

## **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНОГО ПОРОШКА $Al_2O_3 - nanoTiO_2$ НА ПРОЧНОСТЬ СЦЕПЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ**

<sup>1</sup>Н.А. Долгов, <sup>2</sup>И.В. Смирнов, <sup>3</sup>А.Ю. Андрейцев

<sup>1</sup>Институт проблем прочности им. Г.С. Писаренко НАН Украины

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»

<sup>3</sup>Государственный университет инфраструктуры и технологий  
г. Киев, Украина

*Исследована прочность сцепления плазменно-напыленных керамических покрытий. Для плазменного напыления использовали порошок оксида алюминия. В качестве модификатора использовали нанопорошок оксида титана с размером частиц 40–50 нм. Установлены оптимальные режимы плазменного напыления покрытий. В качестве критерия оптимизации использовали прочность сцепления. Адгезионные характеристики покрытий определяли методом нормального отрыва. Получена математическая модель, позволяющая определить влияние технологических факторов (тока линзы, тока дуги и положения соленоида относительно сопла) на прочность сцепления.*

**Ключевые слова:** покрытие, плазменное напыление, оптимизация, оксид алюминия, оксид титана, нанопорошок, адгезионная прочность

## **INFLUENCE OF PLASMA-SPRAYING CONDITIONS OF NANOCOMPOSITE $Al_2O_3 - nanoTiO_2$ POWDER ON ADHESION STRENGTH OF THE COATINGS**

<sup>1</sup>N.A. Dolgov, <sup>2</sup>I.V. Smirnov, <sup>3</sup>A.Y. Andreytsev

<sup>1</sup>G.S. Pisarenko Institute for Problems of Strength of the  
National Academy of Sciences of Ukraine

<sup>2</sup>Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute

<sup>3</sup>State University of Infrastructure and Technology  
Kiev, Ukraine

*The adhesion strength of plasma-sprayed ceramic coatings was studied. Powder of aluminum oxide was used for plasma spraying. A titanium oxide nanopowder with a particle size of 40–50 nm was used as a modifier. Optimum conditions of plasma spray of the coatings are established. The adhesion strength was used as an optimization criterion. Adhesion of the coatings was determined by the tensile adhesion test. A mathematical model allowing to determine the influence of spraying conditions (lens current, arc current and solenoid position relative to the nozzle) on the adhesion strength is obtained.*

**Keywords:** coating, plasma-spray, optimization, aluminium oxide, titanium oxide, nanopowder, adhesion strength

**E-mail:** dna@ipp.kiev.ua

## 1. Введение

Газотермические покрытия широко используются в различных отраслях техники [1, 2]. Однако при эксплуатации покрытия могут отслаиваться и растрескиваться [3]. Для повышения механических характеристик покрытий на основе оксида алюминия в порошки для напыления добавляют оксид титана в виде нанопорошка [4–7]. Целью данной работы была оптимизация технологических режимов плазменного напыления порошка оксида алюминия, который был модифицирован нанопорошком оксида титана.

## 2. Материалы, оборудование 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 [8]. В качестве модификатора использовали нанопорошок оксида титана с размером частиц 40–50 нм, который вводили в количестве от 1,5 об.%. Фракционный состав нанопорошка гарантировался сертификатом качества поставщика (фирма Nanostructured & Amorphous Materials). Напыление проводили на образцы из стали марки Ст 3, толщина плазменно-напыленных покрытий составила 250–300 мкм. Приготовление гомогенной порошковой смеси из микро- и наночастиц проводили в планетарной шаровой мельнице XQM-2 в течение 8 мин с дополнительным вакуумированием рабочих ёмкостей.

Важным условием получения качественного покрытия при напылении микро- и нанопорошков является использование аргоновой ламинарной плазменной струи. С этой целью был разработан специальный плазмотрон 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 счёт обжата магнитными волнами плазменного потока, в конструкцию плазмотрона была добавлена магнитная система. 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. Вследствие таких конструктивных особенностей и соответствующих технологических режимов, характер течения плазменной струи был близок к ламинарному, что обеспечивало благоприятные условия для сохранения и переноса наночастиц в покрытие.

