

В. В. Клубович<sup>1</sup>, М. Н. Сарасеко<sup>1</sup>, В. В. Рубаник<sup>1</sup>, В. В. Рубаник, мл.<sup>1</sup>, Т. В. Гамзелева<sup>2</sup>, В. Ю. Лобанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск

<sup>2</sup>Институт порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси, Минск

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКИ И ПОКРЫТИЯ НА ИХ ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

Приведены результаты исследования морфологии поверхности композиционных порошков TiNi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co, WC-Ni, WC-Cu, WC-Co. Показана возможность получения на их основе методом газодинамического напыления покрытий с заданными функциональными свойствами, исследована структура сформированных покрытий.

**Введение.** Процесс газодинамического напыления (далее — ГДН) покрытий заключается в нанесении на подложку порошка сверхзвуковой струёй сжатого газа. Причём чем менее пластичны частицы порошка, тем выше должна быть скорость истечения струи газа. Это связано с тем, что при ГДН покрытие формируется в результате интенсивной пластической деформации частиц при высокоскоростном соударении их с подложкой, т. е. только пластичные материалы, такие как Al, Zn, могут образовывать плотные, с хорошей адгезией к подложке, покрытия [1], [2]. Вместе с тем представляет практический интерес получение износ- и коррозионностойких интерметаллидных соединений, например TiNi, из порошковых смесей Ti и Ni, для которых энергии, выделяющейся при пластической деформации частиц, недостаточно для образования интерметаллидного соединения, и требуется последующая термообработка [3], [4], [5], позволяющая восстановить хотя бы в локальных объёмах эффект памяти формы. Перспективным также являются покрытия на основе оксидной и карбидной керамик.

Получение покрытий из смеси порошков Ti и Ni неэффективно в силу различия их свойств, которые обуславливаются разными условиями осаждения при ГДН. Возможно получение покрытий путём напыления TiNi-порошка. Однако получение TiNi-порошка является трудоёмкой и сложной технологической задачей. Поэтому вполне оправдано вместо TiNi-порошка использовать порошок титана,

плакированный никелем, что за счёт выбора гранулометрических размеров порошка и толщины покрытия обеспечивает необходимое сочетание элементов и одинаковые условия осаждения на подложку.

В данной работе приведены результаты получения композиционных порошков TiNi и керамических порошков, плакированных металлами, с использованием метода химического осаждения, формирования на их основе методом ГДН покрытий с необходимыми функциональными свойствами.

**Методология и методы исследования.** Сущность разработанной технологии плакирования заключается в нанесении тонкой металлической плёнки на частицы исходного порошка химическим методом, что приводит к максимальной гомогенности смеси исходных компонентов и позволяет достичь равномерного распределения металла по всему объёму композита. Последний фактор предопределяет структуру и параметры изделий из полученных композитов. По разработанным технологическим режимам получены композиционные порошки систем TiNi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co, WC-Ni, WC-Cu, WC-Co, а также перечисленные системы с подслоем меди, плакированные химическим способом.

Исследование морфологии поверхности и микрорентгеноспектральный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Miра фирмы Tescan (Чехия) с микрорентгеноспектральным

анализатором INCA Energy 350 фирмы Oxford Instruments Analytical (Великобритания). Исследование гранулометрического состава проводили с помощью программного комплекса обработки и анализа изображений ImageSP производства УП «СИСПРОГ» на анализаторе изображения Мини Маджискан. Исследование элементного состава порошка проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 фирмы Oxford Instruments Analytical (Великобритания).

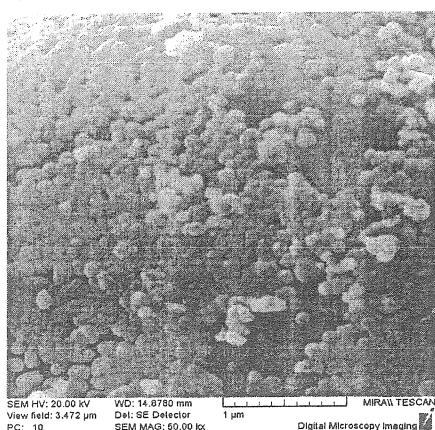
**Организация исследования.** Из композиционных порошков методом ГДН на установке ДИМЕД-404 формировали покрытия на стальную подложку. Измерения микротвёрдости покрытий проводили на приборе Micromet-I с использованием индентора Кнупа по ГОСТ 9450-76 [6]. Величина нагрузки составляла 2 г.

