

ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВ САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ

В. И. Кузьмин, С. П. Ващенко, И. П. Гуляев, Е. В. Картаев, Д. В. Сергачёв, Е. Е. Корниенко,
А. В. Долматов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-08-90428, 15-48-00100)

Введение

Плазменное напыление является одним из эффективных методов нанесения покрытий различного назначения, благодаря высокой температуре и теплосодержанию (энтальпии) несущей струи. С помощью потоков термической плазмы можно напылять практически любые порошковые материалы (керамические, металлические, металлокерамические и т. д.) [1–3]. Порошки металлов и сплавов используются для нанесения износо-, коррозионно-, кавитационно-, жаростойких и других функциональных покрытий.

Как в отечественных, так и в зарубежных установках плазменного напыления широко используются электродуговые плазмотроны постоянного тока. Именно этот тип плазмотронов реализует высокую концентрацию тепловой энергии в объёме напылительной струи, обеспечивает стабильность параметров плазменной струи, а также обладает простой и удобной в эксплуатации схемой электропитания.

Способ и место ввода напыляемого порошка в струю является одной из наиболее важных конструктивных особенностей плазмотронов. Теоретические расчёты показали, что кольцевой ввод порошка в струю плазмы позволяет в несколько раз увеличить эффективность нагрева и ускорения частиц [4, 5].

Целью данной работы являлась демонстрация возможностей современных плазменных установок для напыления защитных покрытий, исследование эффективности формирования покрытий при использовании узла кольцевого ввода с газодинамической фокусировкой порошка, апробация оптической системы измерения температуры частиц дисперсной фазы и изучение характеристик нанесенных покрытий.

Оборудование и методика эксперимента

Нанесение покрытий осуществлялось на разработанной авторами в ИТПМ СО РАН установке плазменного напыления порошковых материалов «Термоплазма 50–01» [6]. Установка создана на базе плазмотрона «ПНК – 50» и комплектуется двумя плазмотронами: конфигурация одного – для напыления металлических порошков, второго – для керамических. Установка включает общий пульт управления, источник постоянного тока, газораспределительную систему, систему водяного охлаждения, дозатор порошка (рис. 1).

Использованный в работе электродуговой плазмотрон постоянного тока «ПНК – 50» (номинальная мощность 50 кВт) выполнен по линейной схеме с секционированной межэлектродной вставкой [7], рассчитан на работу в турбулентном, переходном и ламинарном режимах истечения плазменных струй, что позволяет с высокой эффективностью напылять любые порошковые материалы. Существенным отличием данного плазмотрона от аналогов является конструкция, включающая запатентованный узел кольцевого ввода порошка с газодинамической фокусировкой [8].

Напыление производили с использованием порошка самофлюсующегося сплава марки ПР-НХ16СР3 фракции 40...100 мкм, применяемого для создания износостойких, коррозионностойких, жаропрочных покрытий. В качестве основы использовалась труба из низкоуглеродо-

дистой стали Ст3 с наружным диаметром 60 мм и толщиной стенки 3 мм. Дистанция напыления составляла 170 мм. В качестве плазмообразующего газа использовался воздух. В качестве защитного (завеса анода), транспортирующего и фокусирующего газов использовали смесь воздуха и пропан-бутана. Расход плазмообразующего газа составлял 3 г/с, защитного – 0,45 г/с, транспортирующего и фокусирующего газов – по 0,9 г/с. Непосредственно перед напылением проводили пескоструйную обработку поверхности основного металла. Для снятия внутренних напряжений, возникающих в покрытиях, после напыления выполняли отжиг при температуре 350 °С в течение 4 часов. Толщина нанесенных покрытий составляла 350–450 мкм.

