

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПЛАКИРОВАННЫХ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Досліджено особливості формування плазмових покриттів при застосуванні плакованих та ультрадисперсних керамічних порошків, що забезпечують підвищення адгезійно-когезійних властивостей системи основа–покриття. Встановлено, що наявність ультрадисперсних складових в складі плазмових керамічних покриттів, сприяє підвищенню міцності та зносостійкості композиційних матеріалів з покриттями.

Features of plasma coatings formation at application of the clated and ultradisperse powders providing increase cohesive and adhesive properties of system a basis-coating are investigated. It is established that presence of ultradisperse ceramic components as a part of plasma ceramic coatings, promotes increase of durability and wear resistance of composite materials with coatings.

В последнее десятилетие в практике газотермического напыления все более интенсивно проводятся исследования по созданию композиционных покрытий с ультрадисперсными составляющими (УДС), способствующих повышению их физико-механических и эксплуатационных свойств (износостойкости, коррозионной и эрозионной стойкости, жаропрочности) [1, 2]. Наиболее эффективным и технологичным способом получения данных покрытий является напыление композиционных порошков. При этом используются конгломерированные порошки из частиц различных фракций, в том числе ультрадисперсных и плакированные порошки нанокристаллическими пленками [3].

Исходными компонентами композиционных порошков, в большинстве случаев, являются композиции на основе смесей оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 с добавками легирующих элементов Mo, Nb, Ti, Al, Y [4]. В качестве ультрадисперсных составляющих широко используются нанокристаллические пленки различных металлов и химсоединений, а также керамические порошки оксидов (кремния, алюминия, титана) и ряда карбидов (вольфрама, хрома, титана, кремния) [5].

Современное состояние исследований в области дисперсно-упрочненных покрытий с применением УДС представлено в работе [6]. К основным преимуществам данного подхода относится возможность нанесения тонких износостойких композиционных покрытий с улучшенными трибологическими характеристиками, а также обеспечение высокой адгезии к поверхности основы. Так, например, исследования трибологических характеристик детонационных покрытий из наноструктурированных (с размером зерна карбида вольфрама 17 нм) и крупнозернистых порошков твердых сплавов на основе карбида вольфрама с кобальтом показали, что наноструктурированное покрытие выдерживает предельную нагрузку до разрушения, на 20% выше, а коэффициент трения на 40–50% меньше, чем у крупнозернистого покрытия [7]. Методом плазменного нанесения и лазерного оплавления получены износостойкие металлокерамические покрытия с ультрадисперсной упрочняющей фазой оксида алюминия для тяжело нагруженных узлов трибосопряжений. По критериям износостойкости, задиростойкости и антифрикционности разработанные покрытия значительно эффективнее твердого электролитического хромирования, а по экономическим показателям в условиях серийного производства и по экологии процесса существенно лучше [8].

Таким образом, основные перспективы в создании новых порошковых материалов и покрытий, по мнению большинства исследователей, связаны с достижением или созданием в них нано- или ультракристаллической структуры.

Целью работы являлось получение композиционных покрытий плазменным напылением многокомпонентных смесей порошков, содержащих ультрадисперсные керамические частицы (аэросилы) и металлические нанокристаллические пленки, полученные в процессе вакуумно-дугового осаждения.

Для достижения поставленной цели разработаны новые многокомпонентные порошковые композиции на основе порошка оксидной керамики Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , плакированного вакуумно-дуговым способом пленками Ti, Al, Cu и содержащего ультрадисперсные частицы оксидов TiO_2-SiO_2 и $Al_2O_3-SiO_2$ – производные аморфного диоксида кремния аэросила.

Особое состояние аэросилов, а именно высокая дисперсность с размером частиц от 5 до 40 нм наличие на поверхности гидроксильных групп обеспечивает высокую их активность в смеси с другими элементами порошка, при этом реализуется как дисперсионное, так и химическое взаимодействие. Используемые аэросилы обладают высокой адсорбционной способностью вследствие их мелкой дисперсности и развитой поверхности ($100-300 \text{ м}^2/\text{г}$).

Получение порошковых смесей и формирование сложных соединений с соответствующей стехиометрией и наноструктурными составляющими осуществляется по определенной схеме в две стадии.