Для определения коэффициента трения использовался шарик (индентор, контртело) диаметром 3 мм из стали ШХ15. В начале каждого испытания шарик выставлялся неповреждённой стороной, что дало возможность обеспечить равные условия испытаний (равную площадь контакта) для различных образцов. Нагрузка на индентор составляла 20 г. Индентор

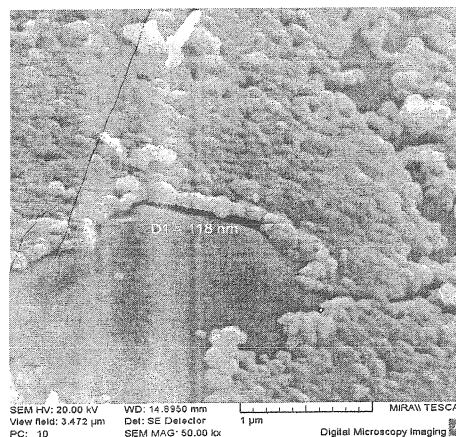
в виде шарика совершал возвратно-поступательное движение по поверхности образца при отсутствии смазки. Длина единичного прохода по поверхности образца составляла 10 мм. Измеряемое значение коэффициента трения в данном случае не является абсолютной величиной и используется только для оценки износостойчивости покрытий.

**Результаты исследования и их обсуждение.** В качестве исходного материала использовали порошок титана с размером частиц 30...40 мкм. Плакирование проводили методом химического осаждения из раствора хлористого никеля с предварительной обработкой поверхности титанового порошка, включающей обезжиривание и нанесение гидридной плёнки.

В процессе плакирования на поверхности частицы титана образуется тонкая никелевая плёнка, при этом размер частиц осаждённого никеля составляет 100...200 нм (рисунок 1). Каждая частица порошка титана покрыта тонким слоем никеля толщиной 400...800 нм (рисунок 2). Чтобы добиться более толстого никелевого слоя, необходимо, по-видимому, увеличивать длительность реакции плакирования



а)



б)

Рисунок 1 — Морфология поверхности частицы титана, плакированной никелем, при различном увеличении

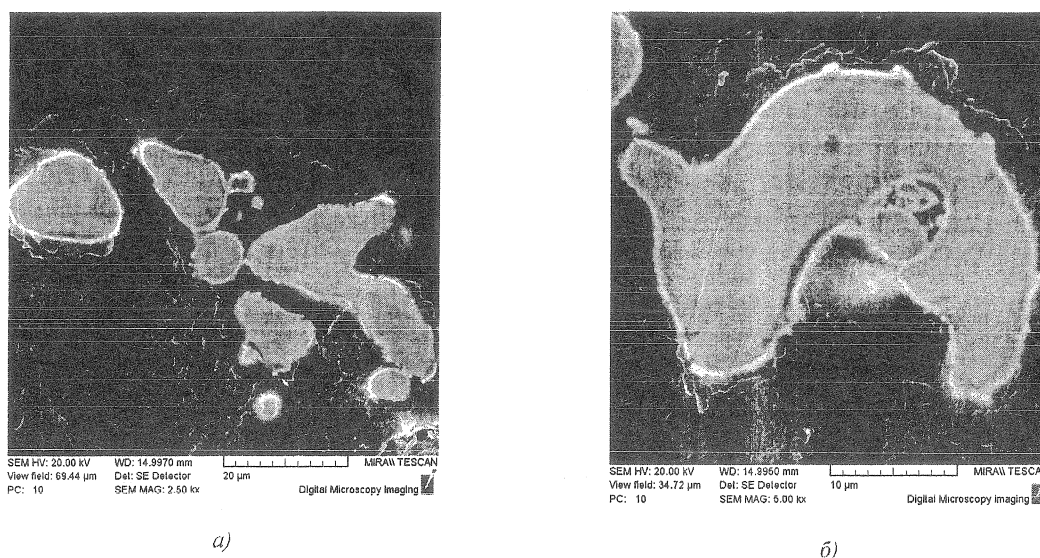


Рисунок 2 — Морфология сечения композиционной порошковой структуры TiNi после плакирования при различном увеличении

и интенсификацию процесса осаждения никеля за счёт механоактивации или ультразвукового воздействия.

Из концентрационного распределения титана и никеля в порошке видно, что количество никеля в полученном композиционном порошке составляет около 20% (рисунок 3). Проведённый микрорентгено-

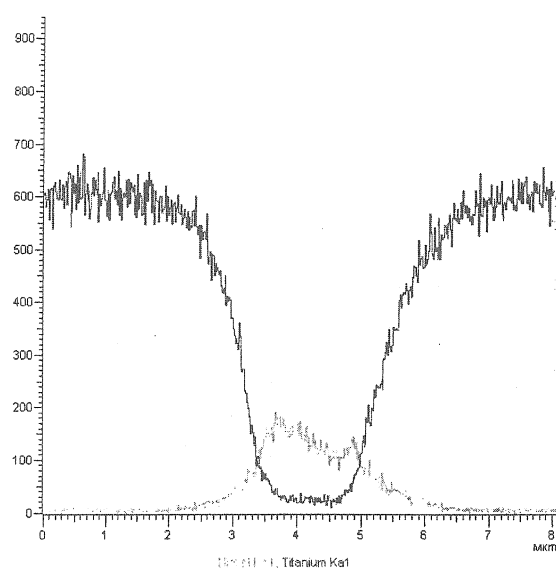


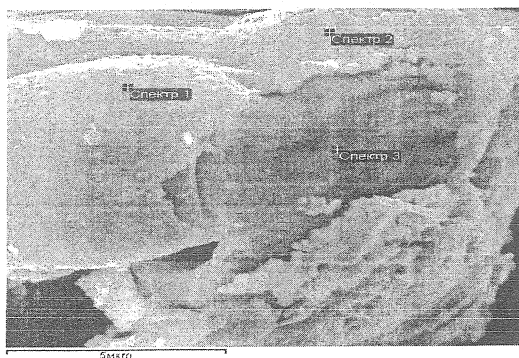
Рисунок 3 — Концентрационные кривые распределения элементов в композите TiNi