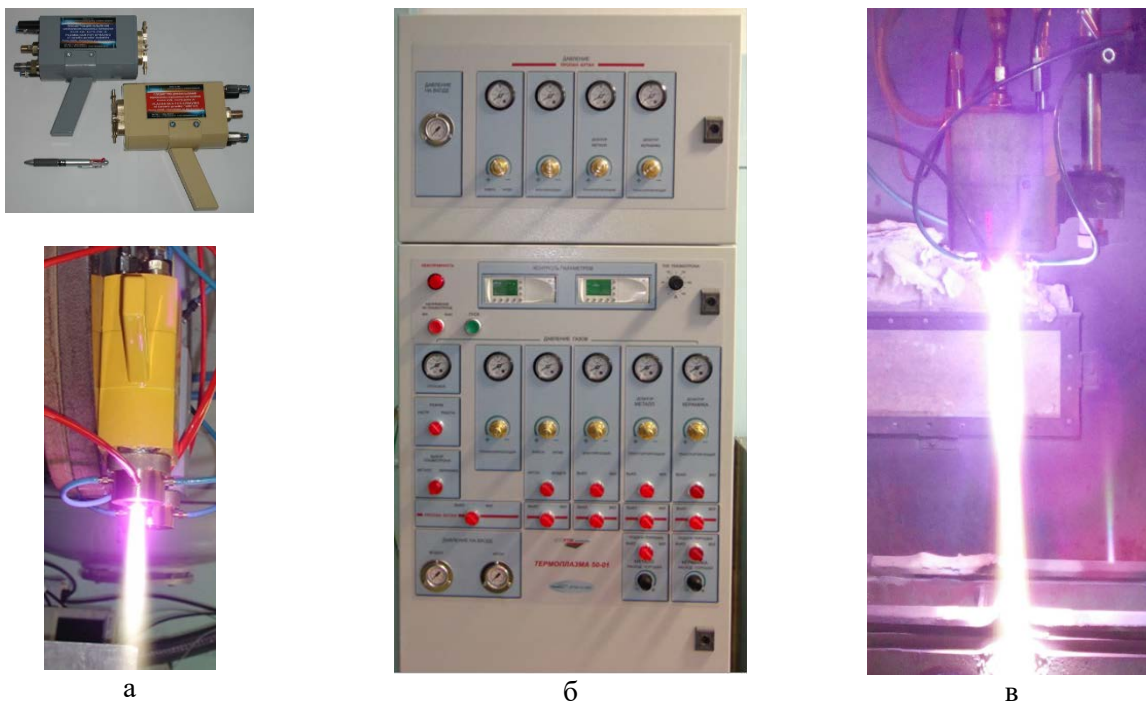


Рисунок 1 – Внешний вид элементов установки плазменного напыления «Термоплазма 50 – 01»:
 а – плазмотроны «ПНК-50» для керамических и металлических порошков,
 б – пульт управления установки, в – напылительная струя плазмотрона в рабочей камере

Измерение температуры частиц напыляемого материала проводилось также на дистанции 170 мм от сопла плазмотрона. Использовалась оптическая система, регистрирующая спектр суммарного излучения гетерофазной струи из области диаметром 15 мм (рис. 2, а) с помощью фотоспектрометра LR1-Т (Aseq) с рабочим спектральным диапазоном 300–1000 нм [9].

За время накопления сигнала (500 мс) область визирования пересекают сотни частиц, имеющих различную температуру. Учитывая одинаковый размер напыляемых частиц, регистрируемый тепловой спектр можно представить в следующем виде:

$$N(\lambda) = K \int_0^{\infty} r(\lambda, T) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot f(T) dT .$$

Здесь K – коэффициент пропорциональности, учитывающий геометрические характеристики оптического тракта, общее количество зарегистрированных частиц, $r(\lambda, T)$ – спектральная интенсивность излучения абсолютно черного тела по закону Планка, $\varepsilon(\lambda)$ – излучательная способность материала. Расчеты проводили с использованием спектральной зависимости $\varepsilon(\lambda)$, полученной для никеля при температуре плавления [10].