Первая стадия представляет собой формирование смеси порошков из макрочастиц диаметром 40...60 мкм и ультрадисперсных частиц – диаметром 10...40 нм в условиях перемешивания и термомеханической обработки в среде аргона или водорода в течение 20–30 минут при температуре 570°C [9].

На второй стадии методом вакуумно-дугового напыления осуществляется плакирование – формирование пленок на развитой поверхности как макро-, так и ультрадисперсных частиц. Параллельно с плакированием многокомпонентной смеси и получением наноструктур в виде оболочек или отдельных дисперсных фаз на поверхности в процессе распыления происходит коагуляция (консолидация) микро – и макрочастиц в отдельные конгломераты – гранулы определённых форм. Одновременно в вакуумной камере продолжается процесс термомеханической обработки, в результате чего осуществляется синтез новых фаз с участием различных видов наносоставляющих.

Плазменное напыление композиционных порошков с УДС осуществляли плазматроном с частично вынесенной дугой, в режиме генерации ламинарной плазменной струи. Применение ламинарной плазменной струи способствовало более полному проплавлению керамического макроядра и перенос УДС в состав покрытия. Мощность плазматрона составляла до 8 кВт, производительность до 4 кг/год, рабочий ток дуги плазматрона 80–90А, напряжение 60В, в качестве плазмообразующего, транспортирующего и защитного газа использовался аргон с общим расходом 6 л/мин.

Известно, что процессы, протекающие в условиях плазменного напыления при взаимодействии одиночной частицы с поверхностью, характеризуются высокой скоростью деформации (10^5 с^{-1} и выше), охлаждения (10^7 К/с и более) и аномально высокими локальными плотностями мощности тепловых потоков (от 10^8 Вт/м^2 и выше). Это во многом определяет формирование различных внутренних границ раздела в напыленных материалах с микро-, субмикро-, нанокристаллической и аморфной структурами.

Таким образом, реализуется широкая гамма сплэтов различной морфологии, структуры и масштабов, формирование которых связано с образованием несплошностей (микропоры, трещины и разрывы), приводящих к дефектности и затрудняющих получение качественных покрытий [10].

В результате деформации и кристаллизации, даже при благоприятных условиях газотермического напыления, частицы оксидов имеют развитую сетку микротрещин [11], что связано в первую очередь с высокими скоростями напыления и охлаждения частиц. Очевидно, что наличие сетки микротрещин в сплэтах керамических частиц, например оксида алюминия (Рис. 1), приводит к потере адгезионно-когезионных свойств плазменных покрытий на их основе.

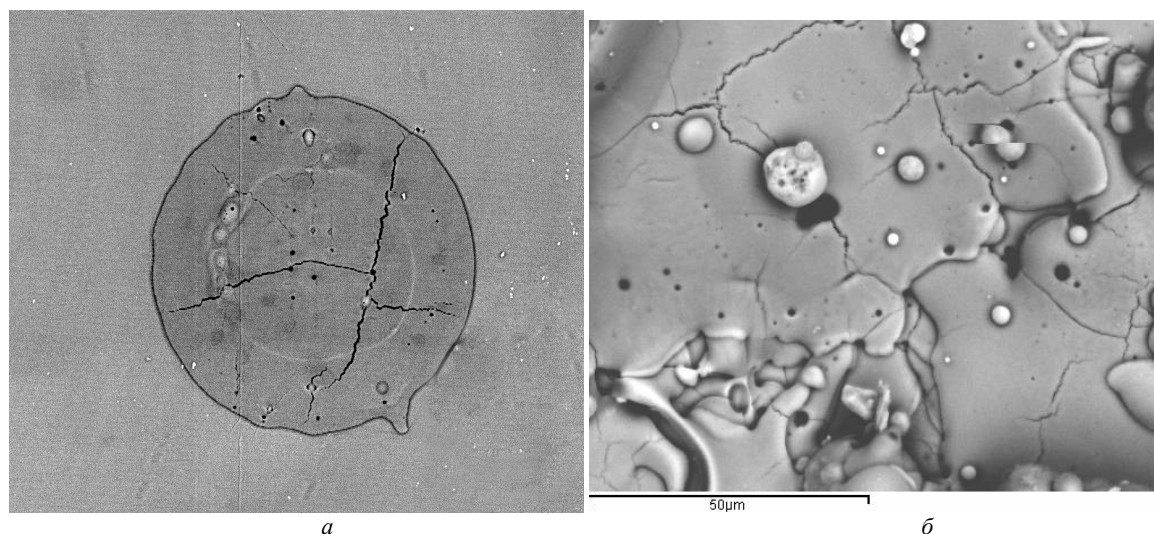


Рис. 1. Фотографии сплэта (а) и поверхности плазменного покрытия при напылении оксида алюминия (х 1000) с характерной сеткой микротрещин