спектральный анализ подтверждает образование двухслойного композиционного порошка TiNi (рисунок 4).

Исследование микроструктуры полученного методом ГДН покрытия из порошка титана, плакированного никелем, показало, что наблюдается равномерное распределение никеля по объёму покрытия (рисунок 5).

Таким образом, плакирование химическим осаждением позволяет получать двухслойный порошковый материал «титан-никель» с толщиной плакированного слоя 0,4...0,8 мкм для последующего формирования покрытий методом ГДН.

Анализ морфологии поверхности и микрорентгеноспектральные исследования керамических порошков на основе оксидной ( $Al_2O_3$ ) и карбидной (WC) керамики показали, что процесс плакирования зависит как от исходных порошков, так и от осаждаемых металлов и режимов их осаждения. При этом частицы меди в первую очередь осаждаются на геометрических дефектах керамических частиц — в поверхностных углублениях (впадинах). Для частиц меди характерна агрегация в крупные образования на ак-



В процентах

Спектр	P	Ti	Ni
Спектр 1	17,69	55,67	26,64
Спектр 2	4,93	69,14	25,92
Спектр 3	0,00	99,32	0,42

а)

б)

а — электронное изображение; б — элементный состав

Рисунок 4 — Результаты микрорентгенспектрального анализа композиционного порошка TiNi

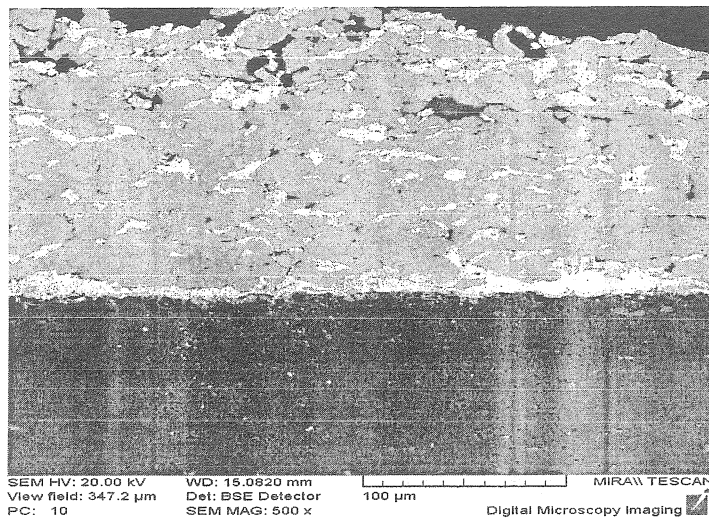


Рисунок 5 — Микроструктура композиционного покрытия TiNi

тивных центрах порошка. Причём порошки, полученные при различных режимах осаждения, незначительно отличаются друг от друга. Большинство частиц имеют размер 20...40 мкм. Покрытие медью равномерное, частицы композиционного порошка представляют собой конгломераты-сростки с неровными гранями, имеющими рыхлую поверхность (рисунок 6, а).

При меднении порошка оксида алюминия в течение 60 мин получено сплошное металлическое покрытие (см. рисунок 6, б). Реакция плакирования медью протекает

активно при комнатной температуре. Размер частиц осаждённой меди составляет 100...200 нм, толщина медного слоя — 2...6 мкм [7].

При плакировании медью порошка на основе карбида кремния и вольфрама (рисунок 7) на начальной стадии реакции происходит осаждение меди на отдельных участках (см. рисунок 7, а).

При плакировании в течение 60 мин удаётся получить сплошной слой металла на поверхности частиц порошка SiC (см. рисунок 7, б).

