

ISSN 1561-8323 (print)

УДК 621.691

Поступило в редакцию 30.01.2017

Received 30.01.2017

Н. А. Руденская*Институт повышения квалификации Белорусского национального технического университета,
Минск, Республика Беларусь***ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЛАЗМЕННОГО ПЛАКИРОВАНИЯ
ТУГОПЛАВКИХ ПОРОШКОВ***(Представлено членом-корреспондентом Ф. И. Пантелеенко)*

В данном сообщении впервые обобщены и систематизированы процессы плазменного плакирования (металлизации) керамических и металлокерамических тугоплавких порошков (в том числе самоплакирование, совмещенное с аморфизацией, импульсным делением сфероидов и химическим взаимодействием ионизированного газа с поверхностью частиц). Из таких материалов получают плазменные покрытия, не имеющие аналогов по составу, структуре и свойствам: износо-, ударо-, жаростойкие слоевые композиты.

Ключевые слова: плазма, плакирование, порошки, композиция, свойства, сфероидизация, покрытия, тугоплавкий материал

Natalia A. Rudenskaya*Institute for Advanced Studies of the Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus***STUDY OF THE FEATURES OF PLASMA PLATING OF REFRACTORY POWDERS***(Communicated by Corresponding Member Ph. I. Panteleenko)*

This article summarizes and systematizes the processes of plasma plating (metallization) of refractory powders (including self-plating combined with amorphization, pulse division of spheroids and chemical interaction of an ionized gas with a particle surface). Plasma coatings having no analogs in composition, structure and properties: abrasion, shock, heat-resistant composites are made of these materials.

Keywords: plasma, cladding, powders, composition, properties, spheroidization, coatings, refractory material

Введение. При создании плазменных покрытий с высокими эксплуатационными свойствами используют специальные порошки со сферической формой частиц, получаемые из сплавов, специальных композиций или механических смесей отдельных компонентов, в том числе и тугоплавких. Порошки тугоплавких соединений характеризуются в основном высокой пористостью, сложной формой частиц, которые интенсивно взаимодействуют с потоком плазмы. Одним из путей сохранения свойств материалов является введение в их состав плакированных (металлизированных) порошков. Именно плакирование позволяет предотвратить термическое воздействие ионизированного газа на исходную композицию в период напыления; уменьшить пористость покрытий; повысить их адгезионные и когезионные свойства; увеличить коэффициент использования напыляемого порошка; обеспечить равномерное распределение компонентов в напыленном слое. Известно, что совместить сфероидизацию и металлизацию тугоплавких порошков возможно лишь в условиях низкотемпературной плазмы [1].

Цель данного сообщения состояла в обобщении и систематизации процессов плазменного плакирования (металлизации) тугоплавких порошков, из которых получают плазменные керамические и металлокерамические покрытия, не имеющие аналогов по составу, структуре и свойствам.

Новизна представленных результатов подтверждена патентами¹.

© Руденская Н. А., 2017.

¹Способ получения композиционного порошка: пат. 8252 Респ. Беларусь / В. А. Копысов, Н. А. Руденская, Е. Ф. Пантелеенко; дата публ.: 30.06.2006; Плакированный порошок преимущественно для напыления: пат. 7993 Респ. Беларусь / Н. А. Руденская, Г. П. Швейкин, Е. Ф. Пантелеенко, В. А. Копысов; дата публ.: 30.04.2006; Способ получения износостойкого покрытия: пат. 7776 Респ. Беларусь / Н. А. Руденская, В. А. Копысов, Г. П. Швейкин; дата публ.:

Материалы и методы исследования. В качестве материалов для исследований использовали порошки карбидов, боридов, нитридов, оксидов титана, хрома, алюминия, циркония, а также порошки никеля и кобальта различной дисперсности (5–60 мкм и ультрадисперсные).

