

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА МАШИНОБУДУВАННЯ

УДК 621.793

DOI: 10.20535/1810-0546.2017.5.94945

И.В. Смирнов¹, А.В. Чёрный¹, В.К. Фурман^{1*}, Н.А. Долгов²

¹КПИ им. Игоря Сикорского, Киев, Украина

²Институт проблем прочности имени Г.С. Писаренко НАН Украины, Киев, Украина

ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННО НАПЫЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Background. Currently, plasma-sprayed coatings are widely used to protect machine parts operating under conditions of high loads and temperatures, abrasive wear and exposure to corrosive media.

Objective. The aim of the paper is to improve the physico-mechanical characteristics of plasma-sprayed coatings by modification of nano-sized particles of TiO₂ oxides compounds.

Methods. Experimental studies of corrosion resistance, microhardness, adhesion strength and residual stresses of plasma-sprayed coatings based on the oxide aluminum ceramic powder with the addition of nanodisperse TiO₂ powder were conducted.

Results. It is found that addition of TiO₂ nanodisperse modifier to the oxide aluminum ceramic powder composition leads to corrosion resistance increase 2.8 times in a 10 % hydrochloric acid solution. The adhesive strength of ceramic nanomodified coatings is increased by 15–20 %.

Conclusions. The positive influence of nanodispersed powders on the physico-mechanical and tribological characteristics of plasma-sprayed coatings is established.

Keywords: plasma-sprayed coatings; modifiers; microstructure; nanopowders; adhesive strength; corrosion resistance; residual stress.

Введение

В настоящее время для защиты деталей и конструкций, работающих в условиях высоких нагрузок и температур, абразивного износа и воздействия агрессивных сред, широко используют плазменно напыленные покрытия. Существующие способы обработки данных покрытий, направленные на улучшение их эксплуатационных свойств, весьма ограничены. При этом современными исследованиями установлено, что повышение физико-механических свойств покрытий может быть достигнуто за счет использования различных наноматериалов.

В этой связи актуальным является вопрос разработки новых порошковых материалов для плазменного напыления покрытий полифункционального назначения. В ряде случаев решение данной проблемы достигается путем введения в состав напыляемых порошков наноразмерных частиц (оксидов, нитридов, карбидов, боридов и др.), выполняющих роль модификаторов [1–7].

В [1] показано, что плазменное напыление наноструктурных покрытий из Al₂O₃ + 13 % TiO₂ способствует повышению стойкости к износу, эрозии, коррозии и улучшению механических свойств. Данные покрытия обладают большим технологическим потенциалом в промышленном использовании.

В работе [2] установлено, что введение нанодисперсных керамических порошков Al₂O₃ и ZrO₂ в композит WC-Co приводит к дисперсионному упрочнению кобальтовой связки и уменьшению среднего размера карбидных зерен основной фазы в 1,25 раза. Такое действие приводит к повышению трещиностойкости композита на 50 %, прочности на изгиб на 25 %, устойчивости к температурным воздействиям, снижению адгезионного схватывания с обрабатываемым материалом, абразивного износа в 1,5 раза. В работе [3] были проведены исследования по износостойкости поршневых колец СКС-36 с покрытием из Al₂O₃ с добавлением нанодисперсного порошка SiC. Результаты показали увеличение износостойкости и микротвердости в сравнении с покрытиями из чистого Al₂O₃. В [4] наночастицы карбонитрида титана TiCN вводили в высокоуглеродистый металлический расплав системы Fe-Cr-Ni-Ti-C-B при электрошлаковой наплавке. Такая модификация инициировала выделение большого количества мелкодисперсных (0,8–6 мкм) соединений титана (TiCN, TiC, TiN), равномерно заполняющих и упрочняющих весь объем матрицы сплава наплавленного металла, что обеспечивало двукратный рост стойкости к абразивному изнашиванию. В исследовании [5] проводили плазменное напыление коррозионностойких многослойных покрытий на основе сплава NiCrAlY

* corresponding author: lugasava91@gmail.com

с добавками нанопорошков Al_2O_3 и TiO_2 для защиты магниевых сплавов. Электрохимические испытания в 3,5 %-ном растворе NaCl показали, что данные покрытия способны снизить скорость коррозии магниевых сплавов за счет заполнения пор наночастицами и создания плотного покрытия.