Уменьшению микротрещин, как в отдельных сплэтах, так и в объеме покрытия, способствует наличие на частицах металлических оболочек системы титан–медь, титан–алюминий, полученных вакуумно-дуговым методом, обеспечивающего их прочную связь с керамическим ядром. Титан, как химически активный элемент способен смачивать оксид алюминия и понижать внутренние напряжения в покрытии, благодаря практически идентичному коэффициенту термического расширения титана ($\sim 85 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) с оксидом алюминия ($\sim 78\text{--}81 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Аллюминий при сплавлении с титаном образует ряд интерметаллидов с выделением дополнительного тепла, что улучшает проплавление тугоплавких оксидов алюминия в процессе напыления. Медь, как связующий материал, способствует уменьшению пористости и соответственно повышению когезионной прочности напыленных покрытий.

Изменения сплэтов, связанные с введением УДС в сильной степени влияют на процессы образования и роста самого покрытия и переходных слоев, что также приводит к изменению физико-механических свойств композиционного материала в целом [12].

На рис. 2 (а) показаны сплэты частиц оксида алюминия, плакированных оболочками титана и меди, обладающие ровным рельефом с наличием незначительных углублений. Это может быть связано с физико-химическими взаимодействиями между керамическим ядром частицы и металлической оболочкой, а также действием ударного давления и наличием остаточных газов.

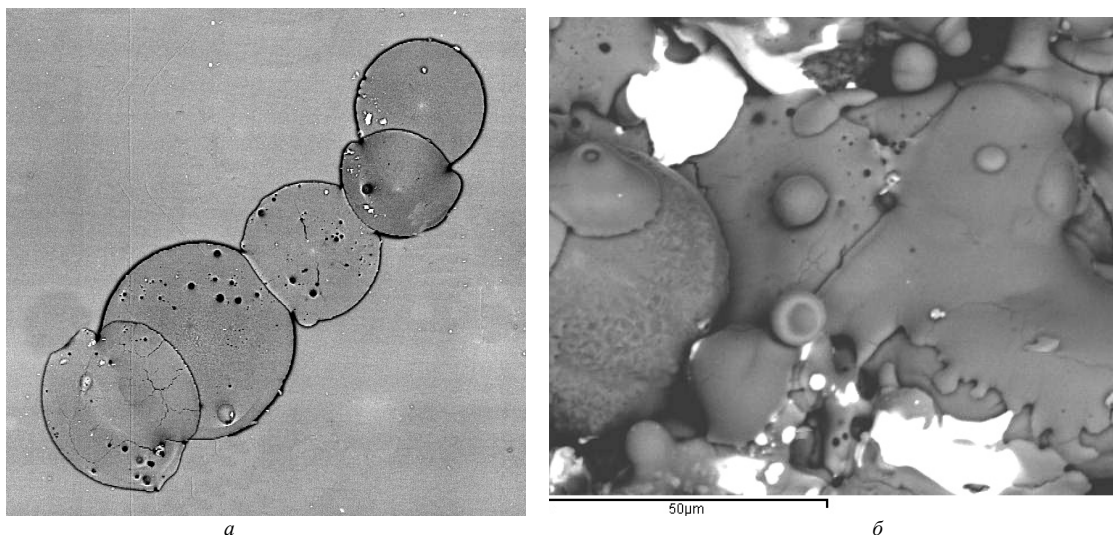


Рис. 2. Фотографии сплетов (а) и поверхности плазменного покрытия при напылении плакированного оксида алюминия титаном и медью (х 1000)

Морфология поверхности покрытия, показанная на рис. 2 (б), так же свидетельствует об уменьшении количества микротрещин при напылении частиц оксида алюминия, плакированных пленками титана и меди, способных к «залечиванию» микродефектов. Напыление плакированных порошков обеспечивает также равномерное распределение металлической составляющей в составе покрытия, о чем свидетельствуют данные микрорентгеноспектрального анализа плазменного покрытия, приведенные на рис. 3.