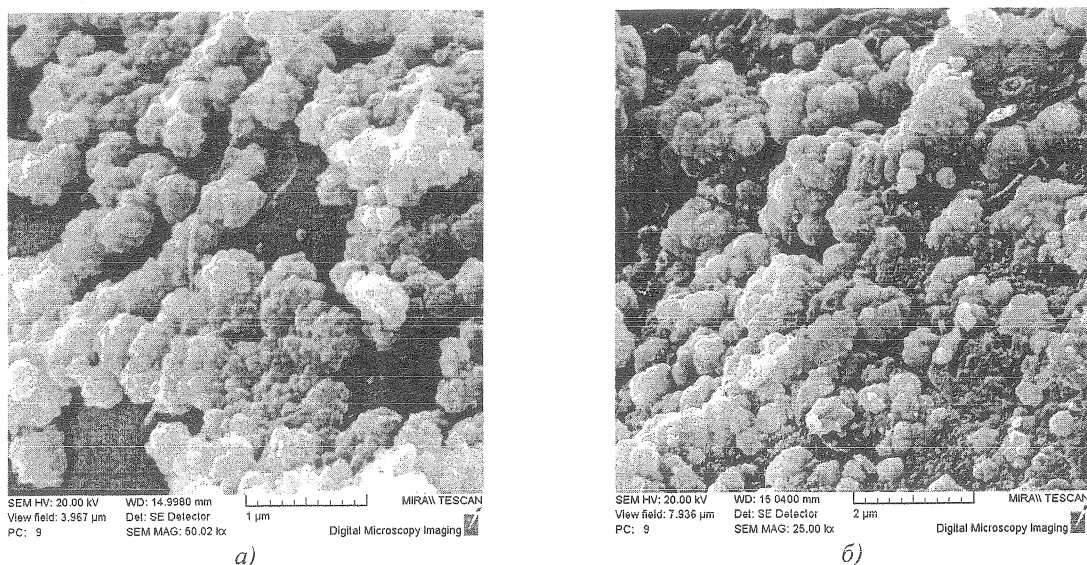


Рисунок 6 — Морфология поверхности порошка оксида алюминия, плакированного медью в течение 30 (а) и 60 (б) мин

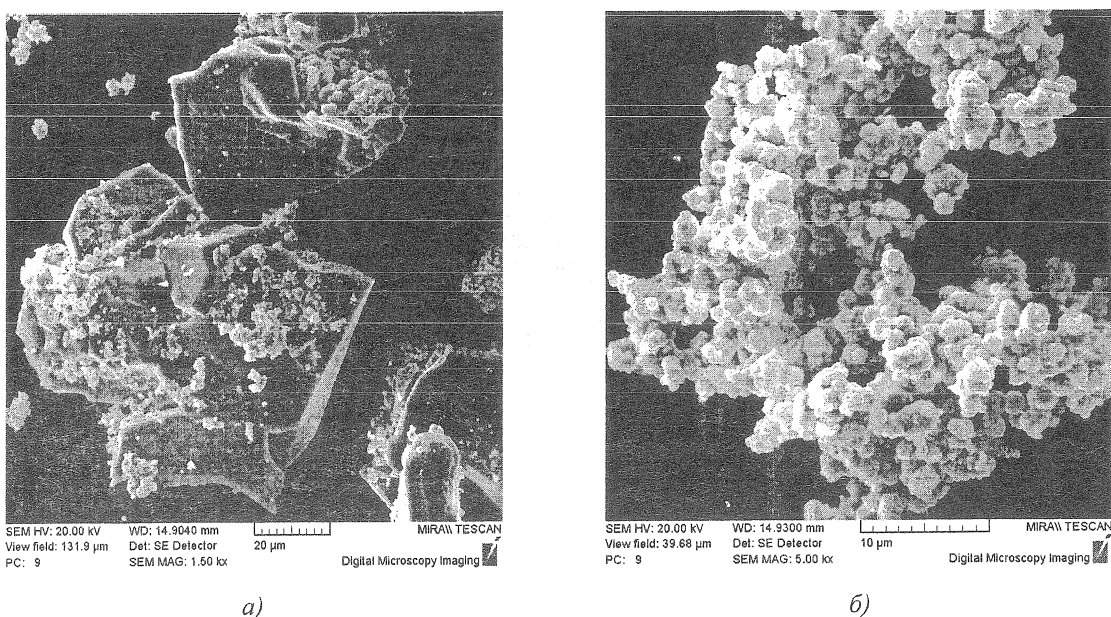
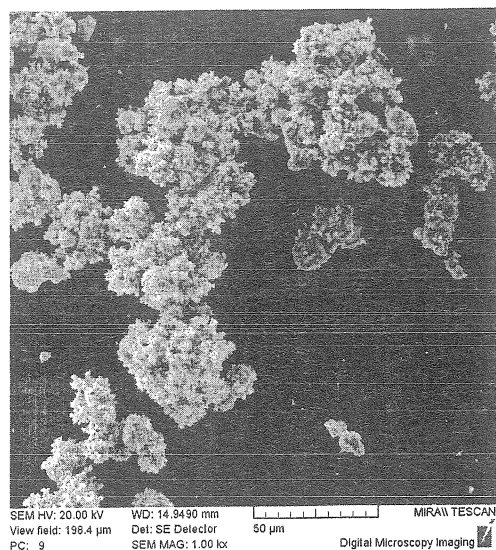