Плакированные микрокомпозиты получали в потоке низкотемпературной плазмы на установке УПСР-1 конструкции ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН и на установках плазменного напыления покрытий (ВБ-15, УМП-8) с использованием различных технологических приемов в зависимости от вида и состава исходных материалов и конечного продукта. Сущность процесса заключается в том, что в высокотемпературной зоне плазменного потока тугоплавкие частицы, в зависимости от размера и теплофизических характеристик, нагреваются, оплавляются, расплавляются. Оплавленные и расплавленные частицы приобретают овальную или сферическую форму. Одновременно с этим процессом материал плакирующей составляющей испаряется. Далее, в «холодной» зоне плазменного потока, пар конденсируется на центры кристаллизации – тугоплавкие частицы.

Металлографические исследования порошков и покрытий проводили на микроскопах Neophot-21 и BS-301, микродюрометрические исследования составляющих покрытие фаз – на приборе ПМТ-3. Относительную износостойкость покрытий определяли в условиях сухого трения о закрепленный абразив на машине трения Х4-Б. В качестве абразива использовали наждачную бумагу из карбида кремния зернистостью 50 мкм. Эталоном служила сталь 50, закаленная до твердости 52–54 HRC.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены некоторые процессы плакирования порошков тугоплавких материалов в потоке низкотемпературной плазмы. Процессы разделены на 3 группы. В первом варианте плакирование происходит после оплавления или расплавления частиц с их последующим охлаждением, при этом на частицах-сфероидах формируется аморфная оболочка (патенты Республики Беларусь № 8252, 7993, 7776). Установлено, что аморфную оболочку можно получить только на частицах, прошедших стадию сфероидизации. Разновидностью этого процесса является совмещение импульсного деления сфероидов в плазменном потоке (патент Республики Беларусь № 9772) с формированием оболочки либо аморфной (на частицах оксидной керамики), либо кристаллической (на частицах самофлюсующихся сплавов) (рис. 1). Реализация импульсного деления возможна лишь на отдельных фракциях порошков, поэтому требуется предварительно исследовать поведение порошков в плазменном потоке для подготовки их к напылению защитных покрытий. Импульсное деление позволяет существенно измельчать порошок и в процессе его напыления в том числе. Совмещение процессов измельчения частиц с их аморфизацией (либо полной, либо поверхностного слоя) обеспечивает возможность исключить использование при напылении ультрадисперсных порошков, создающих определенные трудности при их транспортировке в подводных коммуникациях. Кроме того, значительно повышаются коэффициент использования порошка; качество и эксплуатационные характеристики покрытий. Данная группа процессов, протекающих за счет внутренних резервов дисперсной системы, позволила получить керамические плазменные покрытия с уникальными свойствами (патент Республики Беларусь № 7776). Это коррозионностойкие и износостойкие покрытия, способные выдерживать температуру до 1900 °С, их пористость в лучшем случае составляет менее 1 % (0,49–0,86 %) (рис. 2). Именно аморфизация ряда фаз в таких покрытиях обеспечивает высокое их качество. Установлено, что эффективность аморфизации покрытий зависит от размера и состава исходных микрокомпозитов, соотношения отдельных фракций частиц в напыляемой композиции, режимных условий процесса напыления.