Таким образом, введение в матрицу покрытий нанодисперсных порошков оксидов позволяет значительно повысить их износостойкость, коррозионную стойкость, механические и другие свойства. Применение оксидов в качестве модификаторов имеет ряд преимуществ благодаря их высокой термической стабильности, химической стойкости, высоким механическим характеристикам и относительно низкой себестоимости. В связи с этим является целесообразным проведение дальнейших исследований по установлению влияния нанодисперсных порошков оксидов на структуру и эксплуатационные свойства плазменно напыленных покрытий.

Постановка задачи

Цель работы заключается в повышении физико-механических свойств плазменно напыленных покрытий из оксида алюминия путем модифицирования наноразмерными частицами оксида титана.

Материалы и методики исследования

Для плазменного напыления использовали порошок оксида алюминия с размером частиц 40–63 мкм, получивший широкое распространение благодаря высокой износостойкости, коррозионной и эрозионной стойкости [6]. В качестве модификатора использовали нанопорошок оксида титана с размером частиц 40–50 нм, который вводили в количестве от 0,5 до 5,0 об. %. Фракционный состав нанопорошка гарантировался сертификатом качества поставщика (фирма Nanostructured & Amorphous Materials). Напыление проводили на образцы из стали марки 09Г2С, толщина плазменно напыленных покрытий составила 250–300 мкм.

Микроструктуру и химический состав плазменно напыленных покрытий определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным микроанализатором РЕМ 106. Дифрактометрический анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV.

Для установления рационального количества наноконпонентов в плазменно напыленных покрытиях исследовали коррозионную стойкость,

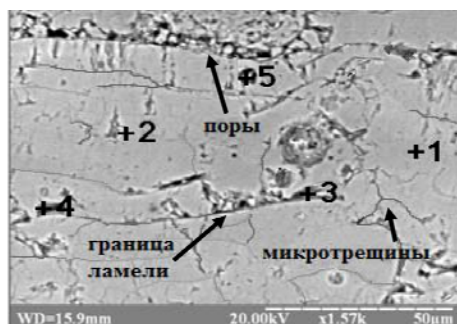
адгезионную прочность, микротвердость и остаточные напряжения. Оценку коррозионной стойкости полученных покрытий осуществляли с помощью метода поляризационного сопротивления на приборе Р5126, который успешно применяется для коррозионных исследований различных материалов в агрессивных средах [8]. Данный метод базируется на измерении изменения поляризационного тока при наложении поляризации на уровне 20 мВ и реализуется с помощью двухэлектродного датчика, который состоит из двух одинаковых электродов из одного металла и с одинаковым покрытием. Датчики помещают в агрессивную среду (10 %-ный раствор HCl) и проводят измерения поляризации. Определение пористости покрытий проводилось оптическим методом с использованием приборов Neophot-32 и Jenavert. Микротвердость полученных покрытий определяли на микротвердомере ПМТ-3 путем вдавливания алмазной пирамиды Виккерса нагрузкой 1,96 Н в поверхность покрытия. Адгезионную прочность покрытия с основой определяли с помощью испытаний на отрыв в соответствии со стандартом ASTM C 633. Для измерения остаточных напряжений использовали образцы размером 0,2×9×85 мм³ из низкоуглеродистой стали, которые подвергали абразивно-струйной обработке с двух сторон и жестко закрепляли на плоской поверхности, чтобы исключить деформирование во время напыления.

Приготовление гомогенной порошковой смеси из микро- и наночастиц проводили в планетарной шаровой мельнице ХQM-2 в течение 8 мин с дополнительным вакуумированием рабочих емкостей.