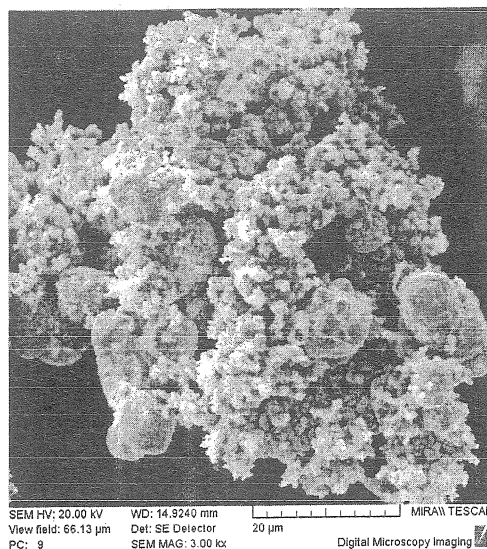
Рисунок 7 — Морфология поверхности порошка карбида кремния, плакированного медью в течение 15 (а) и 60 (б) мин

Анализ структур WC-Cu показал, что частицы порошка WC обладают довольно развитой поверхностью (рисунок 8). При этом кристаллы имеют неправильную форму и преимущественно находятся в группах, состоящих из нескольких частиц. Размер большинства частиц не превышает 10 мкм. Из них более 70% частиц имеют размер менее 5 мкм.

Необходимо отметить, что при увеличении продолжительности реакции плакирования происходит сращивание отдельных осаждённых частиц меди с образованием глобулярных структур в виде отростков (конгломератов) (см. рисунок 8, а). Образование и рост этих структур приводит к объединению большинства плакированных



a)

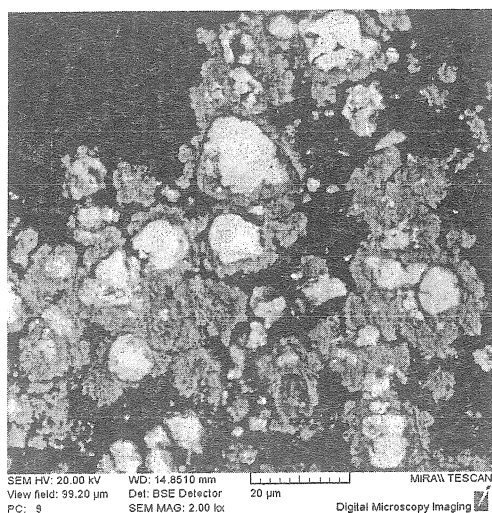


б)

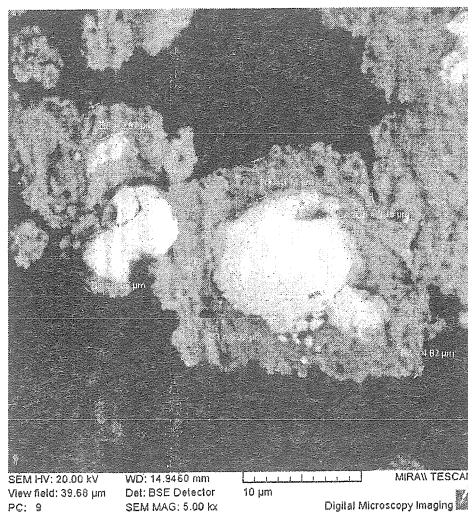
Рисунок 8 — Морфология поверхности порошка карбида вольфрама, плакированного медью в течение 60 мин, при различном увеличении

частиц в группы, размер которых превышает 50 мкм, а отдельные цепочки из плакированных частиц имеют линейные размеры свыше 150 мкм [8]. Можно предположить, что этот процесс обусловлен недостаточным перемешиванием частиц в процессе плакирования.

При исследовании поперечных шлифов композиционного порошка WC-Cu хорошо видно, что в данном случае формируется плотное однородное и достаточно толстое покрытие медью, но при этом толщина плакированного слоя неравномерна (рисунок 9, а) и варьируется в диапазоне 1,5...6 мкм (см. рисунок 9, б).



a)



б)

Рисунок 9 — Морфология медного покрытия на поверхности частиц порошка карбида вольфрама в поперечном шлифе (а) с анализом толщины плакированного слоя (б)

Аналогичные результаты получены для никеля и кобальта. Установлено, что плакирование керамических порошков медью протекает активно с формированием плакированного слоя толщиной до 6 мкм. Однако для формирования на поверхности керамических частиц плакированного слоя достаточной толщины (более 5 мкм) из никеля и кобальта необходимо на исходные порошки наносить тонкий подслои меди. Осаждение сформированных композиционных порошков на стальную подложку методом ГДН осуществляли при температуре 300°C.

Зависимость коэффициента трения от длины пути прохода сферического индентора по поверхности композиционных покрытий на основе порошков «керамика-металл» имеет приблизительно одинаковую зависимость для всех полученных структур (рисунок 10). На начальном участке длиной около 3 м наблюдается незначительный рост коэффициента трения с 0,42 до 0,45, а затем происходит практически линейное возрастание значения до 0,75 и стабилизация только в самом конце испытания.