Счетную функцию распределения частиц по температурам $f(T)$ принимали в виде закона нормального распределения:

$$f(T) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \text{EXP}\left(-\frac{(T-T_0)^2}{2\sigma^2}\right),$$

в котором T_0 – средняя температура распределения, а σ – ширина распределения. Параметры температурного распределения T_0 и σ определяли путем подгонки по МНК расчетных значений свертки $N(\lambda)$ к зарегистрированному спектру. Измерения проводили по спектральному диапазону 560–760 нм, с исключением области в районе 590 нм, на которой присутствует полоса сильного полосатого излучения плазмы (рис. 2, б).

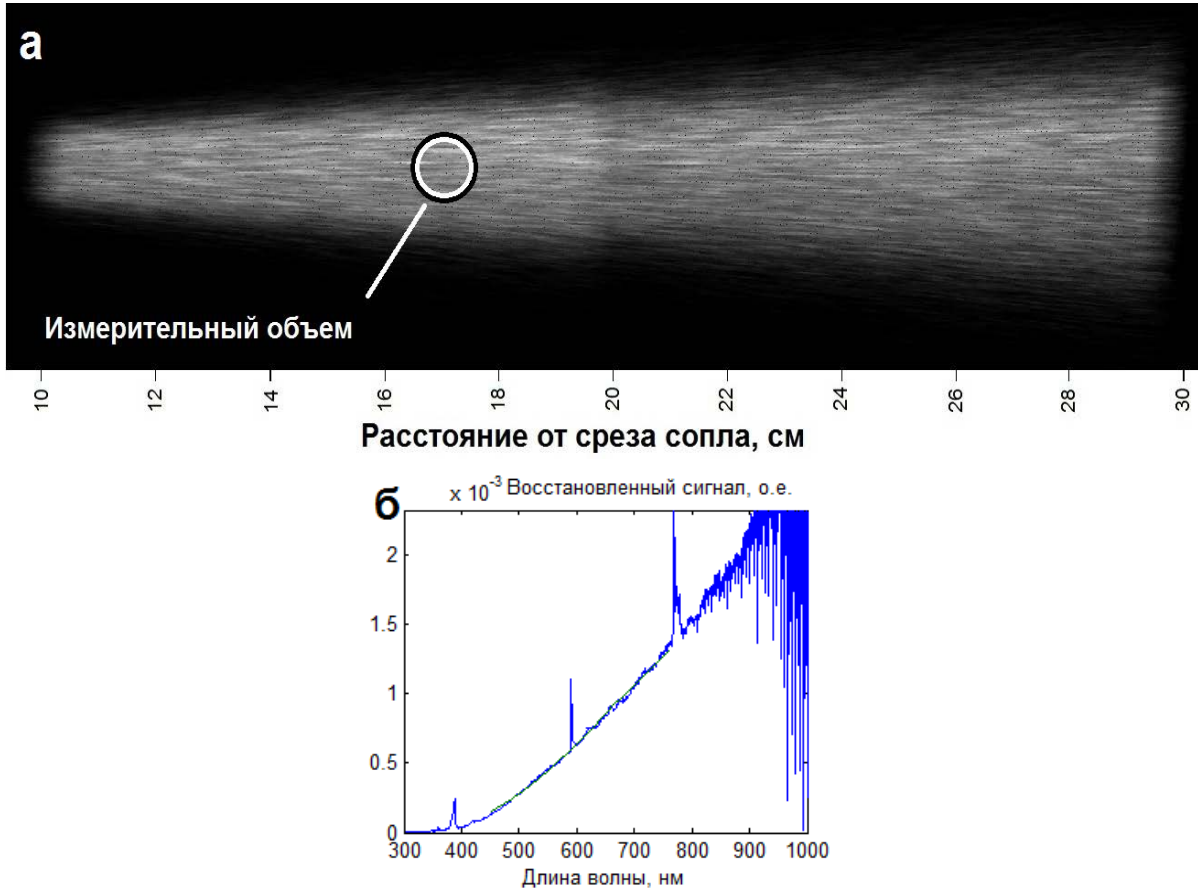


Рисунок 2 – Изображение напылительной струи и измерительного объема диагностической системы (а), спектр суммарного излучения напылительной струи на дистанции 170 мм, ток дуги 200 А (б)

