

УДК 621.793.79

DOI:10.30987/2223-4608-2020-2020-2-22-28

А.А. Ситников, д.т.н.,

А.В. Собачкин, к.т.н.,

А.М. Марков, д.т.н.

(ФГБОУ ВО Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46)

E-mail: anicpt@rambler.ru

Особенности формирования различных функциональных покрытий из СВС-механокомпозитов с помощью технологии газодетонационного напыления

Представлены особенности нанесения покрытий для различных областей техники с помощью технологии газодетонационного напыления порошковых СВС-механокомпозитов. В ходе работы определены наиболее рациональные режимы напыления покрытий, исследованы макро- и микроструктура, топография поверхности, а также свойства покрытий.

Ключевые слова: композиционная порошковая смесь; механическая активация; газодетонационное напыление; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; антифрикционность; износостойкость.

A.A. Sitnikov, Dr. Sc. Tech.,

A.V. Sobachkin, Can. Sc. Tech.,

A.M. Markov, Dr. Sc. Tech.

(FSBEI HE Polzunov State Technical University of Altay, 46, Lenin Avenue, Barnaul, Russia, 656038)

Peculiarities in formation of different functional coatings of SHS-mechano-composites using technologies of gas-detonation sputtering

The peculiarities of coating application for different fields of engineering with the aid of the technology of gas-detonation sputtering powder SHS mechano-composites are presented. In the course of the work there are defined the most efficient modes for coating sputtering, macro- and micro-structures, surface topography, and also coating properties are investigated.

Keywords: composite powder mixture; mechanical activation; gas-detonation sputtering; self-spreading high-temperature synthesis; antifricition; wear-resistance.

Введение

Поверхностный слой детали в условиях эксплуатации подвергается наиболее сильному механическому, тепловому, световому и другим воздействиям. Потеря деталью своего служебного назначения и ее разрушение начинается с поверхностного слоя, например, возникновение и развитие усталостной тре-

щины, коррозия, эрозия, износ и др. [1]. Поэтому интенсификация рабочих процессов в различных видах узлов и агрегатов, а также расширение области использования того или иного изделия, требует от материалов сочетания свойств, в ряде случаев, исключая друг друга. В связи с этим в промышленности находят все более широкое применение и имеют большие перспективы методы газотер-

мического нанесения покрытий. Среди них наиболее перспективным является газодетонационный [2, 3]. Этот метод нанесения покрытий позволяет получать покрытия при меньшем нагреве напыляемой детали, что дает возможность избежать ее деформации в процессе напыления, а также исключить насыщение поверхности изделия газами.

Одним из перспективных методов получения порошковых материалов (в том числе для газодетонационного напыления) является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [4 – 6]. Благодаря высокой температуре и скорости внутреннего саморазогрева, протеканию реакций в условиях резкого градиента температур, удается синтезировать композиции, получение которых другими известными способами требует больших затрат, либо вообще невозможно [4].

Эффективным средством, позволяющим целенаправленно влиять на структурное состояние реакционной шихты и параметры СВС, обеспечивая возможность регулирования механизмов фазо- и структурообразования материалов в процессе синтеза, является предварительная механоактивационная обработка (МА) [7, 8].

Относительно новым является метод механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МАСВС). На первом этапе реакционная шихта обрабатывается в энергонапряженном аппарате – активаторе, на втором – используется в качестве реакционной смеси для СВС. В общем случае продукт МАСВС характеризуется более тонкой и гомогенной структурой при повышенной глубине превращения. При этом МА позволяет получать методом СВС легированные материалы с повышенной концентрацией легирующих элементов (выше значения предельной растворимости) [9].

На основании вышеизложенного целью работы является установление особенностей получения покрытий для различных областей техники с помощью технологии газодетонационного напыления порошковых СВС-механокомпозитов.