Наличие прямой площадки в начале испытаний объясняется существованием

слоёв переноса, образующихся в результате триботехнических реакций между покрытием и контртелом. Непрерывное возрастание коэффициента трения объясняется непрерывным стачиванием и увеличением рельефа поверхности контртела. В результате проведённых исследований установлено, что для всех испытываемых образцов на основе  $Al_2O_3$ -Ni,  $Al_2O_3$ -Cu,  $Al_2O_3$ -Co в паре «сталь-покрытие» не обнаружено износа покрытия. В процессе испытаний на трение происходит износ контртела.

Микрофотография сформированного покрытия из композиционного порошка в поперечном шлифе при различном увеличении (рисунок 11) демонстрирует распределение основных элементов в покрытии и подтверждает наличие в нём частиц как Ni, так и  $Al_2O_3$ .

Плакированные никелем частицы при ГДН внедрились в стальную подложку на глубину 5...10 мкм, образуя сплошной с подложкой адгезионный слой (рисунок 12, а). Покрытие имеет зернистую структуру (см. рисунок 12, б) и, как показывает микрорентгеноспектральный анализ, состоит из частиц карбида вольфрама, соединённых между собой никелем. Толщина покрытия — 10 мкм.

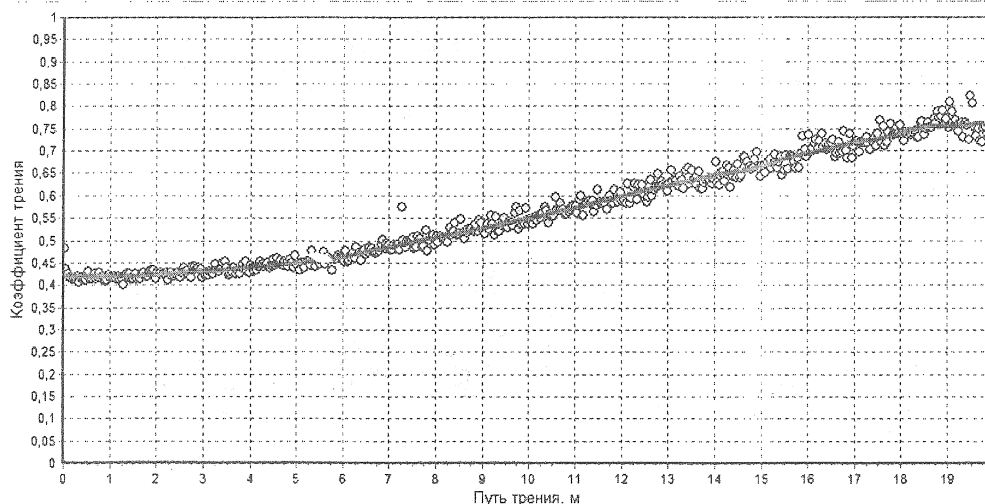


Рисунок 10 — Зависимость коэффициента трения от длины пути для покрытия на основе  $Al_2O_3$ -Ni

