

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВ

¹А.С. Калиниченко, ²В.И. Комарова, ¹В.В. Мешкова

¹Белорусский национальный технический университет

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси

г. Минск, Республика Беларусь

В статье рассмотрена структура и элементный состав покрытий, полученных плазменным напылением механической смеси порошков самофлюсующегося сплава ПГ-ХН80СР4 и оксида алюминия. Частицы керамики выступают в качестве упрочняющей фазы. Также изучены фазовые превращения частиц оксидной керамики в составе механической смеси порошков в процессе плазменного напыления. Установлены процентные содержания α и γ -фазы Al_2O_3 в составе нанесенных износостойких покрытий.

Ключевые слова: плазменное напыление, самофлюсующиеся порошки, оксидная керамика, фазовые превращения

INVESTIGATIONS OF OXIDE CERAMICS' PHASE TRANSFORMATIONS DURING PLASMA SPRAYING OF POWDER MECHANICAL MIXTURE

¹A.S. Kalinichenko, ²V.I. Komarova, ¹V.V. Meshkova

¹Belarusian National Technical University

²Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus

Minsk, Republic of Belarus

Paper is devoted to the investigation of structure and elemental composition of coatings formed by plasma deposition of mechanical mixture of Ni – Cr-based self-fluxing and aluminium oxide powders. Ceramic particles serve as reinforcing phase. Phase transformations of oxide ceramics particles within the powders' mixture during plasma spraying have been studied as well. The percentage content of α - and γ -phase of Al_2O_3 in the composition of deposited wear resistant coatings is established.

Keywords: plasma spraying, self-fluxing powders, oxide ceramics, phase transformations

E-mail: vera.miashkova2015@gmail.com

Введение

Разработка технологий восстановления изношенных поверхностей и изготовления новых деталей с улучшенными свойствами являются важными задачами для

современной науки и промышленности. Анализ существующих технологий формирования покрытий на деталях показывает, что для восстановления и упрочнения рабочих поверхностей тянущих стальных роликов, используемых в процессе производства медной проволоки, наиболее приемлемой технологией является плазменное нанесение покрытий, которое характеризуется высокой гибкостью и широкой номенклатурой наносимых составов. Установлено, что высокими свойствами характеризуются покрытия из самофлюсующихся порошков на основе никеля, упрочненные твердыми фазами. Ранее был предложен метод нанесения упрочняющих покрытий на рабочие поверхности роликов, который заключается в формировании на поверхности детали композиционного плазменного покрытия из смеси порошков самофлюсующегося никелевого сплава ПГ-ХН80СР4 (системы Ni – Fe – Cr – Si – В – С) с нейтральной оксидной керамикой Al_2O_3 [1]. Использование Al_2O_3 в смеси порошков обусловлено следующими целями:

- снижение адгезионной составляющей силы трения между роликом и протягиваемой проволокой путем уменьшения схватывания медного провода с никелевой матрицей самофлюсующегося покрытия;

- снижение себестоимости получения износостойкого покрытия за счет уменьшения объемной доли дорогостоящего самофлюсующегося сплава в составе порошковой смеси, а также исключения дорогостоящих порошков для упрочняющей фазы.

Многообразие условий работы пар трения требует индивидуального подхода к выбору технологий как создания износостойких рабочих поверхностей на новых изделиях, так и для восстановления изношенных деталей.

Известно, что оксид алюминия часто находится в виде полиморфных модификаций $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$. В этой связи представляют интерес фазовые превращения оксидной керамики из исходного состояния при плазменном напылении механической смеси порошков.

Материалы, методики, оборудование

В работе исследовались следующие материалы и покрытия:

1. Порошок оксида алюминия Al_2O_3 , для установления соотношения α и γ фаз в исходном состоянии.

2. Образцы с покрытием, полученным напылением порошка из чистого оксида алюминия, для установления процентного соотношения α и γ фаз после прохождения плазменной струи.