Объекты и методы исследований

Нанесение покрытий осуществлялось на экспериментальной установке газодетонационного напыления «Катунь М». В качестве детонирующего состава использовалась смесь пропан-бутана и кислорода. Для установления наиболее рациональных режимов напыления

предварительно был поставлен виртуальный эксперимент по процессу движения двухфазного потока в камере и стволе установки напыления и проведено исследование линий тока частиц порошка. Исследование проводили конечно-элементной методикой Computational Fluid Dynamics в среде Ansys Workbench.

В качестве материала для получения газодетонационных покрытий использовали композиты вида «матрица – частицы с особыми свойствами». Получение композита осуществляли путем механоактивационной обработки в планетарной шаровой мельнице АГО-2С. Наносились газодетонационным методом и исследованы следующие виды покрытий:

1) антифрикционные покрытия для двигателей внутреннего сгорания. В качестве матрицы был выбран порошок алюминия, упрочняющей фазы – литейный графит в виде порошка и порошкообразная суспензия, состоящая из фуллеренов C_{60} . Покрытие наносилось на образцы из высококремнистого заэвектоидного алюминиевого сплава;

2) покрытия, предназначенные для обеспечения высокой износостойкости узлов и агрегатов. Износостойкость рабочей поверхности существенным образом зависит от типа и количества твердой фазы (такой, как тугоплавкие карбиды металлов) в полученном поверхностном слое. В связи с этим для нанесения износостойкого покрытия использовали порошковую смесь синтезированных в матрице карбидов титана.

3) покрытия, предназначенные для защиты изделия от коррозии в особо агрессивных средах. Перспективным направлением для создания коррозионноустойчивых покрытий является применение минерального сырья, например, композита типа «базальт – NiCr».

Структурно-фазовый анализ осуществлялся на дифрактометре рентгеновском общего назначения ДРОН-6, на медном излучении $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ нм). Дифрактограммы регистрировались в идентичных условиях, что позволило более корректно сравнивать полученные величины [10]. Исследование микроструктуры материалов проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP с микроанализатором EDS X-Act. Топография поверхности получалась с помощью интерферометра-профилометра Veeco NT 9080. Для измерения твердости газодетонационных покрытий использовали микротвердомер 402 MVD. Триботехнические свойства материалов определяли на триботехническом комплексе. Испытания производили по схеме

«диск – колодка» в режиме сухого трения. Износостойкость оценивали по величине весового износа.

Результаты и обсуждение

Виртуальный эксперимент по процессу движения двухфазного потока. Изменение температуры порошковых частиц, полученных при моделировании, представлено на рис. 1. Представленные изображения описывают температуру частиц алюмоматричного материала на выходе из конического ствола установки газо-детонационного напыления.

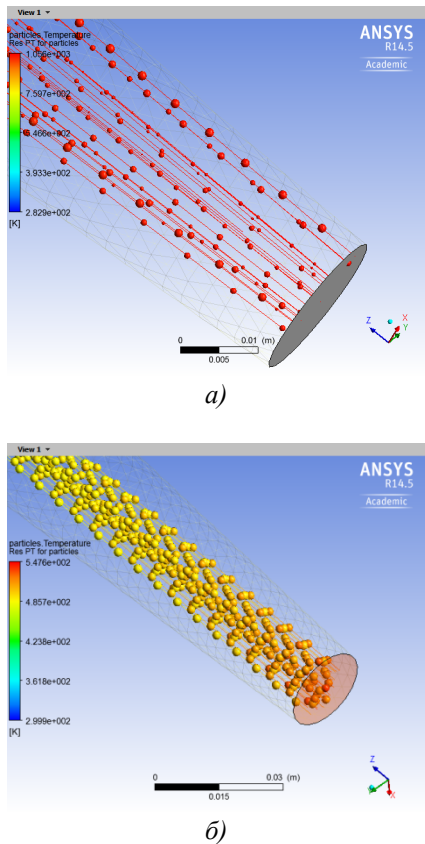


Рис. 1. Моделирование изменения температуры частиц в процессе движения в двухфазном потоке:
a – размер частиц 0...40 мкм; *б* – размер частиц 100...160 мкм