Так как эксплуатационные нагрузки вызывают отслоение покрытия, то в качестве функции отклика  $Y$  была принята прочность сцепления. Прочность покрытия с основой определяли при испытаниях на отрыв в соответствии со стандартом ASTM C 633–13(2017). Для склеивания образцов использовали клей на эпоксидной основе. Поверхности образцов из стали Ст 3 перед напылением для улучшения адгезионной прочности подвергали струйной обработке корундовым порошком. Диаметр образцов составлял 24,5 мм. Учитывая сложность процесса плазменного напыления, для исследований применяли методы экспертного отсеивания факторов, планирования эксперимента и статистической обработки данных. Испытания проводили на разрывной машине FM-1000.

## 3. Выбор факторов

После применения методов экспертной оценки [9] была получена средняя априорная ранжировка факторов плазменного напыления (рис. 1). В качестве независимых

переменных (технологических факторов), которые являются наиболее значимыми, по мнению экспертов, т. е. оказывают наибольшее влияние на величину адгезионной прочности, выбраны:

$X_1$  – ток линзы  $I_l$ , А;

$X_2$  – ток дуги  $I_d$ , А;

$X_3$  – положение соленоида относительно сопла  $L$ , мм.

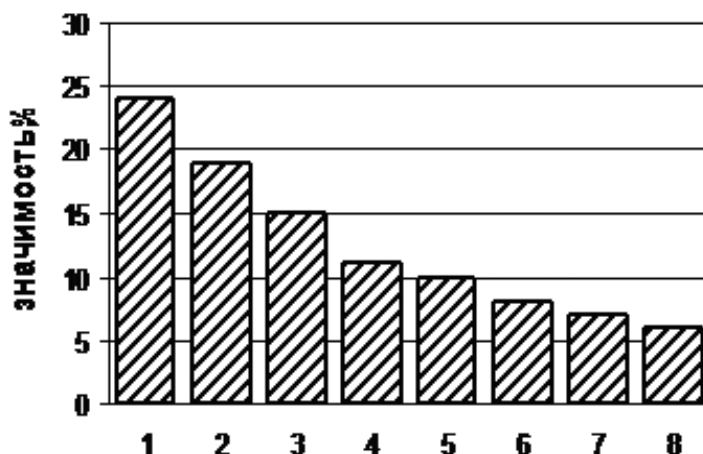


Рис. 1. Ранжированный ряд технологических факторов, полученный на основании экспертной оценки:

- 1 – ток линзы, 2 – ток дуги, 3 – положение соленоида относительно сопла, 4 – размер частиц, 5 – толщина покрытия, 6 – расход порошка, 7 – шероховатость поверхности основы, 8 – интенсивность пескоструйной обработки

Уровни варьирования факторов приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены натуральные значения технологических факторов и их кодирование.

Табл. 1

#### Уровни варьирования факторов

Факторы	Уровни варьирования
$X_1$	80...100
$X_2$	0...7
$X_3$	6...10

Табл. 2

#### Кодирование факторов

Уровни факторов	$I_d$ , А	$I_l$ , А	$L$ , мм
Нулевой $X_0$	90	3,5	8
Нижний $X_{-1}$	80	0	6
Верхний $X_{+1}$	100	7	10
Интервал варьирования факторов $\delta_i$	10	3,5	2

### Определение оптимальных технологических режимов и результаты эксперимента

Данные, необходимые для построения матрицы центрального композиционного ротатабельного планирования второго порядка при числе факторов  $k = 3$  приведены в табл. 3 [9]. Матрица ротатабельного планирования второго порядка приведена в табл. 4.

Табл. 3

**Параметры матрицы центрального композиционного ротатабельного планирования 2-го порядка**

Число факторов, $k$	«Ядро» плана	Число точек «ядра» $n_{\alpha}$	Число «звездных» точек $n_{\alpha}$	Число нулевых точек $n_0$	Величина «звездного» плеча $\alpha$	Общее число опытов $N$
3	$2^3$	8	6	6	1,682	20

Центральный композиционный ротатабельный план 2-го порядка для трех факторов состоит из плана полного факторного эксперимента типа  $2^3$  (табл. 4, опыт 1–8), шести опытов в «звездных точках» (опыты 9–14) и шести опытов в центре плана (опыты 15–20). В соответствии с матрицей планирования исследовали 20 режимов нанесения плазменных покрытий. В результате экспериментальных исследований были получены характеристики прочности для исследуемых плазменных покрытий при изменении технологических факторов в соответствии с планом эксперимента. Результаты испытаний приведены в табл. 4 и на рис. 2.