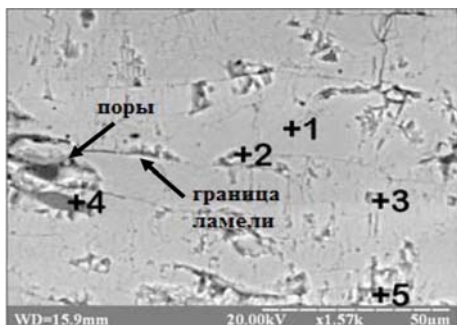
Результаты и их обсуждение

Важным условием для получения качественного покрытия при напылении микро- и нанопорошков является использование аргоновой ламинарной плазменной струи. С этой целью был разработан специальный плазматрон с частично вынесенной дугой и дополнительным обдувом плазменной струи концентрическим потоком защитного газа. Для стабилизации процесса горения плазмы, концентрации и, как следствие, повышения температуры за счет обжатия магнитными волнами плазменного потока в конструкцию плазматрона была добавлена магнитная система [7]. Ток дуги устанавливали в пределах 80–90 А, напряжение – 35–50 В, производительность – до 4 кг/ч с общим расходом плазмообразующего, транспортирующего и защитного газа (аргона) 5 л/мин. Благодаря таким конструк-

тивним особливостям и технологическим режимам характер течения плазменной струи был близок к ламинарному, что обеспечивало благоприятные условия для сохранения и переноса наночастиц в покрытие.

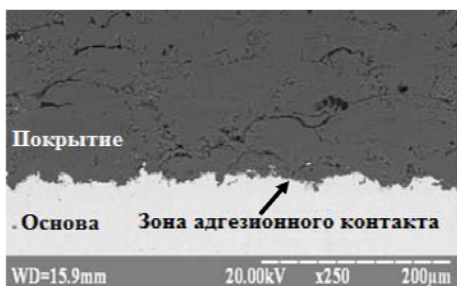


а

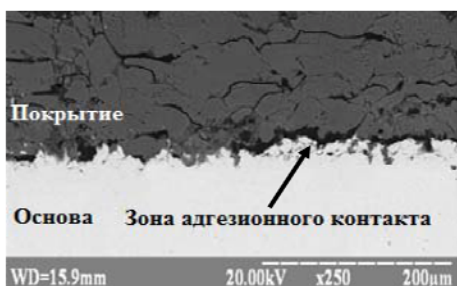


б

Рис. 1. Микроструктура плазменно напыленных покрытий из чистого оксида алюминия (а) и с добавкой нанопорошка оксида титана в количестве 1,5 об. % (б)



а



б

Рис. 2. Внешний вид зоны адгезионного контакта плазменно напыленных покрытий из оксида алюминия с добавкой нанопорошка оксида титана в количестве 1,5 об. % (а) и 5 об. % (б)

Микроструктура и химический состав полученных плазменно напыленных покрытий приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1, 2.

Таблица 1. Химический состав плазменно напыленного покрытия из оксида алюминия

Элементы, %	Точки				
	1	2	3	4	5
Al	93,39	91,49	90,41	87,98	91,39
Fe	5,81	6,11	7,59	10,19	8,01
Ca	0,27	1,34	1,53	1,56	—

Таблица 2. Химический состав плазменно напыленного покрытия из оксида алюминия с добавкой нанопорошка оксида титана в количестве 1,5 об. %

Элементы, %	Точки				
	1	2	3	4	5
Al	93,78	75,13	93,35	82,05	91,51
Fe	4,73	12,06	8,37	7,65	8,49
Ti	—	3,28	5,96	7,52	1,49
Ca	—	—	1,85	2,78	—

Анализ микроструктуры, приведенной на рис. 1, б, свидетельствует об изменениях, происходящих в покрытии из оксида алюминия в результате добавления нанопорошка оксида титана. Так, при добавлении нанопорошка в количестве до 1,5 об. % наблюдается уменьшение сетки микротрещин, а также пористости до 5-6 % по сравнению с покрытием без модификации (см. рис. 1, а). Повышение содержания нанопорошка оксида титана свыше 1,5 об. % приводит к увеличению пористости до 9-10 % и возникновению дефектов (отслаиванию покрытия в зоне адгезионного контакта и растрескиванию), что отчетливо видно при введении нанопорошка оксида титана в количестве 5 об. % (см. рис. 2, б).

