

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 621.691
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-2-235-241>

Поступило в редакцию 19.03.2018
Received 19.03.2018

Н. А. Руденская

*Институт повышения квалификации Белорусского национального технического университета,
Минск, Республика Беларусь*

УЛЬТРАДИСПЕРСНОЕ УПРОЧНЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МИКРОКОМПОЗИТОВ И ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ БОРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, В ПОТОКЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

(Представлено членом-корреспондентом Ф. И. Пантелеенко)

Аннотация. Представлены результаты расширенных исследований процессов модифицирования морфологии, состава и структуры полидисперсных тугоплавких порошков и микрокомпозитов на основе CrB_2 , TiB_2 , TiCrB_2 , Al_2O_3 в потоке низкотемпературной плазмы и использования этих материалов для формирования плазменных покрытий – слоевых композитов.

Ключевые слова: плазма, микрокомпозиты, покрытия, неравновесное состояние, состав, структура, сфероидизация, металлизация, конгломерация, ультрадисперсное упрочнение, тугоплавкие бориды

Для цитирования. Руденская, Н. А. Ультрадисперсное упрочнение металлокерамических микрокомпозитов и покрытий, содержащих бориды переходных металлов, в потоке низкотемпературной плазмы / Н. А. Руденская // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 2. – С. 235–241. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-2-235-241>

Natalia A. Rudenskaya

Institute of Improvement of Qualification of the Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

ULTRADISPERSED HARDENING OF METAL-CERAMIC MICROCOMPOSITES AND COATINGS CONTAINING BORIDES OF TRANSITION METALS IN A LOW-TEMPERATURE PLASMA FLOW

(Communicated by Corresponding Member Fedor I. Panteleenko)

Abstract. The results of extended researches of processes of modification of morphology, composition and structure of polydispersed refractory powders and microcomposites based on CrB_2 , TiB_2 , TiCrB_2 , Al_2O_3 in the flow of low-temperature plasma and its use for the formation of plasma coatings – layered composites are presented.

Keywords: plasma, microcomposite, coating, non-equilibrium state, the composition, structure, spheroidization, metallization, conglomeration, ultrafine hardening, refractory borides

For citation: Rudenskaya N. A. Ultradispersed hardening of metal-ceramic microcomposites and coatings containing borides of transition metals in a low-temperature plasma flow. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 2, pp. 235–241 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-2-235-241>

Введение. Плазменные методы получения полидисперсных микрокомпозитов (плакированных, конгломерированных, с использованием тугоплавких компонентов, с одновременной сфероидизацией и импульсным делением) и слоевых композитов – это способы формирования метастабильного состояния вещества. Изучение неравновесного состояния материалов имеет большое значение при создании дисперсно-упрочненных композитов, отличающихся необычными свойствами. Основным моментом в этих исследованиях является комплексное изучение генезиса исходный порошок → плазменные микрокомпозиты → плазменное покрытие.

Цель исследования состояла в наиболее полном и последовательном изучении процессов, влияющих на структуру и свойства материалов при переходе из состояния исходного порошка в микрокомпозиты и далее в слоевой композит под воздействием низкотемпературной плазмы.

Научная новизна работы состоит в использовании новых научных и технологических подходов (в том числе импульсного деления сфероидов в плазменном потоке) к формированию

ультрадисперсных структур в поверхностных слоях плазменных микрокомпозитов и в матричном сплаве металлокерамических слоистых композитов – перспективных материалов для машиностроения, авиации, оборонной техники и других отраслей промышленности. Новизна приведенных результатов подтверждена патентами¹.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных материалов для создания микрокомпозитов и слоистых композитов использовали порошки тугоплавких соединений CrB_2 , TiB_2 , TiCrB_2 , Al_2O_3 дисперсностью (–20), 20–40, 40–50, 50–63, 63–71, 71–100 мкм и металлические (Ni, Co) дисперсностью менее 4 мкм. Композиции готовили в виде механических смесей и конгломератов. Обработку композиций проводили в потоке плазмы дозвукового и сверхзвукового плазматронов. Подачу порошков в плазменный поток осуществляли из одного и двух бачков-питателей. При нанесении покрытий в качестве основного материала использовали порошок самофлюсующегося сплава марки ПГ-10К-01.