По результатам испытаний, выполненных в соответствии с принятым планом эксперимента, можно оценить коэффициенты уравнения регрессии вида:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (1)$$

Матрица ротатабельного планирования 2-го порядка не ортогональна. Вычисление коэффициентов регрессии проводили с помощью метода наименьших квадратов. Коэффициенты уравнения регрессии (1) определяли по формулам (2)–(5) [10]:

$$b_0 = \frac{A}{N} \left[ 2\lambda^2(k+2) \sum_{j=1}^N y_j - 2\lambda c \sum_{i=1}^k y_j \sum_{j=1}^N x_{ij}^2 y_j \right], \quad (2)$$

Табл. 4

**Матрица планирования и результаты испытаний**

Номер	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1^2$	$X_2^2$	$X_3^2$	Y, МПа
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	5,6
2	+	+	–	+	–	–	+	+	+	8,2
3	+	–	+	–	+	–	+	+	+	5,4
4	+	–	–	–	–	+	+	+	+	5,1
5	–	+	+	–	–	+	+	+	+	3,8

Продолжение табл. 4. Матрица планирования и результаты испытаний

Номер	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1^2$	$X_2^2$	$X_3^2$	Y, МПа
6	-	+	-	-	+	-	+	+	+	3,6
7	-	-	+	+	-	-	+	+	+	4,4
8	-	-	-	+	+	+	+	+	+	3,9
9	+1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	0	6,7
10	-1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	0	3,2
11	0	+1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	8,4
12	0	-1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	3,8
13	0	0	+1,682	0	0	0	0	0	2,829	9,6
14	0	0	-1,682	0	0	0	0	0	2,829	9,5
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,4
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,2
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,4
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11,0
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,2
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,9

$$b_i = \frac{c}{N} \sum_{j=1}^N x_{ij} y_j, \quad (3)$$

$$b_{ii} = \frac{c^2}{N\lambda} \sum_{j=1}^N x_{ij} x_{ij} y_j, \quad (4)$$

$$b_{ii} = \frac{A}{N} \left[ c^2 [(k+2)\lambda - k] \sum_{j=1}^N x_{ij}^2 y_j + c^2 (1-\lambda) \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^N x_{ij}^2 y_j - 2\lambda c \sum_{j=1}^N y_j \right], \quad (5)$$