28.02.2006; Способ получения сфероидизированных полидисперсных керамических порошков: пат. 9772 Респ. Беларусь / В. А. Гулецкий, Ю. Г. Алексеев, Н. А. Руденская; дата публ.: 30.10.2007; Плакированный порошок и способ его получения: пат. 2103112 РФ / В. А. Жилиев, Н. А. Руденская; дата публ.: 27.01.1998; Способ получения износостойкого покрытия: пат. 17995 Респ. Беларусь / С. А. Соболев, Н. А. Руденская, М. В. Руденская, Н. Л. Кравченко, Н. В. Соколова; дата публ.: 28.02.2014; Способ получения карбида хрома: пат. 2298526 РФ / В. А. Жилиев, Н. А. Руденская, Т. А. Тимошук; дата публ.: 10.05.2007; Композиционный порошок для газотермических покрытий: пат. 2085613 РФ / Н. А. Клинская, В. А. Копысов, Е. В. Цхай; дата публ.: 27.07.1997; Порошковый материал для защитных наплавленных покрытий: пат. 2171309 РФ / В. А. Жилиев, В. А. Копысов, Н. А. Руденская; дата публ.: 27.07.2001; Порошковый материал для газотермических покрытий: пат. 2191216 РФ / В. А. Жилиев, В. А. Копысов, В. А. Неронов, Н. А. Руденская; дата публ.: 20.10.2002; Порошок для газотермических покрытий: пат. 11196 Респ. Беларусь / Н. А. Руденская, Ю. Г. Алексеев, В. А. Неронов, В. А. Гулецкий; дата публ.: 30.10.2008; Плакированный порошок для газотермических покрытий: пат. 15973 Респ. Беларусь / Н. А. Руденская, В. С. Нисс, М. В. Руденская; дата публ.: 30.06.2012.

Т а б л и ц а 1. Систематизация процессов плакирования порошков тугоплавких материалов в плазменном потоке

T a b l e 1. Systematization of the processes of plating of refractory material powders in the plasma flow

Процесс Process	Материал Material		Оборудование для реализации процесса Equipment for process realization
	ядра core	оболочки shell	
Самоплакирование: = при аморфизации расплавленной оболочки; = при импульсном делении сфероидов	Оксидная керамика $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ (кристаллическая структура). Оксидная керамика $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ (кристаллическая структура). Самофлюсующиеся сплавы (кристаллическая структура)	Оксидная керамика $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ (аморфная структура). Оксидная керамика $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ (аморфная структура). Самофлюсующиеся сплавы (кристаллическая структура)	УПСП-1; установки для напыления плазменных покрытий
Самоплакирование при взаимодействии ионизированного газа с поверхностью частиц	TiO_2 TiN	Оксинитриды Оксинитриды	УПСП-1; установки для напыления плазменных покрытий
Плакирование: = при использовании механических смесей компонентов; = из заранее сформированного рабочего пара	Карбиды, бориды, оксиды, конгломераты	Металлы, сплавы, металл + тугоплавкий компонент	УПСП-1

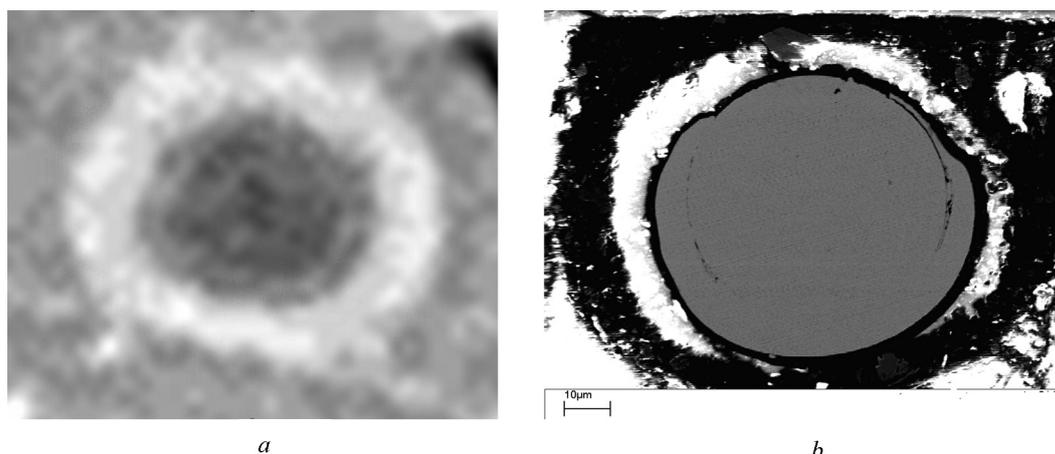


Рис. 1. Микроструктура плакированных частиц, полученных при реализации процесса самоплакирования с формированием аморфной (а) и кристаллической (b) оболочек. а – размер частицы 20 мкм