Результаты моделирования показывают, что выбирать для напыления алюмоматричного композита частицы размерами меньше 40 мкм нецелесообразно ввиду практически полного испарения частиц порошка в результате движения в двухфазном потоке. Данный вывод подтверждается и экспериментальным путем – при напылении порошкового материала дисперсностью менее 40 мкм прирост толщины покрытия незначителен. В ходе

проведения виртуального эксперимента установлено, что оптимальной дисперсной группой для напыления является размер частиц 40...63 мкм. Результаты моделирования в среде Ansys Workbench и экспериментального определения скоростей движения частиц алюмоматричного композиционного материала коррелируют друг с другом.

Газодетонационные антифрикционные покрытия на основе алюмоматричных механокомпозитов. Морфология и элементный состав композиционной смеси состава 70% Al + 30% C (об. %) с дополнительным введением в состав порядка 1,0...1,5 % карбида бора представлена на рис. 2 и в табл. 1. Композиционная смесь обладает слоистой структурой, характерной для порошковых смесей, подверженных механической активации в течение продолжительного времени.

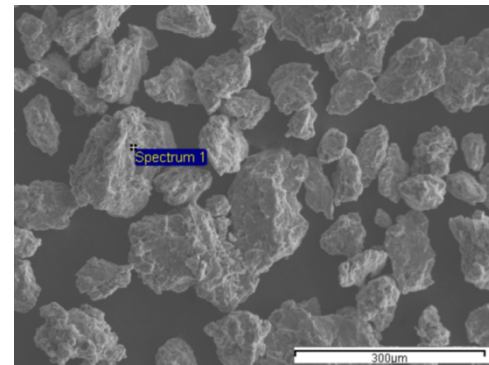


Рис. 2. Энергодисперсионный анализ порошкового механокомпозита 70% Al + 30% C (об. %) + B₄C

Дифрактограммы композиционной порошковой смеси состава 70% Al + 30% C + B₄C и состава 70% Al + 30% C₆₀ (об. %) + B₄C после МА в течение 7 мин представлены на рис. 3, на котором видно, что карбид бора хорошо способствует аморфизации композиционной порошковой смеси. После механоактивационной обработки углерод полностью переходит в рентгеноаморфное состояние, о чем свидетельствует наличие аморфного «галло» на малых углах и полностью исчезнувшие пики углерода (рис. 3, *a*).

1. Энергодисперсионный анализ порошкового механокомпозита 70% Al + 30% C (об. %) + B₄C

Спектр 1 (в микроточке)	Элемент	B	C	Al
	Весовой %	6,26	23,85	67,89

Однако растворения углерода в алюминии не происходит (на дифрактограмме пики алю-

миния – узкие, симметричные, без смещения, параметр решетки сохраняется), химических соединений не образуется. Можно предположить, что механоактивированная смесь представляет собой механокомпозит Al–C, представляющий собой слоистую структуру, состоящую из частиц алюминия, на которых распределен тонкий слой рентгеноаморфного углерода. Данная гипотеза подтверждается электронной микроскопией (см. рис. 2).

Результаты рентгенофазового анализа покрытий, полученных после газодетонационного напыления, приведены на рис. 3, б. В процессе газодетонационного напыления углерод и C₆₀ восстанавливают свою кристаллическую структуру. Никаких других фаз, кроме изначально заложенных в композиционную порошковую смесь, в покрытии не обнаружено.