Данные химического анализа показывают наличие титана в покрытии при напылении порошковой смесью (см. табл. 2). На некоторых участках количество титана достигает 7 %, как правило, это наблюдается в местах несплошностей покрытия и на границах ламелей. Это косвенно может подтверждать, что наночастицы оксида титана при напылении переносятся в покрытие, а также свидетельствует о правильности выбора конструкции плазматрона и установления режимов плазменного напыления.

Дополнительным доказательством присутствия наночастиц оксида титана в покрытии яв-

ляются дифрактограммы исходной порошковой смеси и плазменно напыленных покрытий, приведенные на рис. 3. Так, в покрытии на дифрактограмме наблюдается присутствие пиков TiO_2 .

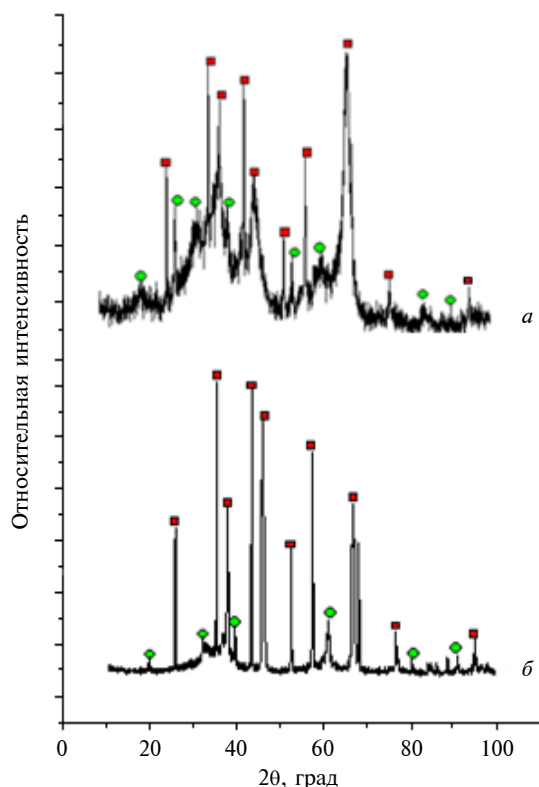


Рис. 3. Дифрактометрический анализ исходной порошковой смеси из оксида алюминия с добавкой нанопорошка оксида титана (а) и плазменно напыленного покрытия (б): ■ – Al_2O_3 ; ◆ – TiO_2

Для установления влияния добавок нанопорошка оксида титана на механические свойства плазменно напыленных покрытий исследовали микротвердость, адгезионную прочность и остаточные напряжения. Полученные результаты приведены на рис. 4 и в табл. 3.

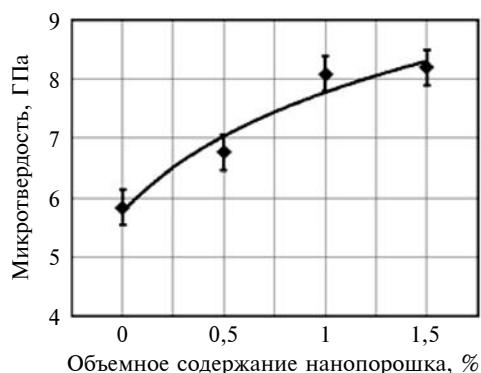


Рис. 4. Изменения микротвердости керамического плазменно напыленного покрытия с добавлением нанопорошка оксида титана

При сравнении значений микротвердости плазменно напыленных покрытий выявлено, что с увеличением количества добавки нанодispersного порошка оксида титана до 1,5 об. % происходит увеличение микротвердости до 8 ГПа. Дальнейшее увеличение количества введенного нанопорошка оксида титана не приводило к повышению микротвердости покрытия.

Остаточные напряжения в керамических покрытиях определяли после измерения радиуса кривизны плоского образца по формуле [9]

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

где E_c , E_s – модули упругости покрытия и основы соответственно; h , H – толщина покрытия и основы соответственно; R – радиус кривизны образца.