Микроструктуру покрытий изучали металлографическим (Neophot-21) и микрорентгено-спектральным (LEO 1455 VP) методами. Рентгеновский фазовый анализ проводили на трансмиссионном дифрактометре Stadi P в $\text{CuK}\alpha$ излучении с использованием порошкообразных стандартов JCPDS-ICDD.

Результаты и их обсуждение. На начальной стадии исследований при обработке в плазме порошковых композиций необходимо было выявить основные процессы, протекающие в плазменном потоке, как при получении порошков, так и при их напылении.

На рис. 1 показана схема этих процессов при модифицирующей обработке порошков в виде механических смесей и конгломератов. Из рис. 1 следует, что механические смеси порошков подвержены в плазменном потоке оплавлению, сфероидизации, металлизации, конгломерации. Частицы конгломератного типа оплавляются, далее проходят стадии сфероидизации, измельчения и металлизации.

Остановимся на основных структурных и морфологических характеристиках порошков, предназначенных для газотермического напыления покрытий.

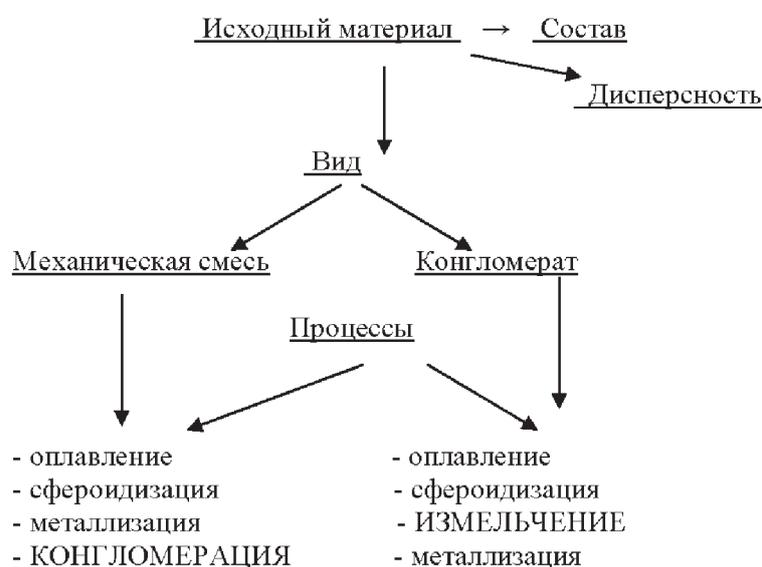


Рис. 1. Схема процессов, реализующихся при обработке тугоплавких порошков в плазменном потоке

Fig. 1. The scheme of processes occurring during the treatment of refractory powders in the plasma flow

¹ 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; Способ нанесения износостойкого покрытия: пат. 2578872 РФ / Г. П. Швейкин, Н. А. Руденская, В. Я. Фролов, М. В. Руденская, В. И. Кузьмин; дата публ.: 27.03.2016.

Интенсивность конгломерации порошков. Исходя из результатов сравнительных исследований обработки в плазменном потоке механических смесей и порошков конгломератного типа, можно отметить следующее: главным отличием является то, что в первом варианте частицы порошков укрупняются, а во втором – измельчаются. Укрупнение частиц происходит после металлизации благодаря расплавленной лакирующей оболочке. Измельчение конгломератов обнаружено после сфероидизации частиц. А, как было показано ранее [1], измельчение частиц, прошедших стадию сфероидизации, протекает по механизму импульсного деления сфероидов.

Установлено влияние состава исходного материала на выход конгломерированных частиц. Так, увеличение содержания металлической составляющей в композиции до 40 мас. % приводит к возрастанию количества частиц конгломератного типа в конечном продукте до 24–38 %. Кроме того, размер частиц существенно влияет на выход конгломератов: от 3 до 14 % в случае изменения дисперсности исходного порошка тугоплавкой составляющей от 40–63 до 30–40 мкм.