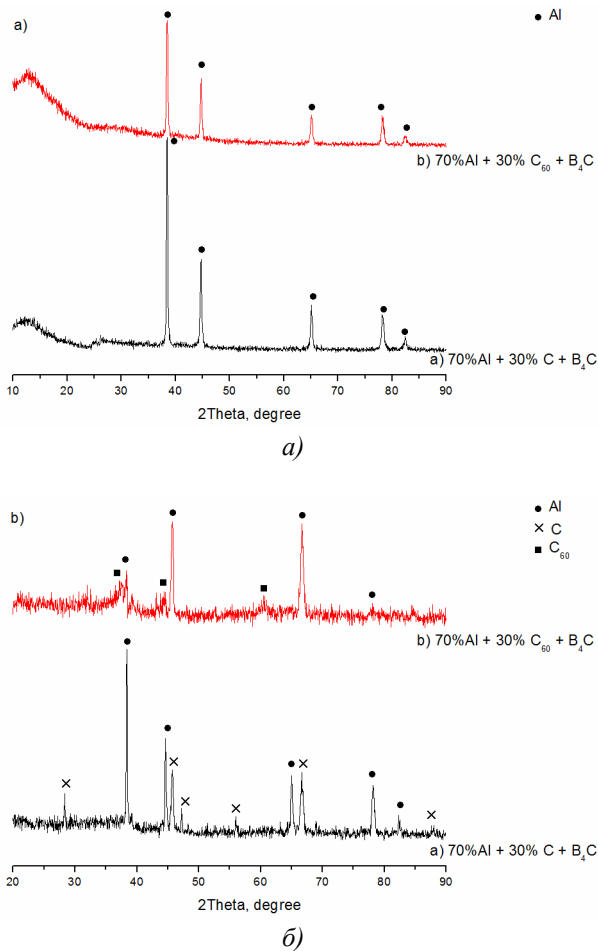


Рис. 3. Дифрактограмма порошковой композиционной смеси после 7 мин МА (а) и покрытия образца, напыленного газодетонационным методом (б)

При нанесении методом газодетонационного напыления покрытия состава 70% Al + 30% C₆₀ + B₄C в результате пластических деформаций и диффузионных процессов в структуре

переходной зоны (вблизи границы «покрытие–подложка») происходит выпадение дополнительной фазы, имеющей более темный оттенок по сравнению с матрицей (рис. 4). Строение дополнительной фазы – преимущественно пластинчатое. Дополнительная фаза представляет собой какое-либо из соединений кремния: α-фазы (Fe₂SiAl₈), β-фазы (FeSiAl₅), δ-фазы (FeSi₂Al₄) или γ-фазы (FeSiAl₃).

Само напыленное покрытие имеет характерную для газодетонационного покрытия слоистую структуру со светлыми границами между слоями: покрытие довольно однородное, граница раздела «покрытие–подложка» четкая, пористость незначительная (менее 3 %). Средняя толщина покрытия составляет 85 мкм. Поры порядка 9 мкм являются закрытыми, локализованы в покрытии. Это предположительно будет способствовать увеличению антифрикционных свойств поршня в связи с возможностью удержания в порах некоторого количества смазочного вещества.

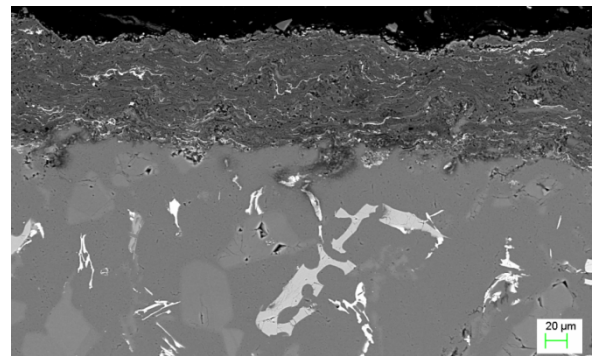


Рис. 4. Структура покрытия образца, напыленного составом 70% Al + 30% C₆₀ + B₄C

Результаты определения топологии поверхности полученного покрытия показаны на рис. 5. Величина шероховатости Ra составляет от 4,16 до 13,94 мкм.