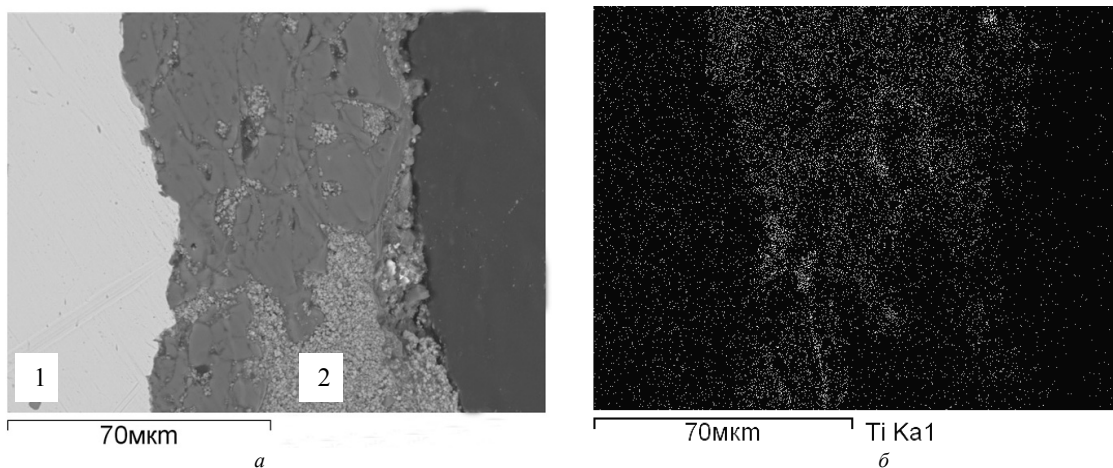


Рис. 3. Металлография плазменного покрытия при напылении порошка оксида алюминия плакированного титаном (а) и распределение титана в покрытии в соответствующем характеристическом Ka излучении (б): 1 – основа; 2 – покрытие

Таким образом, при напылении плакированных порошков вокруг частиц керамики образуются участки с повышенной адгезионно-когезионной прочностью, что способствует формированию плотного покрытия хорошо сцепленного с основой. Проведений металлографический анализ показал также, что плазменные покрытия при напылении порошка оксида алюминия, плакированного титаном и медью, имеют значительно ниже пористость (1–3%) в сравнении с покрытием из чистого оксида алюминия (10% и выше) и покрытием, полученным с использованием порошка оксида алюминия плакированного титаном и алюминием (4–6%).

Применение ультрадисперсных оксидов – аэросилов в сочетании с частицами крупной фракции приводит к формированию неоднородной структуры. В попавшей на подложку частице при скорости не более 200 м/с протекают стандартные физико-химические процессы, но в то же время в весьма специфических условиях из-за ультрадисперсной составляющей. Деформация частиц порошка осуществляется в условиях малой вязкости, большой плотности, и, таким образом ультрадисперсные частицы при соударении с подложкой практически не деформируются. В процессах кристаллизации и охлаждения в макрочастицах могут протекать химические реакции и полиморфные превращения, что приводит к формированию сложной структуры композиционного покрытия, фазовый состав и свойства которого зависят от развития реакции, как в самом плазменном потоке, так и на поверхности основы.

Для оценки изменения химического состава исходного композиционного порошка в процессе напыления и распределения УДС в покрытии был проведен микроанализ на отдельных участках по сечению покрытия, в характеристическом рентгеновском излучении TiKa, AlKa, SiKa, результаты которого представлены на рис. 4 и таблице 1.