где

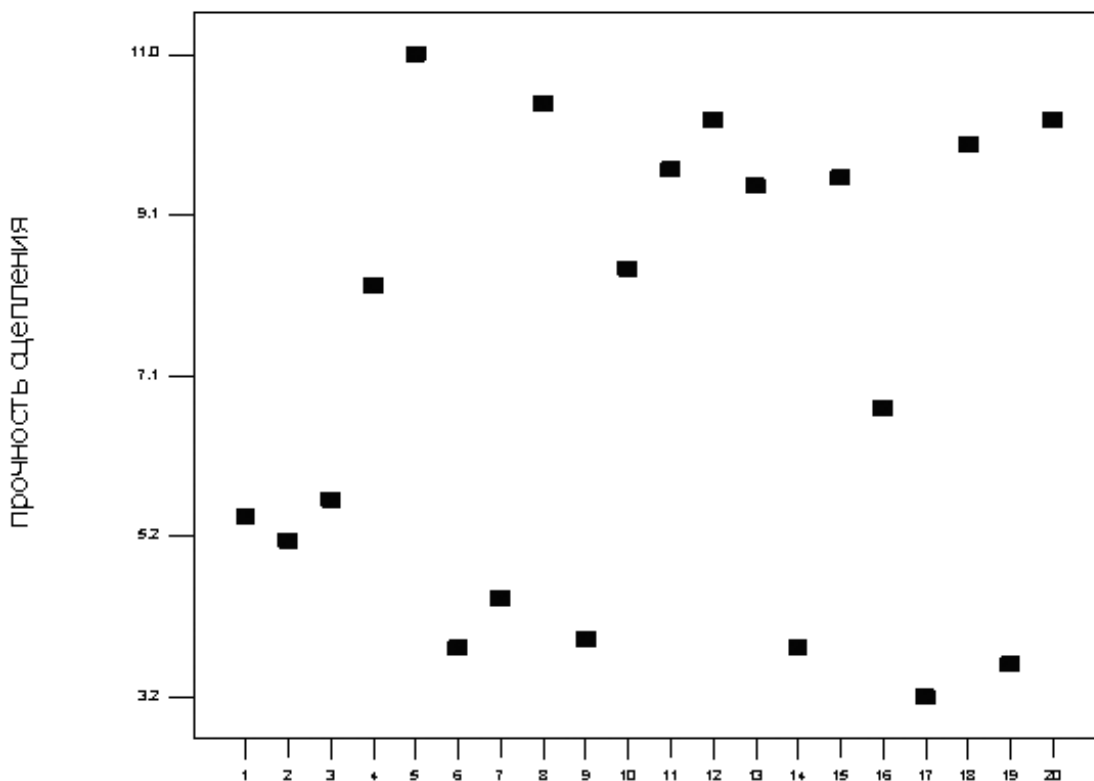


Рис. 2. Результаты испытаний образцов

$$A = \frac{1}{2\lambda[(k+2)\lambda - k]}; C = \frac{N}{\sum_{j=1}^N x_{ij}^2}.$$

Используя приведенные выше формулы, рассчитали коэффициенты уравнения регрессии (1):

$$b_0 = 10,24; b_1 = 1,06; b_2 = 0,74; b_3 = -0,10; b_{12} = 0,52; b_{13} = -0,38;$$

$$b_{23} = 0,40; b_{11} = -2,20; b_{22} = -1,80; b_{33} = -0,58.$$

Определили доверительные интервалы для этих коэффициентов. После этого, исключив из уравнения статистические незначимые коэффициенты, получили следующую математическую модель:

$$y = 10,24 + 1,06x_1 + 0,74x_2 + 0,52x_1x_2 - 0,38x_1x_3 - 2,2x_1^2 - 1,8x_2^2. \quad (6)$$

Адекватность полученной модели проверяли с помощью расчетного критерия Фишера. Анализ влияния технологических режимов на прочность сцепления позволяет определить те факторы, которые имеют на нее наибольшее воздействие. Наиболее значимыми факторами являются токи линзы и дуги.

Определили влияние каждого из факторов на прочность сцепления (рис. 3–8). Полученной модели в факторном пространстве соответствует некая гиперповерхность отклика, представленная в виде изолиний на рис. 3, рис. 5 и рис. 7 соответственно. На рис. 4, рис. 6 и рис. 8 поверхности отклика при некоторых фиксированных факторах. Анализ этих поверхностей позволяет сделать вывод, что существуют оптимальные технологические режимы, при которых прочность сцепления исследованных покрытий максимальна.