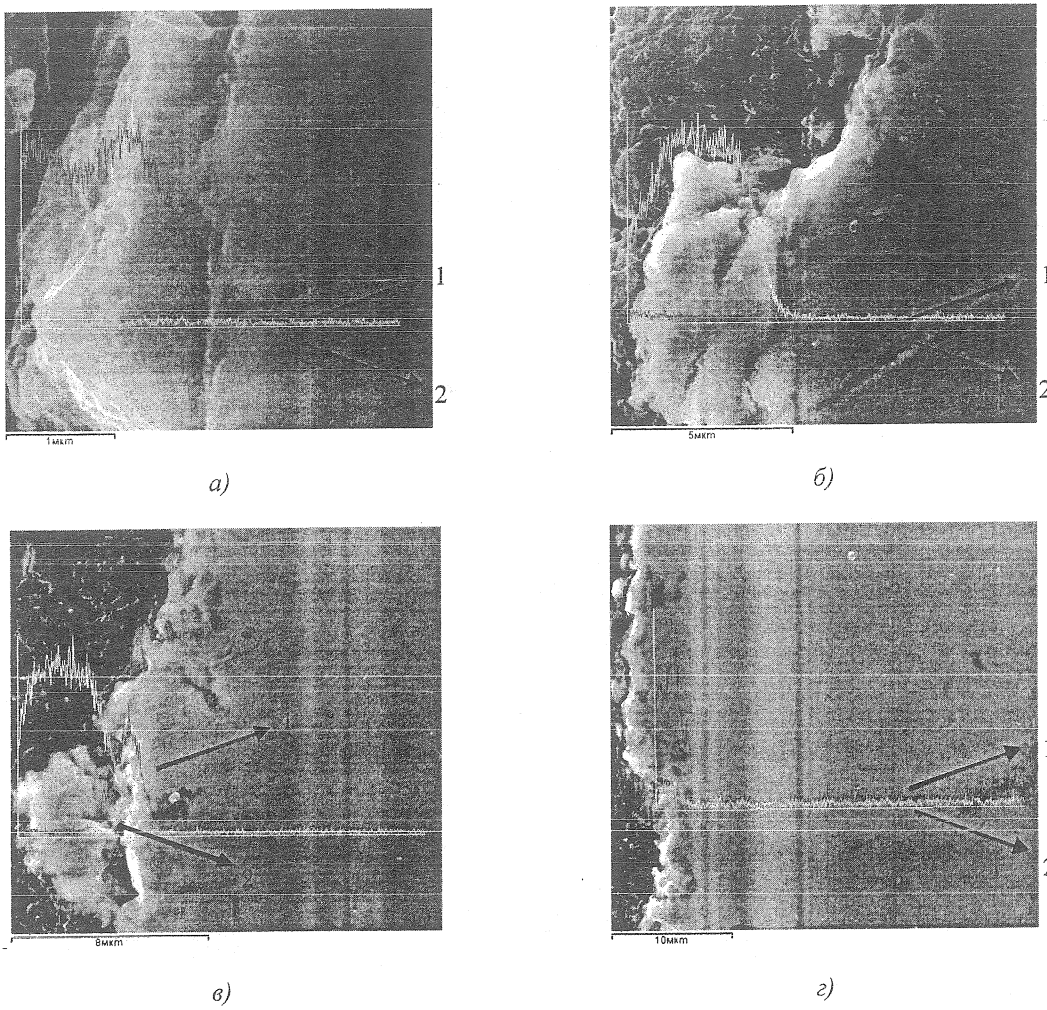


Рисунок 11 — Морфология поверхности и распределения алюминия (1) и никеля (2) в композиционном покрытии на основе  $Al_2O_3-Ni$ , полученного ГДН на поперечном шлифе

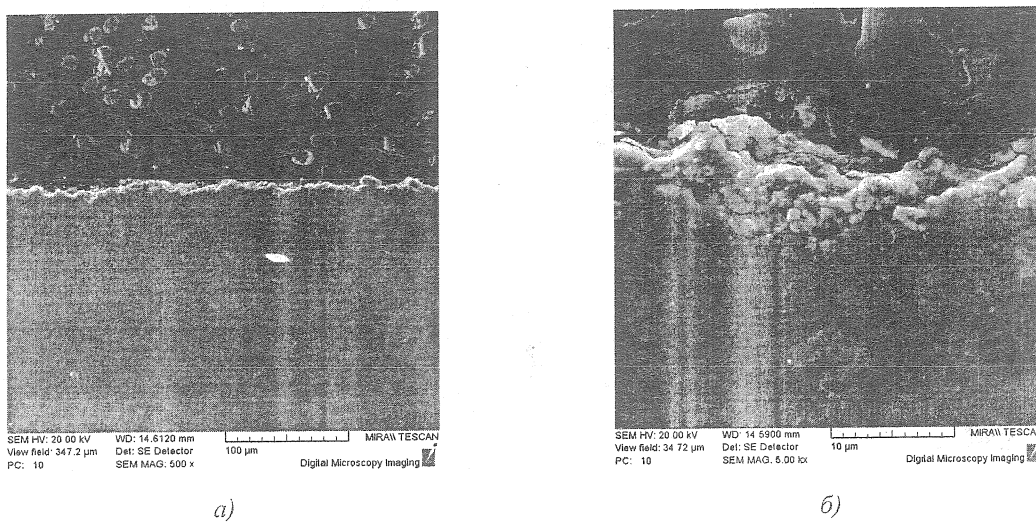


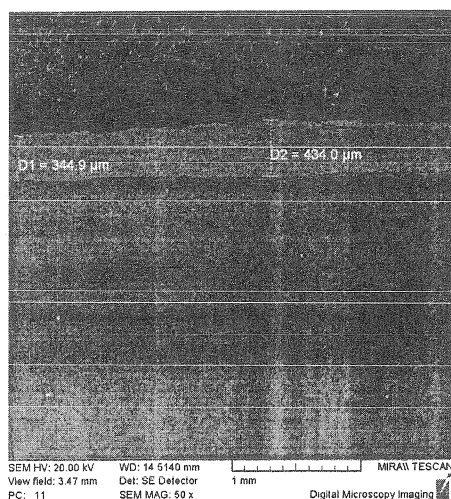
Рисунок 12 — Микроструктура поперечного шлифа композиционного ГДН покрытия на основе WC-Ni



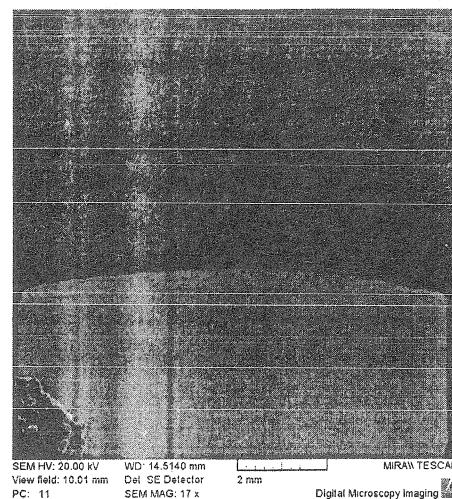
На основе разработанных композиционных порошков WC-Cu получено довольно толстое однородное покрытие (максимальная толщина достигает 430 мкм), которое представляет собой частицы WC, равномерно распределённые в матрице из меди (рисунок 13).