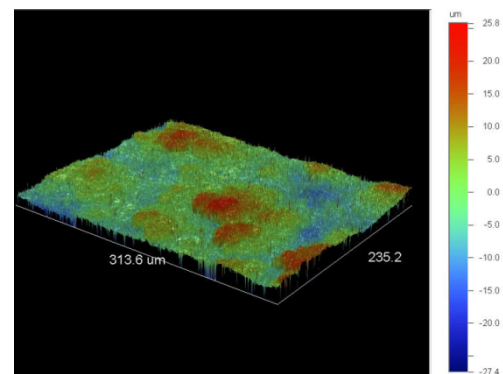


Рис. 5. Трехмерная модель шероховатости газодетонационного покрытия состава 70 % Al + 30 % C + B₄C

Газодетонационное износостойкое покрытие с синтезированными в матрице карбидами титана. Порошковая смесь вида $Ti + C + X\% NiCr$ для создания износостойкого покрытия была получена по технологии МАСВС. В результате реакции СВС удается синтезировать стехиометрический карбид титана TiC в матрице из $NiCr$. После газодетонационного напыления полученной порошковой смесью был проведен анализ поперечного среза образца с покрытием (рис. 6), который показал относительную неравномерность распределения карбидного зерна по объему покрытия.

Результаты проведения энергодисперсионного анализа напыленного покрытия по поперечному срезу представлены в табл. 2. Картина распределения элементов позволяет судить, что в покрытии присутствуют карбиды титана, а также составляющие матрицы – прежде всего, никель и хром. Определение топографии поверхности покрытия показало, что шероховатость Ra составляет от 2,43 до 5,26 мкм.

Были проведены экспериментальные исследования износостойкости образцов с покрытием. Испытывали покрытия с различным процентным содержанием матрицы (рис. 7). Установлено, что увеличение процентного содержания матрицы в композиционном материале приводит к росту весового износа. Например, при изменении содержания матрицы $NiCr$ от 20 до 60 %, весовой износ при нагрузке в 950 Н увеличился примерно в 2 раза.

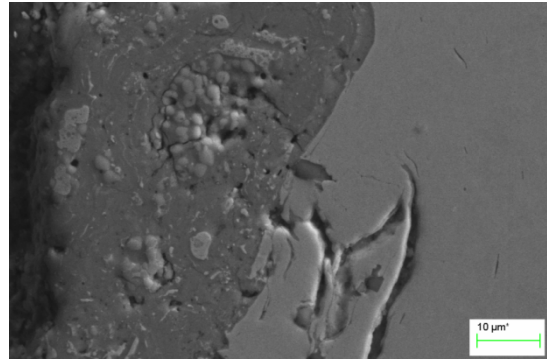


Рис. 6. Структура поперечного среза газодетонационного покрытия с карбидными включениями

2. Результаты энергодисперсионного анализа поперечного среза покрытия с синтезированными в матрице карбидами титана

Элемент	C	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Весовой %, ± 0,01 %	12,24	0,49	26,17	1,53	0,35	42,55	16,07
Атомный %, ± 0,01 %	32,43	0,55	17,39	0,94	0,20	24,25	23,29

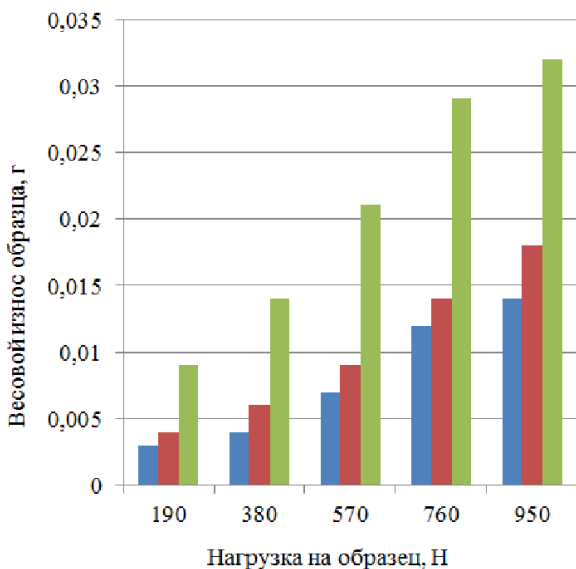


Рис. 7. Результаты определения износостойкости: 1 – $TiC + 20\% NiCr$; 2 – $TiC + 20\% NiCr$; 3 – $TiC + 20\% NiCr$