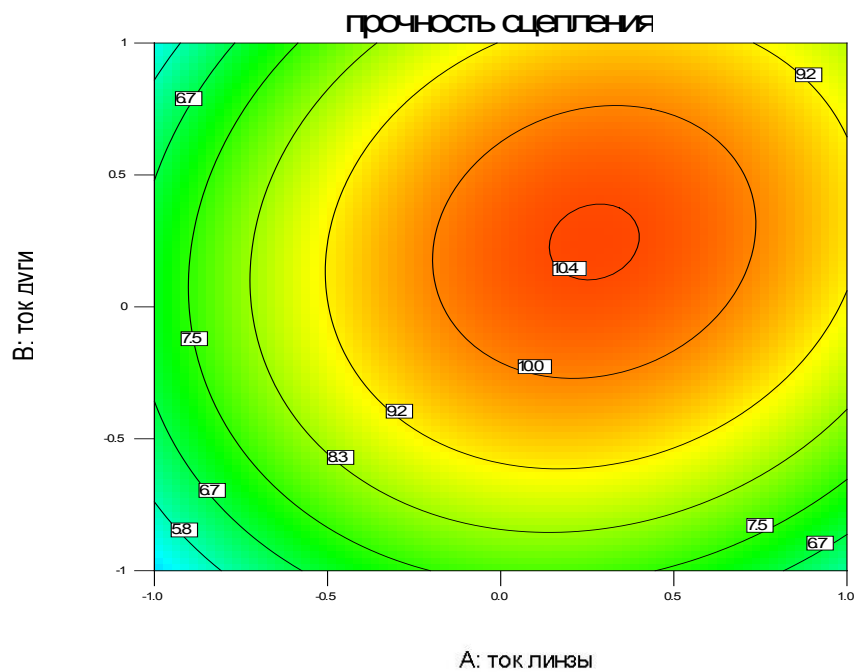


Рис. 3. Изолинии уровней прочности сцепления в зависимости от токов линзы и дуги (при положении соленоида относительно сопла 8 мм)

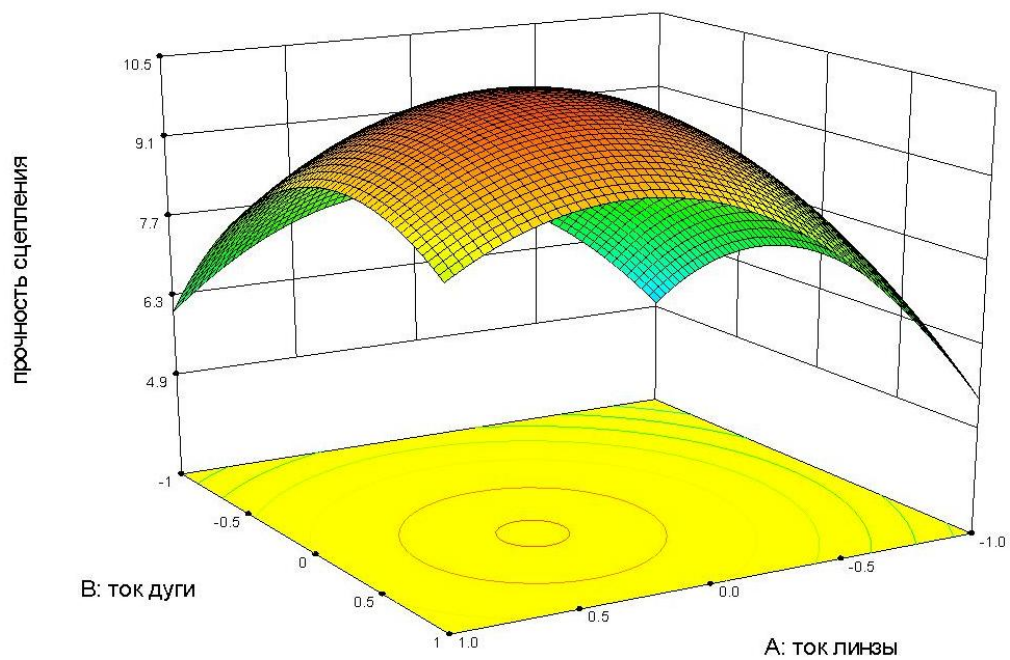


Рис. 4. Поверхность отклика прочности сцепления в зависимости от токов линзы и дуги (при положении соленоида относительно сопла 8 мм)