**Заключение.** Получены композиционные порошки «металл-металл», «диэлектрик-металл», на основе которых методом

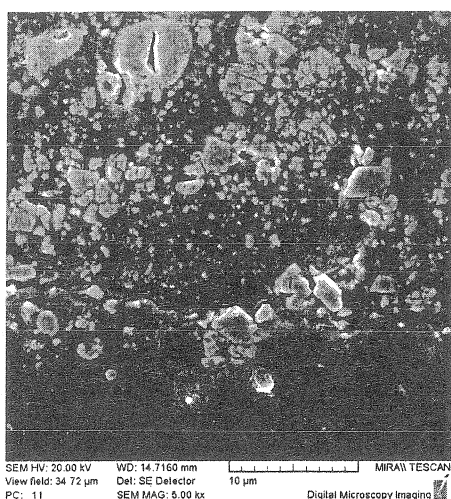
газодинамического напыления сформированы износостойкие покрытия на стальную подложку. Результаты исследований показали возможность получения из композиционных порошков «металл-металл», «диэлектрик-металл» качественных износостойких покрытий, которые могут использоваться как при ремонте, так и при создании деталей и инструментов для увеличения срока эксплуатации изделий без термического влияния на заготовку.



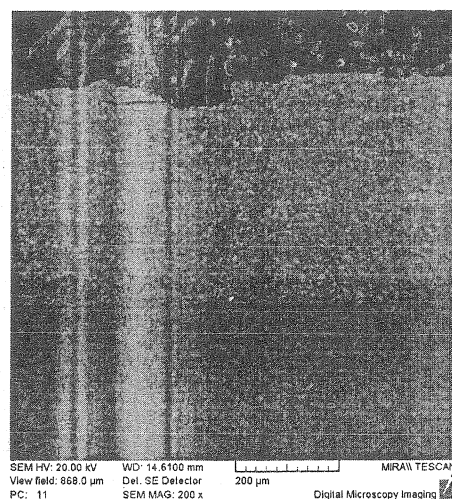
a)



б)



в)



г)

Рисунок 13 — Микроструктура поперечного шлифа композиционного ГДН покрытия на основе WC-Cu при различном увеличении

## Список цитируемых источников

1. Cold Spray Technology / A. Papyrin [et al.] // Elsevier Science. — Amsterdam : [s. n.], 2007. — P. 336.
2. Maev, R. Introduction to Low Pressure Gas Dynamic Spray / R. Maev, V. Leshchynsky // Physics & Technology. — Weinheim : Wiley-VCH, 2008. — P. 234.
3. Oxidation behavior of TiAl<sub>3</sub>/Al composite coating on orthorhombic-Ti<sub>2</sub>AlNb based alloy at different temperatures / L. Y. Kong [et al.] // Journal Thermal Spray Technology. Issue 3 (19). — 2010. — P. 650—656.
4. Alloying of cold-sprayed Al-Ni composite coatings by post-annealing / H. Y. Lee [et al.] // Applied Surface Science. Issue 7 (253). — 2007. — P. 3 496—3 502.
5. Получение покрытий методом холодного напыления с последующей лазерной обработкой / А. В. Маранц [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка : материалы 10-й Междунар. науч.-техн. конф., 12—14 сент. 2012 г., Минск. — Минск : [б. и.], 2012. — С. 276—278.

6. Изменение микротвёрдости вдавливанием алмазным наконечником : ГОСТ 9450-76. — Введ. 01.01.1977. — Минск : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1977.

7. Сарасеко, М. Н. Структура композиционных порошков на основе оксидной и карбидной керамики, плакированной медью / М. Н. Сарасеко, Н. Ф. Шибкова // Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности : сб. тр. : в 3 т. : 11-я Междунар. науч.-практ. конф., 27—29 апр. 2011 г., Санкт-Петербург, Россия / под ред. А. П. Кудинова. — СПб. : [б. и.], 2011. — Т. 1. — С. 227—229.

8. Сарасеко, М. Н. Морфология и структура композиционных порошков на основе карбидной керамики, плакированных медью / М. Н. Сарасеко, Н. Ф. Шибкова, Н. А. Алексеенко // Перспективные материалы и технологии : сб. ст. : Междунар. симп., 24—26 мая 2011 г., Витебск. — Витебск : [б. и.], 2011. — С. 137—139.

Материал поступил в редакцию 21.01.2013 г.

The paper presents results of surface morphology investigation of composite TiNi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co, WC-Ni, WC-Cu, WC-Co powders. The possibility of obtaining composite powder coatings with desired functional properties by gas-dynamic spraying method is described. The structure of the coatings is investigated.