Fig. 1. Microstructure of the plated particles produced by realizing the process of self-plating involving the formation of amorphous (a) and crystalline (b) shells. a – particle size – 20 μm

К следующей группе процессов формирования плакирующих слоев на тугоплавких частицах отнесены материалы, на которых оболочки появляются в результате их химического взаимодействия с потоком ионизированного газа. Структура порошков оксида и нитрида титана при обработке их соответственно в азотной и воздушной плазме существенно модифицируется: на поверхности частиц формируются оболочки, представляющие собой оксинитриды титана $Ti_xN_yO_z$ (патент РФ № 2103112 и патент Республики Беларусь № 17995). Фазовый состав оксинитридных оболочек зависит от размера частиц обрабатываемых порошков и режимных условий процесса. При оптимальных режимах возможно формирование многослойных оболочек, способствующих повышению микротвердости микрокомпозитов до 3179–3565 кг/мм² (рис. 3), что объясняется экстремальным характером изменения микротвердости в ряду $TiN \rightarrow TiN_{1-x}O_x \rightarrow TiO$

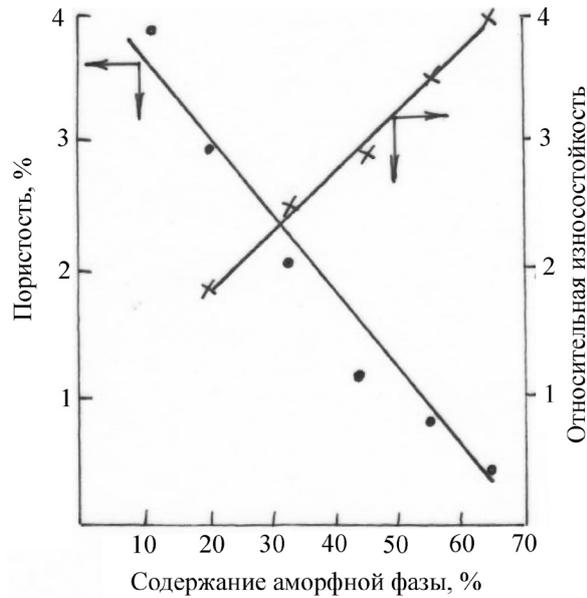


Рис. 2. Зависимость пористости и относительной износостойкости (в условиях абразивного трения) покрытий от эффективности их аморфизации

Fig. 2. Dependence of the porosity and the relative abrasion resistance (abrasive friction conditions) of coatings on the efficiency of their amorphization

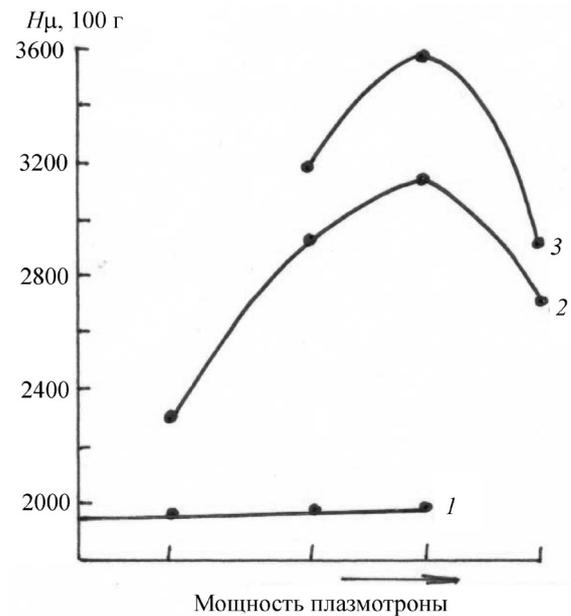


Рис. 3. Влияние мощности плазменного генератора на микротвердость (H_{μ} 100 г) оксинитридных слоев $Ti_xN_yO_z$: 1 – $TiN_{0.97}$ – исходный; 2 – первый способ: $Ti(N_{1-x}O_x)_{0.85}$; 3 – второй способ: $Ti_xN_yO_z$

Fig. 3. Influence of the plasma generator power on the micro hardness (H_{μ} 100 g) of oxynitride layers of $Ti_xN_yO_z$: 1 – $TiN_{0.97}$ – initial; 2 – first method: $Ti(N_{1-x}O_x)_{0.85}$; 3 – second method: $Ti_xN_yO_z$

и увеличением количества межзеренных границ, которые препятствуют распространению трещин и остаточных напряжений.