Газодетонационное коррозионностойкое покрытие на основе базальта. Энергодиспер-

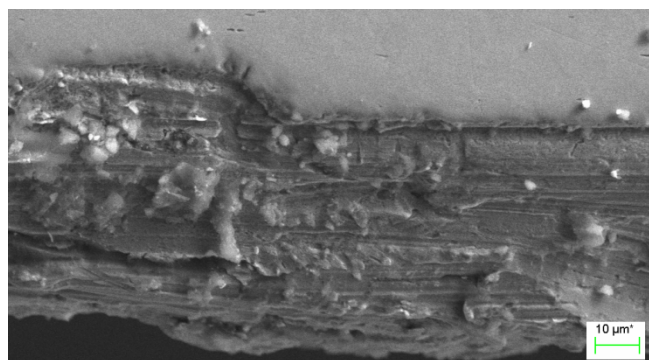
сионный анализ порошковой смеси «базальт – $NiCr$ » показал, что в состав механокомпозита, помимо матрицы, входят следующие компоненты в виде соединений с кислородом: магний, алюминий, кремний, кальций и железо.

Растровая электронная микроскопия (рис. 8, а) поперечного среза покрытия показала, что детонационное покрытие на основе базальта является плотным, слоистым, без видимых пор на поперечном срезе.

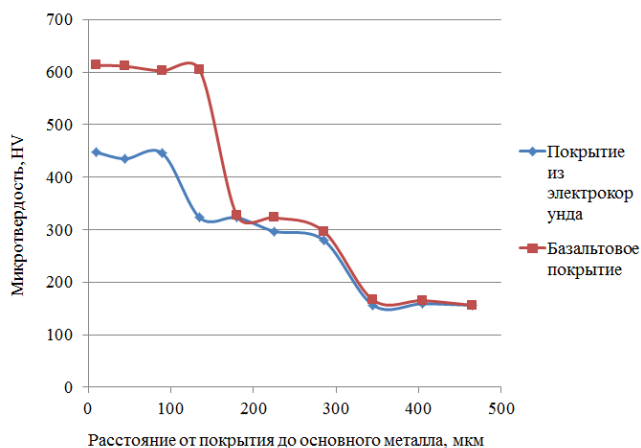
Результаты измерения микротвердости базальтового покрытия приведены на рис. 8, б. Поскольку покрытие из базальта обладает стойкостью к агрессивным средам, то область его применения будет конкурировать с покрытиями из электрокорунда. Поэтому для сравнения на том же рисунке приведена графическая зависимость изменения микротвердости по перечному срезу газодетонационного покрытия, полученного из электрокорунда.

По результатам определения топографии поверхности базальтового покрытия величина шероховатости Ra составляет от 3,45 до 4,61 мкм, что может быть приемлемо для де-

талей, эксплуатирующихся без последующей обработки.



а)



б)

Рис. 8. Растровая электронная микроскопия (а) и микротвердость (б) поперечного среза газодетонационного покрытия

Выводы

1. Применение слоистых механокомпозитов с металлической и интерметаллидной матрицей для газодетонационного напыления позволяет обеспечить сохранение фазового и элементного составов исходной порошковой смеси в нанесенном покрытии. Выполненный рентгенофазовый анализ позволил установить, что фазовый состав порошковой композиционной смеси не меняется в процессе напыления, что позволит в достаточно широком диапазоне управлять свойствами покрытия за счет изменения фазового состава исходной композиционной смеси.