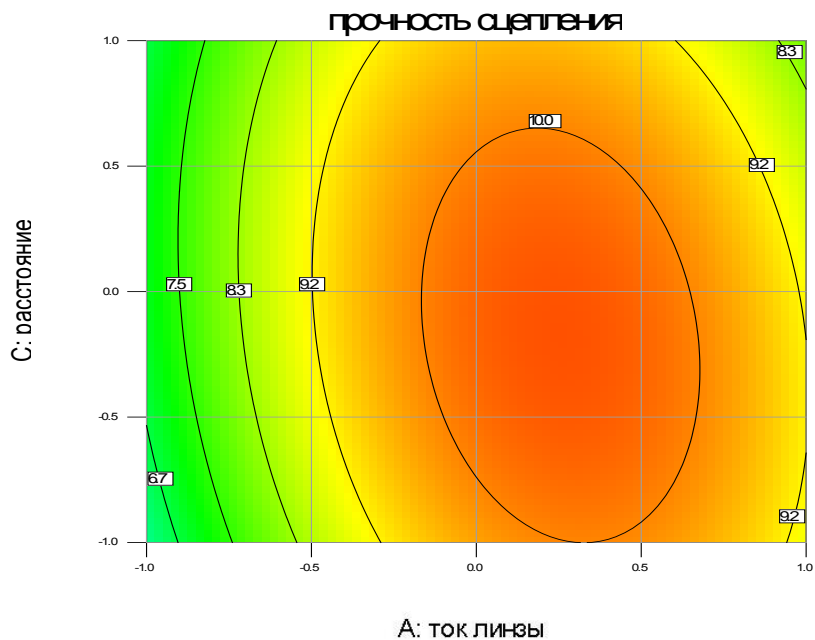


Рис. 5. Изолинии прочности сцепления в зависимости от токов линзы и положения соленоида относительно сопла (при токе дуги 3,5 А)

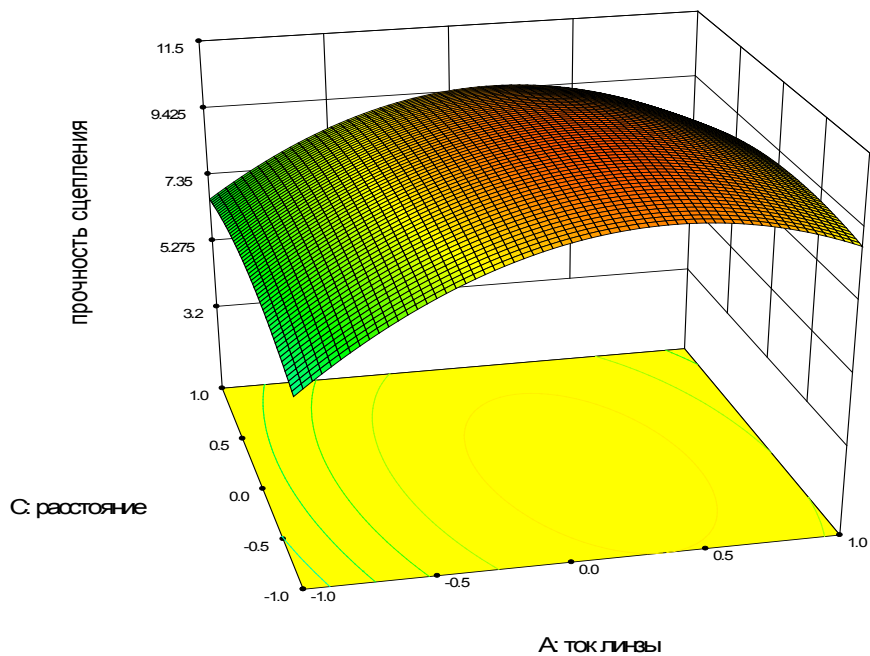


Рис. 6. Поверхность отклика прочности сцепления в зависимости от токов линзы и положения соленоида относительно сопла (при токе дуги 3,5 А)