В расчетах модуль упругости основы принимали равным 210 ГПа. Модуль упругости покрытий определялся по результатам испытаний плоских образцов с покрытием на растяжение по методике [10] (данные приведены в табл. 3).

Таблица 3. Механические характеристики керамических покрытий

Материал покрытия	Прочность сцепления, МПа	Модуль упругости E_c , ГПа	Остаточные напряжения, МПа
Al_2O_3	16	74	-20
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$	18	87	-23,9
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\% \text{TiO}_2$	20	94	-26,2

Полученные результаты адгезионной прочности показали, что при введении нанопорошка оксида титана в количестве 1,5 об. % происходит увеличение прочности сцепления покрытия с основой и остаточных напряжений сжатия, что коррелирует с данными экспериментов на керамических плазменно напыленных покрытиях в ряде подобных работ [11, 12].

Результаты проведенных коррозионных испытаний в 10 %-ном растворе соляной кислоты при комнатной температуре 18 ± 2 °С приведены на рис. 5.

Результаты коррозионных испытаний образцов с покрытиями из оксида алюминия, модифицированных нанопорошком оксида титана в ко-

личестве 1,5 об. %, показали увеличение поляризационного сопротивления в 2,8 раза по сравнению с чистым покрытием из оксида алюминия, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости модифицированных покрытий.

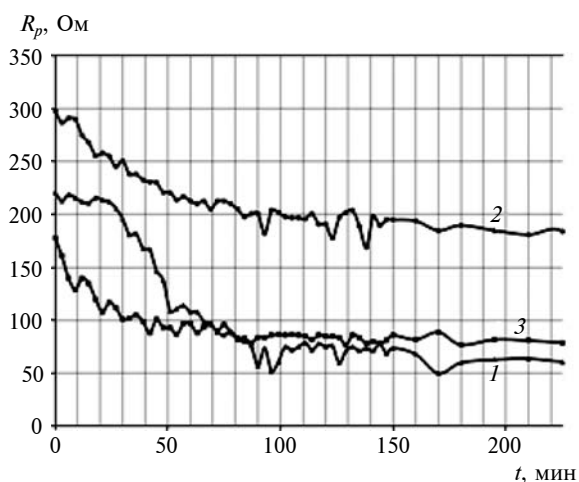


Рис. 5. Кинетика коррозионного сопротивления плазменно напыленного покрытия из оксида алюминия (1) и с добавками нанопорошка оксида титана в количестве 0,5 об. % (2), 1,5 об. % (3) в 10 %-ном растворе HCl

Выводы

В результате проведенных исследований установлено влияние добавок нанопорошка оксида титана на микроструктуру плазменно напыленного покрытия, что проявляется в уменьшении микро- и макротрещин, а также пористости по сравнению с покрытием из чистого порошка оксида алюминия. Определено рациональное количество введения нанопорошка оксида титана в состав порошка оксида алюминия на уровне 1,5 об. %, что обеспечивает увеличение адгезионной прочности покрытия на 15–20 %, микротвердости – на 25–30 %, повышение коррозионной стойкости – в 2,8 раза.

Таким образом, анализ полученных данных позволяет утверждать о перспективности дальнейших исследований в области защитных плазменно напыленных керамических покрытий и их использовании в качестве коррозионно-, износостойких и трещиностойких покрытий, модифицированных нанопорошками.