3. Покрытие, полученное напылением смеси порошков ПГ-ХН80СР4 с оксидом алюминия (содержание Al_2O_3 15 % по объему) без оплавления, для установления влияния компонентов напыляемой смеси на фазовые превращения оксидной керамики.

4. Покрытие, полученное напылением смеси порошков ПГ-ХН80СР4 с оксидом алюминия (содержание Al_2O_3 15 % и 30 % по объему) с оплавлением покрытия в соответствии с технологией напыления самофлюсующихся покрытий, для установления влияния оплавления на фазовый состав частиц оксидной керамики.

Предварительно стальные образцы подвергались дробеструйной обработке для формирования на поверхностях развитой активированной поверхности. Обработка осуществлялась на дробеструйной установке смесью дроби чугуной колотой (70 % размером 1,0 мм и 30 % размером 1,8 мм) при давлении сжатого воздуха не менее 0,5–0,6 МПа и расходе сжатого воздуха не менее 1,5 м³/мин.

Плазменное напыление износостойкого композиционного покрытия на стальные образцы осуществлялось с помощью установки плазменного напыления УПУ-ЗД с плазмотроном ПП-25. Данный плазмотрон универсален и предназначен для напыления всех групп порошковых материалов. Напыление производилось в режиме наплавки, образ-

цы предварительно грунтовались тонким слоем самофлюсующегося порошка для улучшения сцепления покрытия с основой. Грануляция порошка составила 40–80 мкм.

Режимы напыления:

1. Напряжение дуги – 80 В.
2. Сила тока дуги – 410 А (данные режимы обеспечивают проплавление частиц оксида алюминия в плазменной струе).
3. Дистанция напыления 0,8–0,9 м.
4. Расход плазмообразующего газа (азот) 30–35 л/мин; расход транспортирующего газа (азот) 3–5 л/мин.

Исследование структуры и элементный анализ проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega IILMU с микроанализатором INCA Energy 350, который позволяет выполнять качественный и количественный (по списку элементов) рентгеновские микроанализы с выбором анализируемой области или точки, получать карты распределения элементов по площади и профили вдоль линии. Рентгеноспектральный микроанализ позволяет определить химический состав образца во всем интервале концентраций от 0,1 до 100 %, с точностью ± 2 %.

Исследование фазового состава покрытий проводилось с помощью дифрактометра рентгеновского Дрон-3, в монохромном кобальтовом излучении, диапазон регистрации 12–1200; шаг изменения углового расстояния 0,10; время выдержки 2 с.

Результаты и обсуждение

Общий вид и структура покрытия, полученного плазменным напылением механической смеси порошков самофлюсующегося сплава ПГ-ХН80СР4 с оксидом алюминия, представлены на рис. 1 и 2.

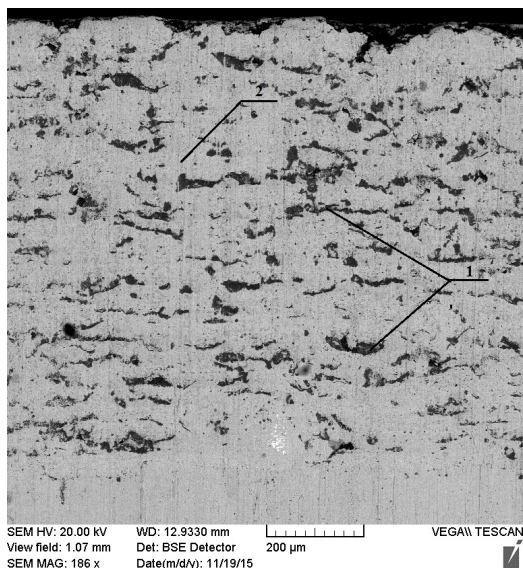


Рис. 1. СЭМ-структура поперечного сечения покрытия после плазменного напыления (содержание Al_2O_3 – 20 %):
1 – частицы Al_2O_3 ; 2 – матрица