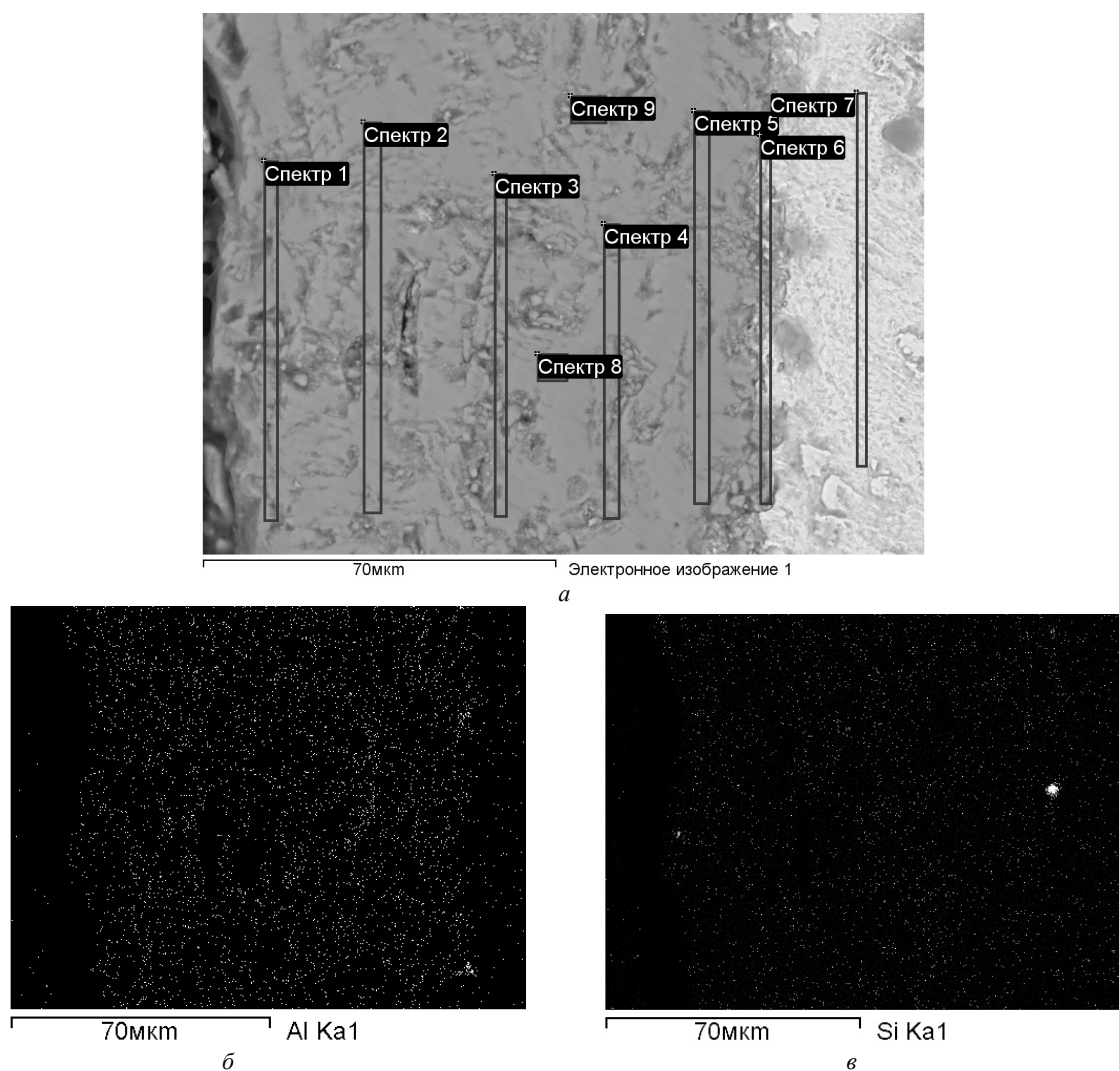


Рис. 4. Электронное изображение плазменного покрытия при напылении лакированного порошка системы $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (а) с регистрацией интенсивности рентгеновского излучения AlKa (б) и SiKa (в)

Таблица 1

Химический состав плазменного покрытия при напылении порошка системы $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Спектр	C, %вес	O, %вес	Al, %вес	Si, %вес	Ti, %вес	Mn, %вес	Fe, %вес	Итого
Спектр 1	15.58	38.06	0.86	0.30	44.92		0.28	100.00
Спектр 2	7.11	42.29	1.21		48.81		0.57	100.00
Спектр 3	13.65	36.50	0.87	0.44	47.43		1.11	100.00
Спектр 4	8.24	42.95	1.24	0.44	45.96		1.16	100.00
Спектр 5	5.61	43.35	1.10	0.29	48.88		0.76	100.00
Спектр 6	19.76	29.21	0.63	0.45	8.76	0.29	40.90	100.00
Спектр 7	16.68					0.93	82.39	100.00
Спектр 8	2.61	44.07	1.43	0.41	51.47			100.00
Спектр 9	10.16	41.16	1.57	0.37	44.83		1.91	100.00