Для проведения металлографических исследований использовали оптический микроскоп Axio Observer A1m (Carl Zeiss). Более глубокие структурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе EVO50 XVP (Carl Zeiss) с использованием микроанализатора EDS X-Act и просвечивающем электроном микроскопе Tecnai G2 (FEI). Для определения фазового состава покрытий использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA. Пористость покрытий определяли микроскопическим методом. Микротвердость структурных составляющих покрытий оценивали на твердомере 402MVD (Wolpert Group). Износостойкость покрытий при трении о не жестко закрепленные частицы абразива оценивали путем сравнения износа испытываемых образцов и образцов из низкоуглеродистой стали 20 после цементации, закалки и низкого отпуска по ГОСТ 23.208-79.

Результаты исследования

В таблице 1 представлены результаты измерения параметров температурного распределения частиц в сечении струи 170 мм от среза сопла плазматрона при четырех значениях тока электрической дуги: T_0 – средняя температура; σ – ширина температурного распределения;

SD, % – среднеквадратичное отклонение расчетного и зарегистрированного спектров. Полученные данные о температурах частиц дисперсной фазы в напылительной струе были использованы для оптимизации режимов нанесения покрытий.

Таблица 1

Измеренные температуры частиц порошка ПР-НХ16СР3

№ режима	Ток дуги, А	Напряжение дуги, В	T ₀ , К	σ ₀ , К	SD, %
1	140	265	2189	199	2.11
2	170	258	2249	220	1.65
3	200	250	2292	236	1.76
4	230	243	2383	250	2.75

В работе [11] было показано, что сформированные покрытия характеризуются сложной структурой (рис. 3): наблюдаются не расплавленные и не деформированные (тип 1); не расплавленные, но пластически деформированные (тип 2) и расплавленные частицы (тип 3). Количество частиц первого типа в покрытиях не велико и с увеличением тока дуги практически не изменяется. Это обусловлено незначительным повышением температуры частиц, находящихся в плазменной струе.