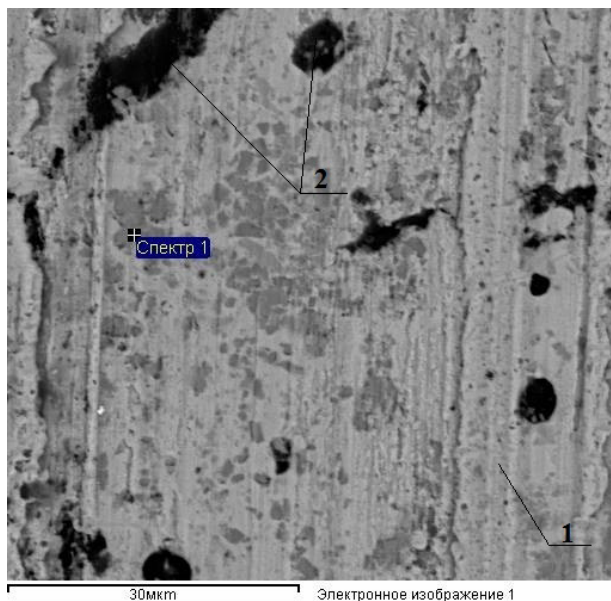


Рис. 2. Микроструктура покрытия после плазменного напыления смеси (содержание Al_2O_3 – 15 %):
1 – частицы Al_2O_3 ; 2 – никелевая эвтектика

Исследования структуры полученных покрытий методом СЭМ показали, что частицы Al_2O_3 равномерно распределены в толще покрытия, сегрегация исходных по-

рошков не оказывает значительного влияния на распределение частиц оксидной керамики в объеме напыленного покрытия (рис. 1).

Элементный анализ структурных составляющих плазменных покрытий показал, что все покрытия имеют сходную структуру: темные участки – частицы Al_2O_3 , светло-серые – никелевая эвтектика $\gamma\text{-Ni} + \text{Ni}_3\text{B}$; темно-серые участки – соединения хрома (рис. 2, 3).

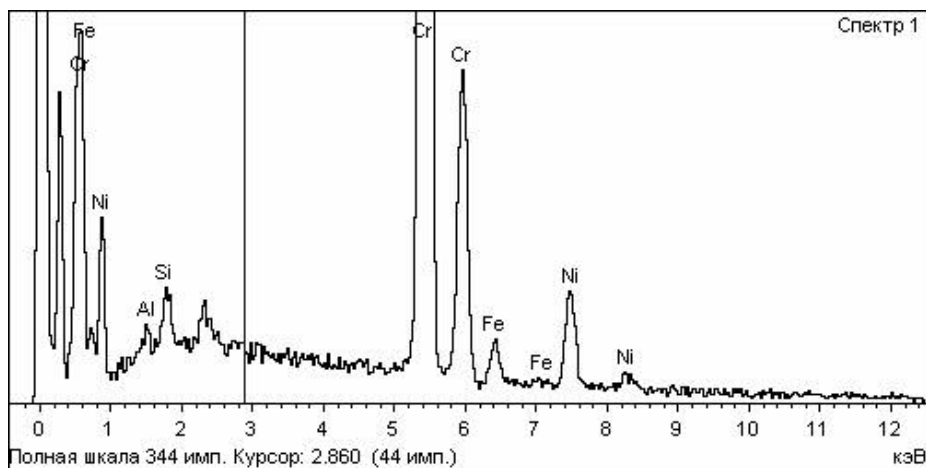


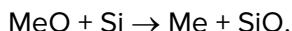
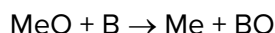
Рис. 3. Спектрограмма покрытия, содержащего 15 % Al_2O_3 в точке 1