Анализируя приведенные результаты можно сделать вывод о наличии и равномерном распределении УДС по всему сечению покрытия на основе оксида титана. Это объясняется тем, что ультрадисперсные оксиды в распыляемой смеси, находясь в активированном состоянии, присоединяются к другим элементам, входящих в состав порошка, образуя тем самым физические связи между отдельными компонентами покрытия. Более того, повышенная активность аэросилов проявляется вследствие разложения и разрушения, привитых гидридных групп и образования свободных связей при высоких температурах в условиях плазменного напыления; происходит дополнительная активация поверхности частиц, и как следствие, возможна реализация химического взаимодействия между аэросилами и другими элементами покрытия.

Исследование прочностных свойств образцов с разными видами плазменных покрытий проводили по стандартной методике трехточечного изгиба. Полученные в результате кривые нагрузка–изгиб представлены на рис. 5.

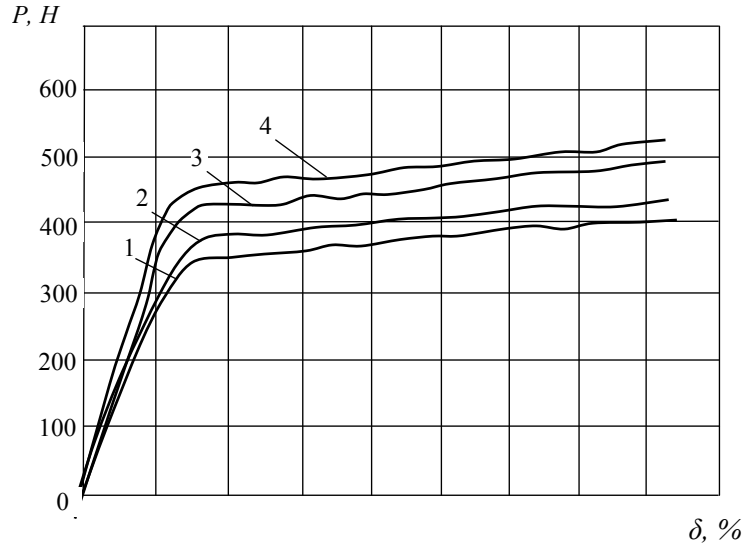


Рис. 5. Кривые нагрузка–изгиб стальных образцов (Ст 3) без покрытия (1); с покрытиями полученными плазменным напылением порошка: 2 – Al_2O_3 ; 3 – плакированного Al_2O_3 ; 4 – плакированного Al_2O_3 с ультрадисперсными частицами $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$

Из полученных данных следует вывод, что почти все покрытия приводят к упрочнению основы, особенно на основе плакированных порошков, для которых характерно растрескивание без отслаивания покрытия, что свидетельствует о высокой прочности сцепления к основе за счет металлической составляющей. Для покрытий дополнительно содержащих ультрадисперсные частицы наблюдается максимальное упрочнение, что связано с эффектом торможения развития трещин в случае их возникновения.

На рис.6. приведены результаты испытаний на износостойкость плазменных покрытий с использованием плакированного порошка оксида алюминия и титана с ультрадисперсными частицами аэросилов.

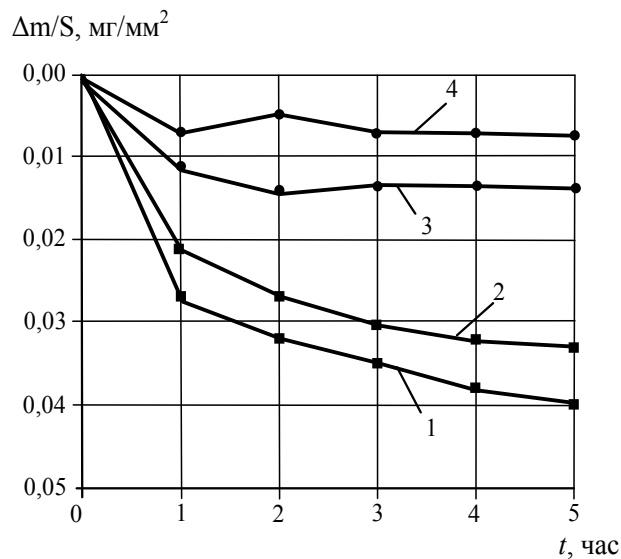


Рис. 6. Кинетика износа плазменных покрытий полученных при напылении плакированных порошков оксида алюминия (4) и оксида титана (3) с ультрадисперсными частицами, а также порошков оксида титана (2) и оксида алюминия (1) в исходном состоянии