Список литературы

1. State of art: plasma sprayed nanostructured coatings: A review / C. Vikas, S.S. Buta, D. Puri, S. Prakash // Materials Forum. – 2008. – № 32. – P. 137–143.
2. Конструирование и исследование твердосплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами / Ю.И. Гордеев, А.К. Абкарян, В.Б. Ясинский, А.С. Бинчуров // IV Всерос. конф. по наноматериалам. – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 30.
3. Dahm K.L., Panagopoulos K., Dearnley P.A. The wear response of ceramic matrix nano-composite coating in simulated piston/cylinder wall test environments // Tribolog. Res. Design Eng. System. – 2003. – № 41. – P. 511–515.
4. Особенности формирования структуры и свойств наплавленных сплавов под влиянием наночастиц тугоплавких соединений / Г.Н. Соколов, И.В. Зорин, А.А. Артемьев и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – № 2. – С. 38–47.
5. Fabrication and properties of triplex NiCrAlY/nano Al₂O₃/13%TiO₂/nano TiO₂ coatings on a magnesium alloy by atmospheric plasma spraying method / D. Mohammadreza, Y.M. Azizi Mat, Y.N. Mohd, H.R. Bakhsheshi-Rad // J. Alloys Compounds. – 2015. – 645. – P. 450–466.
6. Pratap Singh V., Sil A., Jayaganthan R. A study on sliding and erosive wear behaviour of atmospheric plasma sprayed conventional and nanostructured alumina coatings // Materials and Design. – 2011. – 32, № 2. – P. 584–591.
7. Прістрій для плазмово-дугового напилення покриттів з магнітним керуванням: Пат. 104371 Україна, МПК (2016.01) C23C 4/00, B05B 7/16, H05H 1/26 / І.В. Смирнов, А.В. Чорний, В.К. Фурман та ін. – Заявл. 16.07.2015; Опубл. 25.01.2016, Бюл. № 2.
8. Смирнов И.В., Черный А.В., Белоусова Н.А. Структура и коррозионная стойкость плазменных покрытий при напылении керамических плакированных порошков // Вісник НТУУ “КПІ”. Сер. Машинобудування. – 2010. – № 60. – С. 267–271.
9. Study on the mechanism of adhesion improvement using dry-ice blasting for plasma-sprayed Al₂O₃ coatings / S. Dong, B. Song, B. Hansz, H. Liao // J. Thermal Spray Technol. – 2013. – 22, № 2-3. – P. 213–220.
10. Dolgov N.A. Method for determining the modulus of elasticity for gas thermal spray coatings // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2004. – 43, № 7-8. – P. 423–428.

11. Li Y., Khor K.A. Mechanical properties of the plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrSiO}_4$ coatings // Surf. Coatings Technol. – 2002. – № 150. – P. 143–150.
12. Non-linear mechanical behavior of plasma sprayed alumina under mechanical and thermal loading / R. Musalek, J. Matejicek, M. Vilemova, O. Kovarik // J. Thermal Spray Technol. – 2010. – 19, № 1-2. – P. 422–428.

References

- [1] C. Vikas *et al.*, “State of art: plasma sprayed nanostructured coatings: A review”, *Materials Forum*, no. 32, pp. 137–143, 2008.
- [2] Ju.I. Gordeev *et al.*, “Design and investigation of carbide and ceramic composites modified with nanoparticles”, in *Proc. IV All-Russian Conf. Nanomaterials*, Moscow, Russia, 2011, vol. 4, p. 30 (in Russian).
- [3] K.L. Dahm *et al.*, “The wear response of ceramic matrix nano-composite coating in simulated piston-ring/cylinder wall test environments”, *Tribological Res. Design Eng. System*, no. 41, pp. 511–515, 2003. doi: 10.1016/S0167-8922(03)80165-7
- [4] G.N. Sokolov *et al.*, “Formation features of structure and properties of deposited alloys under the influence of high-melting compound nanoparticles”, *Fizika i Himija Obrabotki Materialov*, vol. 2, pp. 38–47, 2014 (in Russian).
- [5] D. Mohammadreza *et al.*, “Fabrication and properties of triplex NiCrAlY/nano Al_2O_3 /13%TiO₂/nano TiO₂ coatings on a magnesium alloy by atmospheric plasma spraying method”, *J. Alloys Compounds*, vol. 645, pp. 450–466, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.106
- [6] V. Pratap Singh *et al.*, “A study on sliding and erosive wear behaviour of atmospheric plasma sprayed conventional and nano-structured alumina coatings”, *Materials and Design*, vol. 32, no. 2, pp. 584–591, 2011. doi: 10.1016/j.matdes.2010.08.019
- [7] I.V. Smyrnov *et al.*, “Device for plasma-arc spraying of magnetically controlled coatings”, Ukraine Patent 104371, 2016 (in Ukrainian).
- [8] I.V. Smirnov *et al.*, “Structure and corrosion resistance of plasma coatings when spraying ceramic coated powders”, *Visnyk NTUU KPI. Ser. Mashinobuduvannja*, no. 60, pp. 267–271, 2010 (in Russian).
- [9] S. Dong *et al.*, “Study on the mechanism of adhesion improvement using dry-ice blasting for plasma-sprayed Al_2O_3 coatings”, *J. Thermal Spray Technol.*, vol. 22, no. 2-3, pp. 213–220, 2013.
- [10] N.A. Dolgov, “Method for determining the modulus of elasticity for gas thermal spray coatings”, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 43, no. 7-8, pp. 423–428, 2004. doi: 10.1023/B:PMMC.0000048138.67323.49
- [11] Y. Li and K.A. Khor, “Mechanical properties of the plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrSiO}_4$ coatings”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 150, pp. 143–150, 2002. doi: 10.1016/S0257-8972(01)01526-2
- [12] R. Musalek *et al.*, “Non-linear mechanical behavior of plasma sprayed alumina under mechanical and thermal loading”, *J. Thermal Spray Technol.*, vol. 19, no. 1-2, pp. 422–428, 2010. doi: 10.1007/s11666-009-9362-x