Таким образом, если сфероидизация и плакирование нитрида титана связаны с определенными трудностями: требуются высокие мощности плазменного генератора и малые расходы порошка, что экономически нецелесообразно, то модифицирование структуры нитрида титана в плазменном потоке, в том числе непосредственно при напылении покрытий, с повышением микротвердости оксинитридных фаз в 1,59–1,78 раза в сравнении с исходным TiN , является одним из вариантов использования TiN для формирования плазменных покрытий. Это относится и к покрытиям на основе рутила, в которых микротвердость модифицированных фаз повышается в 3,6–4,5 раза.

Вышеописанные процессы изменения химического, фазового состава и структуры поверхностного слоя частиц в плазменном потоке названы нами самоплакированием по той причине, что формирование плакирующих слоев происходит внутри системы частица–плазма без введения каких-либо дополнительных компонентов, из которых и образуются оболочки. Здесь надо отметить следующее: процессы плазменного самоплакирования можно проводить отдельно на частицах и совмещать их с процессом напыления плазменных покрытий, в то время как процессы третьей группы плакирования реализуются только отдельно, именно при обработке частиц в плазменном потоке.

Третья группа объединяет в себе процессы плакирования, в которых исходные тугоплавкие частицы входят в состав ядер микрокомпозитов, а плакирующая оболочка формируется из дополнительно введенных компонентов, в качестве которых используются порошки металлов, сплавов, тугоплавких материалов. Эти компоненты можно вводить в плазменный поток с основным порошком либо в виде механических смесей, либо осуществлять раздельную подачу материалов ядра и оболочки и при этом заранее формировать рабочий пар (патенты РФ № 2298526, 2085613, 2171309, 2191216 и патенты Республики Беларусь № 11196, 15973).

Самый простой вариант осуществления плакирования – это использование механических смесей исходных компонентов. Для создания покрытий, способных работать при экстремальных нагрузках (высокая температура, износ, ударные нагрузки), можно использовать два подхода: либо реализовывать процессы, обеспечивающие упрочнение покрытий за счет измельчения структуры материала, либо напылять ультрадисперсные порошки (УДП). УДП в чистом виде качественно напылить достаточно проблематично. Поэтому из исходных компонентов готовят различные конгломераты, а затем уже проводят их обработку в плазменном потоке. В табл. 2 показаны некоторые примеры порошков, предназначенных для напыления износо-, ударо-, жаростойких плазменных покрытий. Следует обратить внимание на то, что возможности плазменного процесса плакирования в последние годы существенно расширены. Внимание исследователей охватывает не только спектр материалов по химическому составу, но и размер фаз в исходных микрокомпозитах, а также модифицирование их структуры при плакировании. Здесь надо учитывать особенности каждого материала. Рассмотрим, например, плакирование карбида хрома Cr_3C_2 никелем: на стадии сфероидизации, в результате выгорания углерода, Cr_3C_2 превращается в Cr_7C_3 , так формируется первый слой композиционной оболочки; затем в процессе конденсации металлического пара (в данном случае никеля) на карбидные частицы образуется оболочка никеля, при химическом взаимодействии которой с карбидом Cr_7C_3 формируется слой хромоникелевого карбида $(\text{Cr}, \text{Ni})_7\text{C}_3$. В итоге плакированная частица состоит из карбидного ядра и трехслойной оболочки (табл. 2, № 3). Материал ядер можно использовать в виде конгломератов, в таких случаях существенно расширяется фазовый состав микрокомпозитов – продуктов процесса (табл. 2), вместе с этим увеличивается и диапазон применения композиций.

