційний опір зразків з покриттям (1) і міцність зчеплення покриттів (2) в залежності від масової долі міді (а) ті товщини покриття (б).

Зносостійкість покриттів було досліджено на пальчиковій машині тертя, при використанні пари тертя: нерухомий зразок – досліджуване покриття; рухомий (контртіло) – сталь 45. Знос визначали гравіметричним методом. За умовами експериментів довжина пробігу рухомого зразка – 40 мм, амплітудне значення швидкості 0,1 м/с, навантаження 10,6 Н на номінальній площі контакту 10 мм².

На рис. 5 наведено результати випробувань на зносостійкість плазових покриттів, отриманих плазовим напиленням плакованого порошку оксиду алюмінію і порошку оксиду алюмінію у вихідному стані.

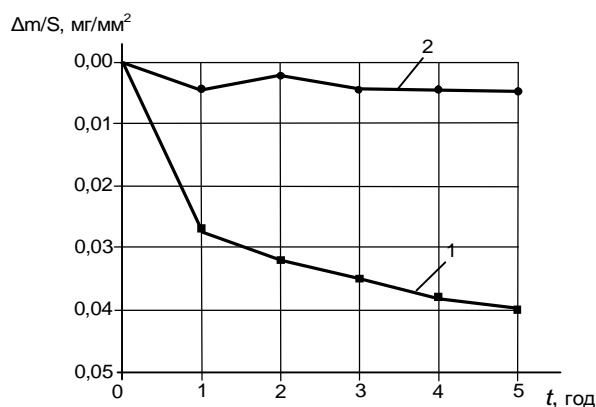


Рис. 5 – Кінетика зношування плазових покриттів отриманих при напиленні порошку оксиду алюмінію плакованого титаном і алюмінієм (2) і порошку оксиду алюмінію у вихідному стані (1)

Протягом першої години тертя відбувається притирання матеріалів, що супроводжується втраченою маси, після чого знос стабілізується. Стабільно низьке зношування спостерігається у зразків з покриттям на основі оксиду алюмінію плакованого титаном та алюмінієм (крива 2). Знос покриттів на основі не металізованого порошку оксиду алюмінію у 7 - 8 разів вищий (крива 1). Крім того, у другому випадку контртіло зношується на у 4 - 5 разів більше, ніж у першому, що пов'язано з високою мікротвердістю покриття на рівні 14,6 ГПа і абразивним впливом продуктів зношування порошкового покриття.

Таким чином, експериментальні дані рисунку 5 свідчать, що при плазмовому напиленні порошку оксиду алюмінію плакованого титаном та алюмінієм, формуються зносостійкі покриття з високою когезійною і адгезійною міцністю. Ці ж зразки виявляють високу корозійну стійкість у 10 % розчині HNO_3 .

Зразки з плазмовими керамічними покриттями випробовували також на повзучість, як найбільш інформативну характеристику для визначення механічних властивостей захисних покриттів та їх впливу на міцність матеріалу основи при дії підвищених температурах і напружень [8]. Випробування проводили на стандартних плоских зразках з модельного матеріалу армо-заліза товщиною 1 мм на установці АЛА-ТОО ІМАШ 20 - 75 в інтервалі температур 625 - 650 °С при навантаженні 170 МПа і тиску у вакуумній камері 10^{-3} Па. Для порівняльного аналізу поведінки металопокриттів в умовах повзучості досліджувалися зразки з покриттями як на основі плакованих порошоків, так і на основі механічних сумішей порошоків оксиду алюмінію та сплаву титану з нікелем. За експериментальними даними, на стадії сталої повзучості визначалась швидкість повзучості зразків з покриттями. Отримані залежності швидкості повзучості від температури в логарифмічному вигляді приведені на рис. 6.

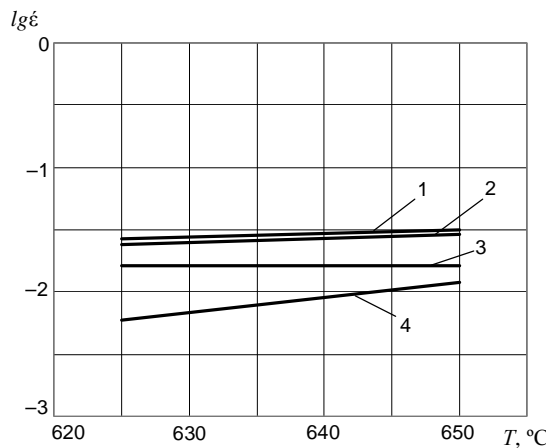


Рис. 6 – Температурна залежність швидкості сталої повзучості армо-заліза без покриття (1); з покриттям напиленням порошковою сумішшю Al_2O_3 -10%NiTi (2); плакованим порошком $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Cu}$ (3) та порошком з чистого Al_2O_3 (4).