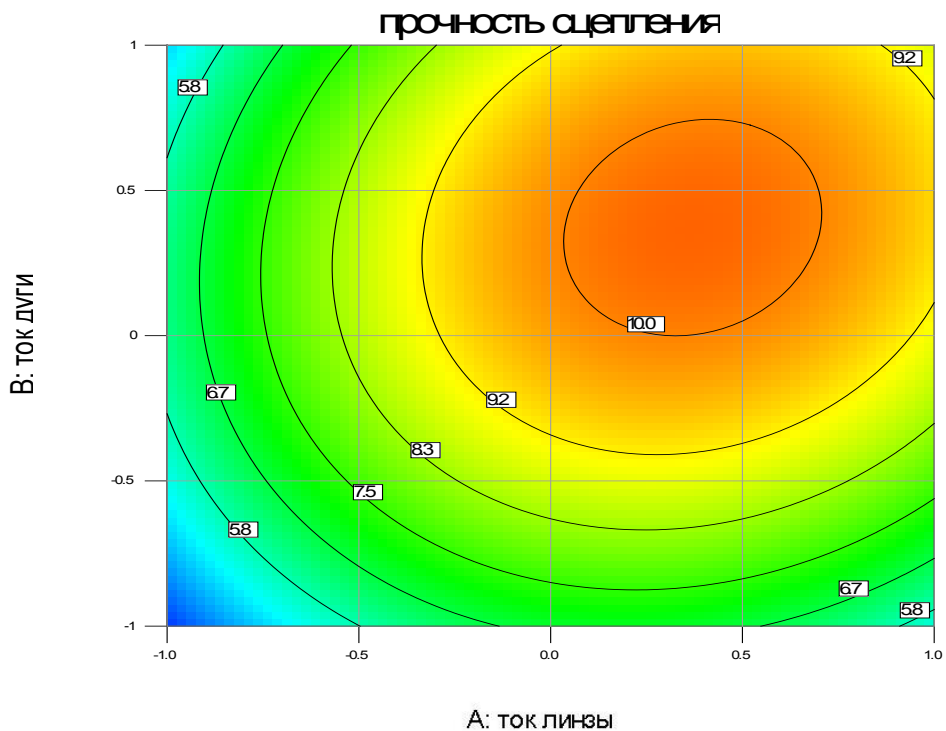


Рис. 7. Изолинии уровней прочности сцепления в зависимости от токов линзы и дуги (при положении соленоида относительно сопла 6 мм)

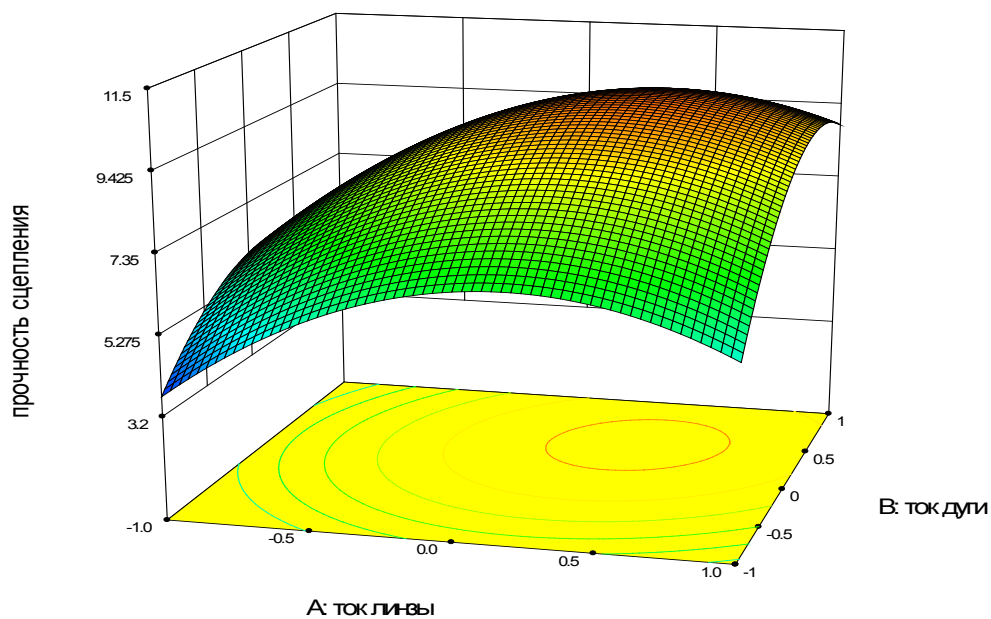


Рис. 8. Поверхность прочности отклика в зависимости от токов линзы и дуги (при положении соленоида относительно сопла 6 мм)