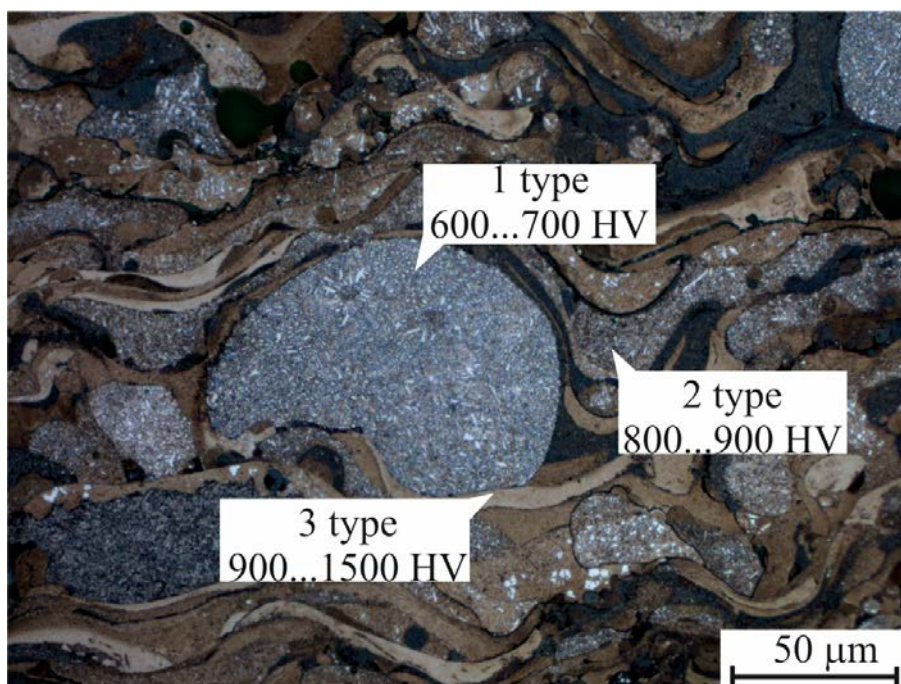


Рисунок 3 – Микроструктура покрытия, полученного в режиме напыления № 1

В результате локальных измерений микротвердости было выявлено, что максимальной твердостью (900...1500 HV) обладают частицы третьего типа. Это связано со структурными изменениями, происходящими в частицах этого типа при кристаллизации. Во-первых, нагрев частиц в плазменной струе приводит к образованию гомогенного расплава, а быстрая кристаллизация (время затвердевания частиц – $10^{-5} \dots 10^{-7}$ с [12]) к фиксации метастабильных структур (пересыщенных твердых растворов), что характерно при напылении сплавов, количество легирующих элементов в которых превышает предел их растворимости в твердом состоянии. Согласно данным рентгенофазового анализа в структуре покрытия было установлено присутствие γ -твердого раствора на основе Ni. Предположительно, это пересыщенный твердый раствор Cr и Si в γ -Ni. Кроме того, рентгенофазовым анализом удалось зафиксировать в покрытии наличие упрочняющих фаз в виде борида никеля (Ni_3B), боридов хрома (Cr_2B и CrB), карбида хрома (Cr_7C_3), силицида никеля (Ni_3Si) и никелида железа ($FeNi_3$).

Методом просвечивающей электронной микроскопии было выявлено, что размер выделений упрочняющей фазы составляет от 5 нм до 50 нм (рис. 4). Поскольку напыление проводили

на воздухе, в структуре покрытий также были обнаружены нитрид никеля (Ni_2N) и оксид никеля (Ni_2O). Кроме того, было установлено, что в частицах третьего типа формируется суб-микроструктурная структура (рис. 5, а) со средним размером зерен 80 нм.

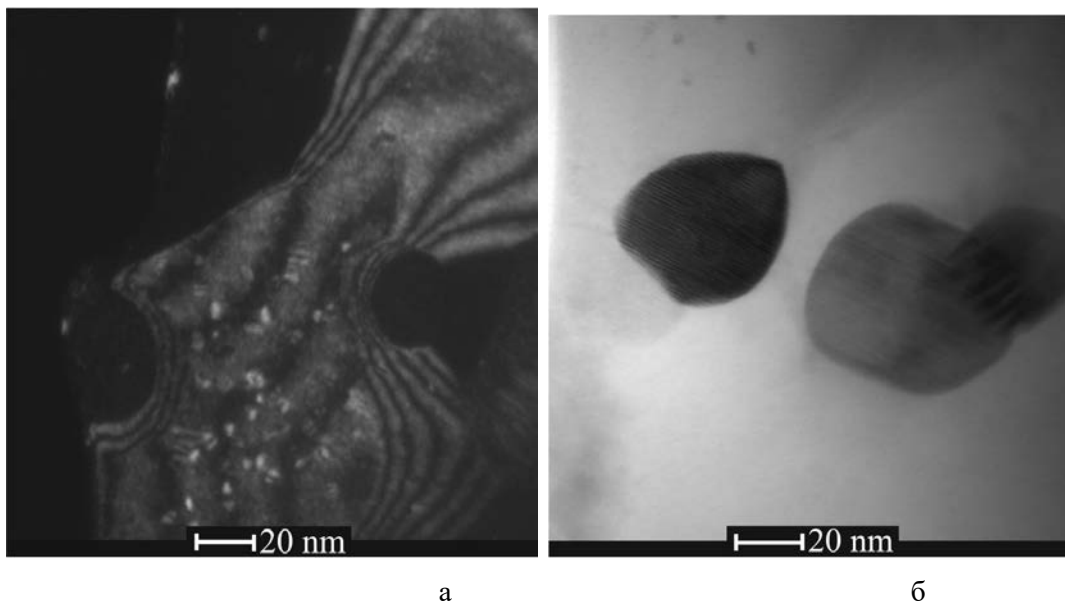


Рисунок 4 – Темнопольное (а) и светлопольное (б) изображения включений в покрытии (режим № 1)