На підставі отриманих експериментальних даних можна зробити висновок, що покриття при напиленні плакованого порошку $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Cu}$ має більший зміцнюючий вплив на основу, чим покриття з механічної суміші Al_2O_3 - 10 %NiTi, що виявляється в зменшення швидкості повзучості в 3 - 4 рази. Це пояснюється тим, що плазмові покриття на основі плакованого порошку здатні утримуватися на поверхні завдяки фрагментації, що супроводжується зменшенням внутрішніх напружень в покритті, які відповідають за відшаровування покриття. Таким чином, фрагменти керамічного покриття, що залишаються на поверхні перешкоджають пластичній течії металу основи в зоні високих температур. Зразки з покриттям на основі чистого оксиду алюмінію в досліджуваному діапазоні температур мають найменшу швидкість повзучості, проте з підвищенням температури значно зростає і швидкість повзучості унаслідок розтріскування і відшаровування керамічного покриття.

Висновки

Використання керамічного порошку оксиду алюмінію, плакованого оболонками з таких металів як титан, алюміній і мідь для плазмового напилення захисних покриттів, сприяє формуванню щільного покриття з низькою пористістю 2 - 6 %, підвищенню міцності зчеплення покриттів з основою на 50 - 60 %.

Найменшою пористістю і найкращою корозійною стійкістю в розчині сірчаної кислоти має покриття на основі порошку оксиду алюмінію плакованого двошаровою оболонкою з титану і міді. При цьому підвищення поляризаційного опору в 2 - 3 рази більшою мірою залежить від товщини основного шару покриття, чим від матеріалу і товщини підшару, що пов'язане із зменшенням кількості зв'язаних

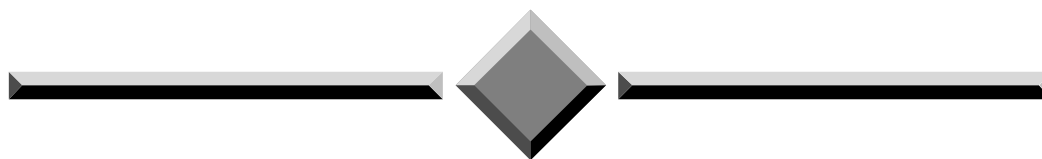
під. Дані покриття сприяють також зменшенню температурної залежності швидкості повзучості системи металева основа – керамічне покриття.

Плакування порошку оксиду алюмінію титаном та алюмінієм забезпечує підвищення зносостійкості плазмових покриттів на його основі у 7 - 8 разів. Ці ж зразки виявляють високу корозійну стійкість у 10 % розчині HNO_3 .

Список літератури

1. Lima R. S. and Marple B. R. Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review // J. Thermal Spray Technol., 2007, 16(1).– P. 40–63.
2. Борисов Ю. С. Межфазное взаимодействие в частицах композитных порошков при плазменном напылении. – В сб. Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. – Л.: Наука. – 1977. – С. 147-151.
3. Бобков В. В., Глушко В. И., Рябчиков Д. Л., Алимов С. С., Старовойтов Р. И. Конденсация металлических пленок на дисперсных материалах // В кн. «Физические явления в твердых телах». Материалы 3 международной конференции «Физические явления в твердых телах», 1997. – Харьков – С. 179.
4. Шаронов Е. А., Ванновский В. В., Алексеев С. В. Вакуумно-дуговое напыление меди на порошок керамики $\text{SiO}_2 - \text{FeO}_n$ // Труды 6-й междунар. Конференции «Пленки и покрытия – 2001». – СПб: Изд. СПбГТУ. – 2001. – С. 146-149.
5. Копилов В. І., Смирнов І. В., Селіверстов І. А. Процеси іонно-плазмового плакування порошоків для газотермічних покриттів // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 2009. – № 3. – С. 11–20.
6. Смирнов І. В., Селіверстов І. А., Чорний А. В., Калашникова І. А. Застосування композиційних порошоків системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti--Cu}$ для підвищення корозійної стійкості плазмових покриттів // Збірник наук праць НУК. – 2009. – № 1. – С. 74-81.
7. Сорокин В. И., Шлокова Е. А., Герасименко Ю. С. Экспрессная оценка хромового покрытия по его поляризационному сопротивлению // Защита металлов. – 1992. – Т. 28. – № 3. – С. 520-522.
8. Браиловский Г. Э., Борисов Ю. С., Карасевич О. Э. Анализ разрушения газотермических теплозащитных покрытий // Автоматическая сварка. – 1993. – № 7. – С. 27-31.

Надійшла 11.11.2010



ЧИТАЙТЕ

журнал

“Problems of Tribology”

во всемирной сети

INTERNET !

<http://www.tup.km.ua/science/journals/tribology/>