2. Исследования покрытий на основе алюмоматричной смеси показали, что оно имеет характерную для детонационных покрытий слоистую структуру. Подобная структура способствует уменьшению процессов развития трещин за счет наличия различных слоев, ко-

торые препятствуют быстрому разрушению покрытия и выходу из строя детали. Углерод и фуллерен C_{60} , находящиеся в покрытии в кристаллическом состоянии будут способствовать снижению коэффициентов трения поршня дизельного двигателя в процессе его работы, тем самым повысят общий ресурс работы двигателя.

3. Анализ результатов исследований износостойкости газодетонационных покрытий с синтезированными в матрице карбидами титана показал, что износ образцов с покрытием, по сравнению с образцами из закаленной стали 40X, в 8–10 раз меньше. Это позволяет рекомендовать газодетонационный способ нанесения покрытий на основе карбида титана для изделий, работающих в условиях высокого абразивного и эрозионного изнашивания.

4. По итогам исследований покрытия на основе базальта установлено, что изделия с таким покрытием обладают сравнительно высокой твердостью. Фазовый состав исходного порошка базальта и газодетонационного базальтового покрытия не изменяется, что позволяет сделать вывод о возможном наследовании таких свойств базальта, как чрезвычайная коррозионная стойкость. Поэтому изделия с покрытиями на основе базальта будут способны противостоять воздействию высокоагрессивных сред (например, в условиях морской воды), что повлечет увеличение срока службы таких узлов, как винты двигателей морских и речных судов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yang, S.-L., Lu, X.-Q., Lou, S.-N., Zou, Z.-D. Wear resistance and wear mechanism of welded surfacing layers containing internally produced carbide particulates // *Mocaxue Xuebao*. – 2004. – Vol. 24. – № 6. – P. 508–511.
2. Ситников, А.А., Собачкин, А.В., Яковлев, В.И., Логинова, М.В., Свиридов, А.П. Особенности структурного состояния механокомпозитов на основе алюминия для газодетонационного напыления покрытий // *Научные технологии в машиностроении*. – 2017. – № 12(78). – С. 20–25.
3. Собачкин, А.В., Яковлев, В.И., Ситников, А.А., Логинова, М.В., Иванов, С.Г., Свиридов, А.П. Особенности формирования покрытий из алюмоматричного углеродсодержащего композиционного материала при газодетонационном напылении // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2015. – Т. 12. – № 4. – С. 444–449.
4. Bokhonov, V.B., Korchagin, M.A. Application of mechanical alloying and self-propagating synthesis for preparation of stable decagonal quasicrystals // *Journal of Alloys and*

Compounds. – 2004. – Vol. 368. – P. 152–156.

5. Sobachkin, A.V., Loginova M.V., Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Filimonov V.Yu., Gradoboev A.V. Stimulation of processes of self-propagating high temperature synthesis in system Ti + Al at low temperatures by influence of γ -quanta // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 327. – Pp. 032051.

6. Zhu, X., Zhang, T., Morris, V., Marchant, D. Combustion synthesis of NiAl/Al₂O₃ composites by induction heating // Intermetallics. – 2010. – Vol. 18. – № 6. – P. 1197–1204.

7. Loginova, M.V., Yakovlev, V.I., Filimonov, V.Y., Sitnikov, A.A., Sobachkin, A.V., Ivanov, S.G., Gradoboev, A.V. Formation of structural states in mechanically activated powder mixtures Ti + Al exposed to gamma irradiation // Letters on Materials. – 2018. – Vol. 8. – № 2. – Pp. 129–134.

8. Mukasyan, A.S., White, J.D., Kovalev, D.Y., Kochetov, N.A., Ponomarev, V.I., Son, S.F. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al–Ni system: Influence of mechanical activation // Physica B. – 2010. – Vol. 405. – № 2. – Pp. 778–784.