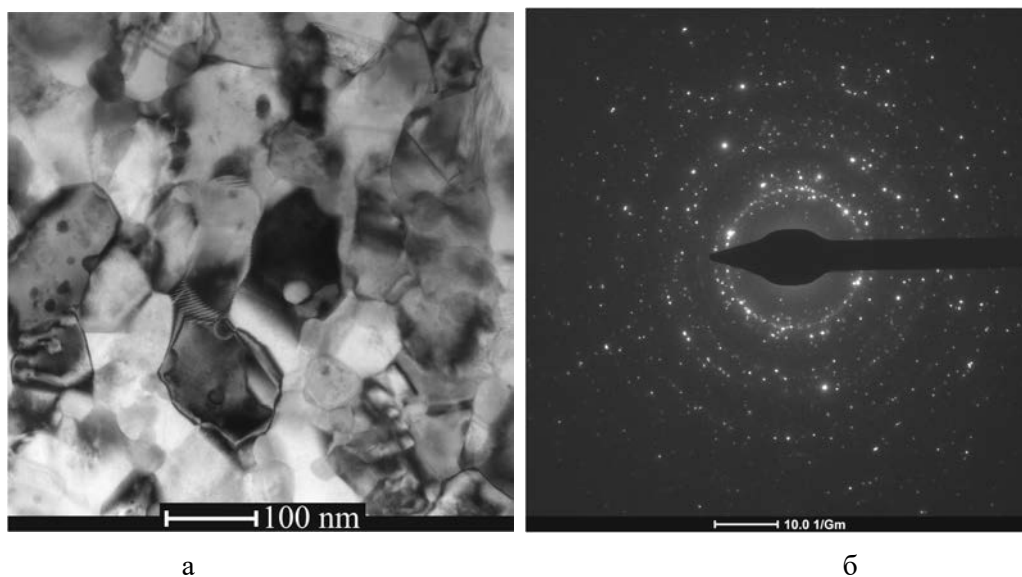


Рисунок 5 – Светлопольное изображение микроструктуры (а) и картина микродифракции покрытия из самофлюсующегося сплава (б) (режим № 1)

Одним из недостатков технологии плазменного напыления с точечным вводом порошка является высокая пористость покрытий (до 15 %). Значения пористости покрытий, сформированных при помощи плазменного напыления с кольцевым вводом порошка, значительно ниже (табл. 2). Это явление можно объяснить тем, что кольцевой ввод порошка обеспечивает плотный осесимметричный гетерогенный поток, что, в свою очередь, способствует максимальному ускорению и проплавлению частиц порошка. Покрытия, сформированные в режиме № 1, обладают наименьшей пористостью (0,96 %), в отличие от покрытий, полученных по режиму № 4 (~ 5 %). Данное явление можно объяснить увеличением степени перегрева частиц. Как было показано выше, большинство напыляемых частиц расплавлены или пластифицированы (частицы второго или третьего типов). Последующая кристаллизация этих частиц происходит с уменьшением объема, что способствует возникновению пор как внутри частиц, так и по границам раздела между ними.

Распределение пор по размерам в зависимости от режима плазменного напыления представлено в таблице 2. В покрытиях, сформированных по режиму № 1, более 50 % пор имеют размеры менее 5 мкм. Такие поры чаще всего встречаются либо внутри нерасплавленных частиц – дефект присущий порошку в исходном состоянии, либо по границам раздела между частицами. Пор размерами более 30 мкм не наблюдается в отличие от покрытий, полученных в режиме № 4 (ток 230 А), где их более 20 %.