I.V. Смирнов, А.В. Чорний, В.К. Фурман, М.А. Долгов

ВПЛИВ НАНОДИСПЕРСНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ПЛАЗМОВО НАПИЛЕНИХ ПОКРИТТІВ

Проблематика. Нині для захисту деталей машин, що працюють в умовах високих навантажень і температур, абразивного зношення та впливу агресивних середовищ, широко використовуються плазмово напилени покриття.

Мета дослідження. Мета роботи полягає у підвищенні фізико-механічних характеристик плазмово напилених покриттів завдяки модифікуванню нанодисперсними сполуками оксиду титану.

Методика реалізації. Проведено експериментальні дослідження корозійної стійкості, мікротвердості, залишкових напружень і адгезійної міцності плазмово напилених покриттів на основі керамічного порошку оксиду алюмінію з добавкою нанодисперсного оксиду титану.

Результати дослідження. Встановлено, що додавання нанодисперсних порошоків оксиду титану до порошку оксиду алюмінію сприяє підвищенню корозійної стійкості в 2,8 разу в середовищі 10 %-ного розчину соляної кислоти. Адгезійна міцність керамічних наномодифікованих покриттів зростає на 15–20 %.

Висновки. Встановлено позитивний вплив нанодисперсних порошоків на фізико-механічні та трибологічні характеристики плазмово напилених покриттів.

Ключові слова: плазмово напилени покриття; модифікатори, нанопорошки; мікроструктура; адгезійна міцність; корозійна стійкість; залишкові напруження.

И.В. Смирнов, А.В. Чёрный, В.К. Фурман, Н.А. Долгов

ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННО НАПЫЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Проблематика. В настоящее время для защиты деталей машин, работающих в условиях высоких нагрузок и температур, абразивного износа и воздействия агрессивных сред, широко используются плазменно напыленные покрытия.

Цель исследования. Цель работы заключается в повышении физико-механических характеристик плазменно напыленных покрытий путем модифицирования нанодисперсными соединениями оксида титана.

Методика реализации. Проведены экспериментальные исследования коррозионной стойкости, микротвердости, остаточных напряжений и адгезионной прочности плазменно напыленных покрытий на основе керамического порошка оксида алюминия с добавкой нанодисперсного оксида титана.

Результаты исследования. Установлено, что добавление нанодисперсного оксида титана к порошку оксида алюминия приводит к повышению коррозионной стойкости в 2,8 раза в среде 10 %-ного раствора соляной кислоты. Адгезионная прочность керамических наномодифицированных покрытий повышается на 15–20 %.

Выводы. Установлено положительное влияние нанодисперсных порошков на физико-механические и трибологические характеристики плазменно напыленных покрытий.

Ключевые слова: плазменно напыленные покрытия; модификаторы; микроструктура; адгезионная прочность; коррозионная стойкость; остаточные напряжения.

Рекомендована Радою
зварювального факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
22 березня 2017 року