#### 4. Выводы

Анализ полученной модели позволяет сделать вывод, что величина прочности сцепления будет иметь максимальное значение (10,5 МПа) при токе линзы  $X_1 = 0,3$  (4,5 А), токе дуги  $X_2 = 0,3$  (93 А) и положении соленоида относительно сопла  $X_3 = 0,3$  (6,8 мм). Меньше всего на величину адгезионной прочности влияет положение соленоида относительно сопла. Таким образом, установлена функциональная зависимость прочности сцепления плазменно-напыленных покрытий от ряда наиболее значимых технологических факторов. На основании исследования процесса нанесения плазменных покрытий получена математическая модель, позволяющая определить влияние технологических факторов на величину прочности сцепления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Comparison of microstructure and adhesion strength of plasma, flame and high velocity oxy-fuel sprayed coatings from an iron aluminide powder. Surface and Coatings Technology /P.G. Thiem [et al.]. – 2017, V. 324, No 5. – pp. 498–508.
2. Pawlowski, L. The science and engineering of thermal spray coatings / L. Pawlowski. – John Wiley & Sons, 2008. – 626 p.
3. Долгов, Н.А. Сопротивление деформированию и разрушению материалов с функциональными покрытиями / Н.А. Долгов. – Тернополь, Крок, 2010. – 231 с.
4. Atmospheric plasma spraying coatings from alumina–titania feedstock comprising bimodal particle size distributions / M. Vicent [et al.] // Journal of the European Ceramic Society, 2013. V. 33, Issues 15–16, pp. 3313– 3324.
5. Deposition of  $Al_2O_3$ – $TiO_2$  Nanostructured Powders by Atmospheric Plasma Spraying / E. Sánchez [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology, 2008, V. 17, No 329, pp. 9181 – 9185.
6. Microstructure and tribological properties of nanostructured and conventional plasma sprayed alumina–titania coatings / W. Żórawski [et al.] // Surface and Coatings Technology, 2015, V. 268, pp. 190–197.
7. Detonation gun sprayed  $Al_2O_3$ – $13TiO_2$  coatings for biomedical applications, Surface Engineering M. Geetha [et al.]. – 2014, V. 30, – Issue 4, pp. 229–236.
8. Модифицирование плазменно-напыленных покрытий с применением плакированных и нанодисперсных порошков / И.В. Смирнов [и др.]. – Наукові нотатки, 2015, №. 51. – С. 176 – 181.
9. Володарский, Е.Т. Планирование и организация измерительного эксперимента / Е.Т. Володарский, Б.Н. Малиновский, Ю.М. Туз. – К., Вища школа, 1987. – 280 с.
10. Налимов, В.В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов // В.В. Налимов, Н.А. Чернова. – М., Наука, 1965. – 398 с.

#### REFERENCES

1. Thiem P.G., Chornyi A., Smirnov I.V., Krüger M. Comparison of microstructure and adhesion strength of plasma, flame and high velocity oxy-fuel sprayed coatings from an iron aluminide powder. Surface and Coatings Technology, 2017, V. 324, No 5, pp. 498–508.
2. Pawlowski L. The science and engineering of thermal spray coatings. John Wiley & Sons. 2008. – 626 p.
3. Dolgov N.A. Deformation and fracture of materials with functional coatings. Ternopol, Krok, 2010. – 231 p. (in Russian)
4. Vicent M., Bannier E., Moreno R. et al. Atmospheric plasma spraying coatings from alumina–titania feedstock comprising bimodal particle size distributions. Journal of the European Ceramic Society, 2013. V. 33, Issues 15–16, pp. 3313– 3324.
5. Sánchez, E., Bannier, E., Cantavella, V. et al. Deposition of  $Al_2O_3$ – $TiO_2$  Nanostructured Powders by Atmospheric Plasma Spraying. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, V. 17, No 329, pp. 9181 – 9185.
6. Żórawski W., Góral A., Bokuvka O. et al. Microstructure and tribological properties of nanostructured and conventional plasma sprayed alumina–titania coatings. Surface and Coatings Technology, 2015, V. 268, pp. 190–197.
7. Geetha M., Sathish S., Chava K., Joshi S.V., Detonation gun sprayed  $Al_2O_3$ – $13TiO_2$  coatings for biomedical applications, Surface Engineering, 2014, V. 30, – Issue 4, pp. 229–236.
8. Smirnov I.V., Dolgov N.A., Chorniy A.V. et al. Modification of plasma-spayed coating using by application of claded and nanosized powders– Naukovi notatki, 2015, No 51. – pp. 176 – 181. (in Ukrainian)
9. Volodarsky E.T., Malinovsky B.N., Tuz Yu.M. Planirovanie i organizaciya izmeritelnogo eksperimenta [Planning and organization of the measurement experiment] – K., Vyscha shkola, 1987. – 280 p. (in Russian)
10. Nalimov V.V., Chernova N.A. Statisticheskie metody planirovaniya ekstremalnykh expedimentov [Statistical Methods for Planning Extreme Experiments]. – М., Nauka, 1965. – 398 p. (in Russian)

*Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 25.06.18*