Таблица 2

Распределение пор по размерам в зависимости от силы тока дугового разряда плазмотрона

№ режима	Пористость, %	Размер пор, мкм			
		< 5	5-10	11-20	≥ 30
		Распределение пор по покрытию, %			
1	0,96	52	28	20	0
2	1,95	29	29	36	5
3	3,11	18	28	44	10
4	4,95	21	22	37	20

Следует учитывать, что неверно выбранный режим напыления может способствовать отслоению покрытий. Высокие скорости охлаждения расплавленных частиц способствуют формированию растягивающих остаточных напряжений в покрытиях. Когда остаточные напряжения превышают прочность сцепления, покрытие самопроизвольно отслаивается. Прочность сцепления подложки с покрытием, полученным по режиму № 1, достаточно высока. Граница раздела между основой и покрытием в некоторых местах прерывается, что свидетельствует о приваривании напыляемого металла к подложке (рис. 6, а). Увеличение тока дуги способствует повышению уровня остаточных напряжений в покрытиях. Граница раздела между основой и покрытием, полученным по режиму № 4, показана на рис. 6, б.

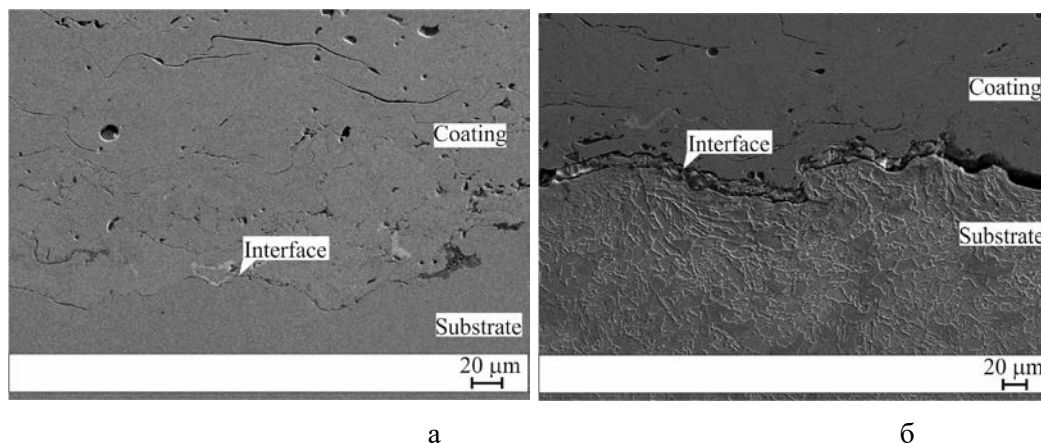


Рисунок 6 – Граница раздела между покрытием и подложкой: а – режим № 1 (ток 140 А), б – режим № 4 (ток 230 А)

Результаты сравнительных испытаний покрытий на износостойкость при трении о не жестко закрепленные абразивные частицы показали, что триботехнические свойства покрытий незначительно снижаются с увеличением силы тока при напылении, что хорошо коррелирует с результатами измерения пористости. Износостойкость сформированных покрытий на 70 % выше износостойкости образцов из стали 20 после цементации.

Выводы

– Технология плазменного напыления с узлом кольцевого ввода порошка позволяет сформировать качественные покрытия, обладающие низкой пористостью, высокой износостойкостью, твердостью и адгезией.

– Высокие скорости охлаждения частиц на подложке способствуют формированию суб-микроструктурного пересыщенного γ -твердого раствора на основе Ni со средним размером зерен 80 нм. Кроме того, в покрытии выделяются упрочняющие фазы бориды никеля (Ni_3B), бориды хрома (Cr_2B и CrB), карбида хрома (Cr_7C_3), силицида никеля (Ni_3Si), никелида железа (FeNi_3), размеры которых составляют от 5 до 50 нм.

– Триботехнические свойства покрытий незначительно снижаются с увеличением тока дуги в процессе напыления, что хорошо коррелирует с результатами измерения пористости. Износостойкость сформированных покрытий на 70 % выше износостойкости образцов из стали 20 после цементации.