Анализ вышеприведенных структур показал, что все покрытия, независимо от концентрации Al_2O_3 , имеют сходный состав: основа – никелевая эвтектика ($\gamma\text{-Ni} + \text{Ni}_3\text{B}$), в которой распределены мелкие частицы соединений хрома и достаточно крупные частицы Al_2O_3 , чаще всего имеющие чешуйчатую форму (следствие достаточного проплавления частиц в плазменной струе). Иногда встречаются непроплавленные частицы Al_2O_3 , имеющие сферическую форму. Оксид алюминия распределен в покрытии равномерно, сегрегации структурных составляющих покрытия и химического взаимодействия оксида алюминия с составляющими самофлюсующегося сплава не наблюдается. Для покрытий, содержащих 25–30 % оксидной керамики, характерно образование конгломератов из порошков оксидов, а также наличие пор и микротрещин по сечению, что приводит к снижению твердости покрытия.

Представляют интерес фазовые превращения частиц оксидной керамики в процессе плазменного напыления. Для оценки их состояния на всех этапах технологического процесса изучены: фазовый состав исходного порошка оксидной керамики до напыления; сформированное покрытие из чистого оксида алюминия; покрытие из смеси порошков (содержание Al_2O_3 – 15 %) без оплавления; покрытия из смеси порошков (содержание Al_2O_3 – 15 и 30 %) с оплавлением.

Результаты исследования фазовых превращений частиц оксидной керамики в составе порошковой смеси в процессе плазменного напыления представлены в табл. 1. Установлено, что оплавление покрытия оказывает влияние на фазовые превращения оксидной керамики в составе порошковой смеси для напыления.

Покрытия из самофлюсующихся сплавов после напыления подлежат оплавлению при температуре, близкой к температуре плавления. При этом происходит раскисление поверхностных оксидных пленок расплавленным боросиликатом, уплотнение покрытия, исчезновение границ раздела между частицами, уменьшение количества пор, улучшение сцепления покрытия с основой. Эти свойства обеспечиваются наличием в составе флюсующих элементов бора и кремния, которые раскисляют оксидные пленки и выводят кислород на поверхность в виде боросиликатного шлака на реакции замещения типа:



Раскисленный сплав хорошо смачивает поверхность основы, образуя прочное соединение покрытия с основой [2].

Табл. 1

Фазовые превращения оксидной керамики при напылении

Содержание Al_2O_3 в покрытии	α - Al_2O_3 , %	γ - Al_2O_3 , %	Примечание
Исходный порошок Al_2O_3	55	45	–
Покрытие из Al_2O_3 после напыления	62	38	–
Смесь с 15 % Al_2O_3 , покрытие без оплавления	99,8	0,2	отслоилось
Смесь с 15 % Al_2O_3 , покрытие с оплавлением	2,2	97,8	–
Смесь с 30 % Al_2O_3 , покрытие с оплавлением	12,4	87,6	–

Анализ показал, что оксид алюминия в процессе напыления изменяет фазовый состав как в чистом виде, так и в составе порошковой смеси с самофлюсующимся сплавом. Исходный порошок оксида алюминия содержит 55 % α - Al_2O_3 и 45 % γ - Al_2O_3 . Под действием плазменной струи часть γ -фазы переходит в α -фазу, с увеличением содержания последней до 62 % при напылении порошкового Al_2O_3 .

При напылении же смеси порошков, под действием плазменной струи происходит формирование высокотемпературной α -фазы в количестве 99,8 % с незначительными следами γ -фазы. Однако, при отсутствии оплавления покрытие отслаивается от основы вследствие низкой адгезии, обусловленной высокой силой поверхностного натяжения расплава и высокими внутренними напряжениями при его кристаллизации.

При оплавлении покрытий, согласно технологическим рекомендациям по нанесению покрытий из самофлюсующихся порошков, происходит фазовый переход с уменьшением содержания α -фазы Al_2O_3 до 2,2–12,4 % и увеличением γ -фазы до 87,8–87,6 % в зависимости от исходного содержания оксида. Процент α -фазы Al_2O_3 , пропорционально выше в смесях, содержащих большую объёмную долю оксида в составе исходных порошков. Можно утверждать, что частицы Al_2O_3 в покрытиях из порошковых смесей после напыления с оплавлением находятся преимущественно в форме низкотемпературной фазы γ - Al_2O_3 . Если сравнить содержание γ - Al_2O_3 в покрытиях из чистого оксида и покрытиях из порошковой смеси, видно, что ее содержание в составе смеси выше. Это объясняется тем, что экзотермическая реакция, протекающая при оплавлении покрытий, увеличивает температуру компонентов расплава и способствует более полному α - γ превращению.