Т а б л и ц а 2. Примеры составов плакированных порошков

T a b l e 2. Plated powder compositions

Состав микрокомпозитов Micro composite composition	
Ядро Core	Оболочка Shell
1. $\text{TiCrB}_2, \text{Cr}_3\text{C}_2$	Двухслойная оболочка, содержащая Ti, Cr, B, Co
2. $\text{CrB}-\text{CrB}_2, \text{AlB}_{12}-\text{Al}_2\text{O}_3$	Трехслойная оболочка, содержащая Cr, Al, B, O, Co
3. Cr_3C_2	$\text{Cr}_7\text{C}_3, (\text{Cr}, \text{Ni})_7\text{C}_3, \text{Ni}$
4. $\text{Cr}_3\text{C}_2, \text{B}_4\text{C}$	Трехслойная оболочка, содержащая Cr, C, B, Co
5. $\text{CrB}_2, \text{AlB}_{12}$	Многослойные оболочки (от 2 до 5 слоев), содержащие Cr, Al, B, Ni
6. CrB_2	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ni}$
7. Al_2O_3	CrB_2-Ni
8. CrB_2	ZrO_2-Co
9. ZrO_2	CrB_2-Co

При оснащении плазменного реактора двумя бачками-питателями, позволяющими осуществлять отдельную подачу материалов ядра и оболочки (проводить плакирование из заранее сформированного рабочего пара), существенно повышаются производительность процесса и качество плакирования. Так, эффективность металлизации дихорида хрома возрастает на 5–20 %, а толщина плакирующего слоя – на 0,5–2,7 мкм в зависимости от дисперсности исходных частиц.

Заключение. Таким образом, получение плакированных порошков на основе тугоплавких соединений определяется не только характеристиками дисперсных материалов и плазменного потока, но и внутренними резервами системы. К ним можно отнести способность материалов к аморфизации и импульсному делению сфероидов в плазме, что дает возможность получать аморфно-кристаллические микрокомпозиты; химическое взаимодействие дисперсных частиц с потоком ионизированного газа, позволяющее расширить, например, возможности использования оксида и нитрида титана при создании плазменных покрытий. Расширение спектра химического состава компонентов плакирования, совмещенное с изменением технологических приемов

(например, использованием заранее сформированного рабочего пара), обеспечивает существенное повышение производительности процесса металлизации и качества плакированных порошков.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь по гранту 5.1.08 (программа «Высокоэнергетические, ядерные и радиационные технологии»), № 20113784.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Education under Grant 05.01.08 (Program “High energy, nuclear and radiation technologies”), no. 20113784.

Список использованных источников

1. Смирнов, А. И. Разработка и исследование плазменного процесса получения металлизированных порошков для жаростойких металлокерамических материалов: дис. ... канд. техн. наук / А. И. Смирнов. – Москва, 1981. – 169 с.

References

1. Smirnov A. I. *Development and research of plasma process of producing metallic powders for the heat-resistant ceramic-metal materials*. Moscow, 1981. 169 p. (in Russian).

Информация об авторе

Руденская Наталья Александровна – д-р техн. наук, гл. науч. сотрудник. Институт повышения квалификации Белорусского национального технического университета (Партизанский пр., 77, 220107, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rugraf2000@mail.ru.

Information about the author

Rudenskaya Natalia Alexandrovna – D. Sc. (Engineering), Chief researcher. Institute for Advanced Studies of the Belarusian National Technical University (77, Partizanskii Ave., 220107, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rugraf2000@mail.ru.

Для цитирования

Руденская, Н. А. Исследование особенностей плазменного плакирования тугоплавких порошков / Н. А. Руденская // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 3. – С. 123–128.

For citation

Rudenskaya N. A. Study of the features of plasma plating of refractory powders. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2017, vol. 61, no. 3, pp. 123–128 (in Russian).