На основании графиков (рис. 6) можно сделать вывод, что на протяжении первого часа трения происходит притирание материалов, сопровождаемое потерей массы, после чего износ стабилизируется. Стабильно низкий износ наблюдается у образцов с покрытием на основе плакированных порошков оксида алюминия и титана с частицами аэросилов, что в 5–6 раз ниже, чем у покрытий на основе чистых оксидов (кривые 1,2). Кроме того, в случае применения покрытий из чистых оксидов алюминия и титана контрольно снашивается в 4–5 раз больше, что связано с высокой микротвердостью покрытий на уровне 10–14 ГПа и абразивным влиянием продуктов износа керамического покрытия.

Выводы

Использование для плазменного напыления плакированных керамических порошков с оболочками из таких металлов как титан, алюминий и медь, способствует формированию плотного покрытия с равномерным распределением модифицирующих компонентов. При введении в данные композиции ультрадисперсных частиц оксидов TiO_2 - SiO_2 и Al_2O_3 - SiO_2 формируются износостойкие покрытия с высокой когезионной и адгезионной прочностью.

Список литературы

1. Андриевский Р. А. Концепция и современные проблемы нанотехнологий // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). – 2002 – т. XLVI – №5.
2. Пантелеенко Ф. И., Ловшенко Ф. Г., Рогачев А. В. и др. Состояние и перспективы создания композиционных порошков и покрытий с наноразмерными ингредиентами // Материалы, технологии и оборудование для упрочнения и восстановления деталей машин. – Минск. УП «Технопринт». – 2003. – С.14-15.
3. Судник Л. В., Маркова Л. В., Подденежный Е. П., Мельниченко И. М., Дешковская А. А. Структура нанофазных покрытий на керамических порошках и металлических поверхностях // Тезисы докладов 2-ого научно-технического семинара «Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь – Россия». – М. – 2002. – С.111.
4. Руденская Н. А., Швейкин Г. П., Копысов В. А. Плазменные покрытия на основе оксидов TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 с аморфно-кристаллической структурой // Материалы, технологии и оборудование для упрочнения и восстановления деталей машин. – Минск.: УП «Технопринт». – 2003. – С.78-80.
5. Балоян Б. М., Колмаков А. Г., Алымов М. И., Кротов А. М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Международный университет природы, общества и человека «Дубна». – М. – 2007. – С.125.
6. Левашов Е. А. Перспективы применения наноструктурных материалов в технологиях СВЧ и инженерии поверхности // Тезисы докладов 2-ого научно-технического семинара «Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь – Россия». – М. – 2002. – С.19.
7. Лякишев Н. П., Алымов М. И. Наноматериалы конструкционного назначения // Российские нанотехнологии. – т.1. – №1,2. – 2006. – С. 71-81.
8. Смирнов Н. И., Прожега М. В., Даниличев М. А. Междунар. конф. Нанотехнологии и их влияние на трение, износ и усталость в машинах. – М.: ИМАШ. – 2004. – С.11.
9. Зенкин Н. А., Копылов В. И. Повышение эксплуатационных характеристик композиционных материалов путем оптимизации упрочняющих технологий. – К.: Голов. спеціаліз. ред. літ. мовами нац. меншин України. – 2002. – 272 с.
10. Солоненко О. П., Смирнов А. В., Клименов В. А., Бутов В. Г., Иванов Ю. Ф. Роль границ раздела при формировании сплэтов и структуры покрытий // Физическая мезомеханика 2 1–2 1999. – С.123-140
11. Beauvais S., Guipont V., Jeandin M., Jeulin D., Robisson A., Saenger R. Study of the Porosity in Plasma-Sprayed Alumina through an Innovative Three-Dimensional Simulation of the Coating Buildup // Metallurgical and materials transactions. – November 2008. – Volume 39A – P. 2711-2724
12. Солоненко О. П., Полубояров В. А., Лапин А. Е. и др. Влияние керамических нанодисперсий на форму сплэтов при плазменном напылении подслоев теплозащитных покрытий // Материалы Второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007». – Новосибирск. – 2007. – 235 с.