Полученные результаты согласуются с данными классической литературы в области плазменного напыления, в частности [3]. Данные о фазовом составе покрытий из чистого оксида алюминия после плазменного напыления представлены в табл. 2.

**Результаты рентгеноструктурного анализа
напыленных оксидом алюминия покрытий**

Напыляемые материалы с кристаллическим строением до напыления $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Источник нагрева	Объемная доля структурных фаз в покрытии, %	
		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Порошок «Met-co» №101	Плазма (Ar + 15 % H)	95	5

Выводы

1. В ходе исследований установлено, что структура композиционных покрытий, полученных плазменным напылением порошковых смесей состоит из никелевой эвтектики, содержащей мелкие частицы соединений хрома и сравнительно крупные Al_2O_3 .

2. Частицы Al_2O_3 равномерно распределены в объеме покрытия, сегрегация компонентов порошковой смеси не оказывает значительного влияния на итоговое распределение керамической фазы.

3. Изучены фазовые превращения оксидной керамики при плазменном напылении механической смеси порошков. Показано, что под действием плазменной струи и оплавления происходит двойной $\alpha \rightarrow \gamma$ переход частиц Al_2O_3 с уменьшением содержания α -фазы в 4–25 раз с зависимости от исходного содержания оксида в составе смеси для напыления по сравнению с исходным состоянием.

Полученные результаты согласуются с данными классической литературы и позволяют оценить закономерности изменения фазового состояния оксида в составе порошковой смеси для напыления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калиниченко, А.С. Структурно-фазовый анализ композиционных покрытий из самофлюсующихся никельхромовых порошков, упрочненных оксидом алюминия / А.С. Калиниченко, В.В. Мешкова // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов. В 3 кн. Кн. 1. Материаловедение. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2016. – с.90–93.
2. Кардаполова, М.А. Улучшение качества газотермических покрытий дополнительным легированием и лазерной обработкой: дис. ... канд. техн. наук: 05.03.07/ Маргарита Анатольевна Кардаполова. – Минск, 1988 г. – 231 с.
3. Хасуи, А. Наплавка и напыление / А. Хасуи, О. Моригаки; пер. с яп. В.Н. Попова; Под. ред. В.С. Степина, Н.Г. Шестеркина. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.

REFERENCES

1. Kalinichenko A.S., Meshkova V.V. Strukturno-fasovii analiz kompozitsionnykh pokrytii is samoflusuuyshchisia nikelchromovykh poroshkov, uprochnennykh oksidom alyminiya [Structural-phase analysis of composite coatings formed from self-fluxing nickel-chromium powders reinforced with aluminum oxide] Sovremennyye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: XI Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya (Minsk, September 18–20, 2016), Minsk: PHTI NAS of Belarus, 2016; iss. 1 (3), pp. 90–93. (in Russian).
2. Kardapolopva M.A. Uluchshenie kachestva gasotermicheskikh pokrytyi dopolnitelnym legirovaniem i lasernoy obrabotkoy [Quality improving of gas-thermal coatings with additional alloying and laser treatment]: dis. ... kand. techn. nauk: 05.03.07/ Kardapolopva Margarita Anatolievna, Minsk: Belarus, 1988, p. 231. (in Russian).
3. Khasui A., Morigaki O. Naplavka i napylenie [Surfacing and spraying] / Per. s yap. V.N. Popova; Pod red. V.S. Stepina, N.G. Shesterkina. M.: Mashinostroenie, 1985, p. 240. (in Russian).

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 28.04.18