9. Park, Na-Ra., Lee, Dong-Mok, Ko, In-Yong, Yoon, Jin-Kook, Shon, In-Jin. Rapid consolidation of nanocrystalline Al₂O₃ reinforced Ni–Fe composite from mechanically alloyed powders by high frequency induction heated sintering // Ceramics International. – 2009. – Vol. 35. – № 8. – Pp. 3147–3151.

10. Loginova, M.V., Yakovlev, V.I., Sitnikov, A.A., Filimonov, V.Y., Sobachkin, A.V., Gradoboev, A.V. X-ray diffraction analysis of the influence of the absorbed γ -irradiation dose on Ti₃Al structural characteristics // Journal of Surface Investigation. – 2018. – Vol. 12. – № 3. – Pp. 480–484.

REFERENCES

1. Yang, S.-L., Lu, X.-Q., Lou, S.-N., Zou, Z.-D. Wear resistance and wear mechanism of welded surfacing layers containing internally produced carbide particulates // Moxue Xuebao. – 2004. – Vol. 24. – № 6. – P. 508–511.

2. Sitnikov, A.A., Sobachkin, A.V., Yakovlev, V.I., Loginova, M.V., Sviridov, A.P. Structural state peculiarities of mechano-composites based on aluminum for gas-detonation

coating sputtering // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2017. – No.12(78). – pp. 20-25.

3. Sobachkin, A.V., Yakovlev, V.I., Sitnikov, A.A., Loginova, M.B., Ivanov, S.G., Sviridov, A.P. Formation peculiarities of coatings of aluminum matrix carbon-containing composite during gas-detonation sputtering // *Fundamental Problems of Modern Material Science*. – 2015. – Vol.12. – No.4. – pp. 444-449.

4. Bokhonov, B.B., Korchagin, M.A. Application of mechanical alloying and self-propagating synthesis for preparation of stable decagonal quasicrystals // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 368. – P. 152–156.

5. Sobachkin, A.V., Loginova M.V., Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Filimonov V.Yu., Gradoboev A.V. Stimulation of processes of self-propagating high temperature synthesis in system Ti + Al at low temperatures by influence of γ -quanta // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 327. – Pp. 032051.

6. Zhu, X., Zhang, T., Morris, V., Marchant, D. Combustion synthesis of NiAl/Al₂O₃ composites by induction heating // *Intermetallics*. – 2010. – Vol. 18. – № 6. – P. 1197–1204.

7. Loginova, M.V., Yakovlev, V.I., Filimonov, V.Y., Sitnikov, A.A., Sobachkin, A.V., Ivanov, S.G., Gradoboev, A.V. Formation of structural states in mechanically activated powder mixtures Ti + Al exposed to gamma irradiation // *Letters on Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 2. – Pp. 129–134.

8. Mukasyan, A.S., White, J.D., Kovalev, D.Y., Kochetov, N.A., Ponomarev, V.I., Son, S.F. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al–Ni system: Influence of mechanical activation // *Physica B*. – 2010. – Vol. 405. – № 2. – Pp. 778–784.

9. Park, Na-Ra., Lee, Dong-Mok, Ko, In-Yong, Yoon, Jin-Kook, Shon, In-Jin. Rapid consolidation of nanocrystalline Al₂O₃ reinforced Ni–Fe composite from mechanically alloyed powders by high frequency induction heated sintering // *Ceramics International*. – 2009. – Vol. 35. – № 8. – Pp. 3147–3151.

10. Loginova, M.V., Yakovlev, V.I., Sitnikov, A.A., Filimonov, V.Y., Sobachkin, A.V., Gradoboev, A.V. X-ray diffraction analysis of the influence of the absorbed γ -irradiation dose on Ti₃Al structural characteristics // *Journal of Surface Investigation*. – 2018. – Vol. 12. – № 3. – Pp. 480–484.

Рецензент д.т.н. В.В. Иванайский