Литература

1. Плазменные технологии [Текст] / Н. А. Соснин, С. А. Ермаков, П. А. Тополянский. – СПб. : Изд-во Санкт-Петербургского политехн. ун-та, 2008. – 406 с.
2. Гуляев, И. П. Плазменная обработка дисперсных материалов : монография : в 2-х ч. [Текст] / И. П. Гуляев // Ч. I. Физические основы. – Ханты-Мансийск : ЮГУ, 2013. – 115 с.
3. Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, 2nd ed., Pawlowski L., John Wiley & Sons, Ltd. – 2008. – 656 p.
4. Межфазный обмен теплом в условиях радиально-кольцевой инжекции дисперсного материала в потоке плазмы [Текст] / О. П. Солоненко, А. Л. Сорокин // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. – 1990. – Вып. 5. – С. 73–82.
5. The technique of formation of the axisymmetric heterogeneous flow for thermal spraying of powder materials / V. I. Kuzmin, A. A. Mikhal'chenko, O. B. Kovalev [et al.] // J. of Thermal Spray Technology. – 2012. – V. 21. – No. 1. – P. 159–168.
6. Плазменные технологии и оборудование для напыления и наплавки порошковых материалов [Электронный ресурс] / ФГБУН ИТПМ СО РАН. – Режим доступа : <http://www.itam.nsc.ru/ru/section/804/> (дата обращения: 19.05.15).
7. Comparison of Thermophysical and Optical Methods of Temperature Distribution Measurements in Flow of Plasmatron with Interelectrode Inserts / V. I. Kuzmin, A. A. Mikhalchenko, V. I. Nalivaiko [et al.] // Изв. вузов. Физика. – 2007. – Т. 50, № 9. – С. 85–88.
8. Кузьмин, В. И. Узел кольцевого ввода порошкового материала электродугового плазмотрона [Текст] / В. И. Кузьмин, А. А. Михальченко, Е. В. Картаев. – Патент РФ № 2474983. – БИМП № 4. – 10.02.2013.
9. Gulyaev I. P., Ermakov K. A., Gulyaev P. Yu. New high-speed combination of spectroscopic and brightness pyrometry for studying particles temperature distribution in plasma jets // European Researcher. – 2014. – № 3–2 (71). – P. 564–570.
10. Krishnan S., Yugawa K. J., Nordine P. C. Optical properties of liquid nickel and iron // Phys. Rev. – 1997. – B55:8201.
11. Корниенко, Е. Е. Плазменное напыление износостойких покрытий [Текст] / Е. Е. Корниенко, Е. Ю. Лапушкина, Д. В. Сергачев // Современная техника и технологии : сб. докл. 20 междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 14–18 апреля 2014 года) : в 3-х т. – Томск : ТПУ, 2014. – Т. 2. – С. 51–52.
12. Хокинг, М. Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства и применение [Текст] / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки ; [пер. с англ.] – М. : Мир, 2000. – 518 с.
13. Temperature measurements for Ni-Al and Ti-Al phase control in SHS Synthesis and plasma spray processes / P. Gulyaev, H. Cui, I. Gulyaev, I. Milyukova // High Temperatures-High Pressures. – 2015. – V. 44. – № 2. – P. 83–92.
14. Методы контроля температуры и скорости частиц конденсированной фазы в процессе плазменно-дугового напыления [Текст] / М. П. Бороненко, П. Ю. Гуляев, И. П. Гуляев [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10–6. – С. 1194–1199.
15. Гуляев, П. Ю. АРУ фотодиодных датчиков при измерении скорости дисперсных потоков времяпролетным методом [Текст] / П. Ю. Гуляев, М. В. Полторыхин, С. П. Морозов //

Вестник Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова. – 1999. – № 2. – С. 79–80.

16. Методы оптической диагностики частиц в высокотемпературных потоках [Текст] / П. Ю. Гуляев, А. В. Долматов, В. А. Попов [и др.] // Ползуновский вестник. – 2012. – № 2/1. – С. 4–7.

17. Виновский критерий выбора параметров редукции температурного распределения частиц по их суммарному тепловому спектру [Текст] / П. Ю. Гуляев, В. И. Иордан, И. П. Гуляев, А. А. Соловьев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51, № 9–3. – С. 69–76.