Влияние изменения состава тугоплавкой составляющей на интенсивность конгломерации порошков показано на композициях с диборидами хрома и титана. Использование исходного порошка в виде механической смеси диборид хрома–никель при варьировании дисперсности тугоплавкого компонента позволяет получить до 47 % частиц конгломератного вида в конечном продукте. В композиции диборид титана–никель максимальное содержание частиц конгломератного типа составляет 23 % при исходной дисперсности тугоплавкой составляющей менее 20 мкм. Главным условием образования частиц-конгломератов является хорошее смачивание металлической составляющей тугоплавких частиц. Диборид титана характеризуется большими значениями углов смачивания никелем в сравнении с диборидом хрома, однако процесс конгломерации для фракции менее 20 мкм удастся реализовать. Это можно объяснить, по-видимому, формированием механических конгломератов в подводных порошков коммуникациях и при приготовлении механических смесей порошков. В таких механических конгломератах, где никеля присутствует больше, чем тугоплавких частиц, никель впоследствии расплавляется и удерживает частицы диборида титана, такие плазменные конгломераты не рассыпаются и имеют овальную или сферическую форму. Надо отметить, что и процентное содержание тугоплавкой составляющей в таких конгломератах ниже, чем в исходной композиции. С изменением размера частиц тугоплавкой составляющей в виде диборида титана до 40–50 мкм процесс конгломерации прекращается, в данном случае из-за недостаточного смачивания металлической составляющей тугоплавких частиц.

Самый большой выход конгломерированных частиц получен на композициях с тугоплавкой составляющей в виде диборида хрома.

Изучение интенсивности конгломерации порошков на различных композициях материалов очень важно для выявления возможности синтеза порошков конгломератного типа с целью создания из них газотермических покрытий с высокими эксплуатационными свойствами, что обусловлено формированием микрокомпозитов в плазменном потоке с одновременным измельчением их структуры.

Эффективность сфероидизации порошков. В таблице показано изменение эффективности сфероидизации порошков из боридо-оксидной композиции от их дисперсности. Полидисперсная система была приготовлена из одинакового количества порошков всех фракций и характеризуется минимальным выходом сферического продукта (относительно фракций менее 80 мкм). Хотя это был и ожидаемый результат, но здесь важно иметь информацию количественную, так как в промышленных партиях порошков такие характеристики, как гранулометрический состав по фракциям и тем более степень сфероидизации отсутствуют. Такого вида диаграммы с показателем выхода сферического продукта весьма информативны для операторов напыления покрытий. Кроме того, проведенные исследования показали существенное влияние состава композиции на степень сфероидизации частиц: введение в исходный состав диборида титана уменьшает выход сферического продукта на 14–35 % (таблица, рис. 2). Аналогичные результаты получены и на композициях с боридами, когда варьировали состав основы и добавки (либо к дибориду хрома добавляли диборид титана, либо наоборот). Рис. 2 отражает результаты эксперимента со следующими композициями: использование диборида титана в качестве добавки к дибориду хрома

приводит к снижению степени сфероидизации на 20–27 %; изменение состава композиции, когда в качестве основного компонента использовали диборид титана, а в качестве добавки – диборид хрома, существенно повлияло на рассматриваемую характеристику и отличие ее для двух видов материалов составило от 7 до 26 %.

Зависимость степени сфероидизации порошков от их дисперсности
The dependence of the degree of spheroidizing of powders from their dispersion

Дисперсность, мкм Dispersity, μm	Эффективность сфероидизации, % Spheroidization efficiency, %
CrB ₂ -оксид	
10–50	97
30–60	84
40–80	68
10–100	40
60–100	23
CrB ₂ -TiB ₂ -оксид	
10–50	63
30–60	51
40–80	38
10–100	19
60–100	5

Степень металлизации порошков. Следующая характеристика структуры частиц порошков применима только к плакированным микрокомпозитам. Известно [2], что процесс металлизации (плакирования) достаточно сложный и многофакторный и определяется не только режимными параметрами, размером и составом тугоплавких материалов, но и размером и составом материала оболочки, способом ввода частиц в плазменный поток, вида исходной композиции.

Способ подачи порошков в плазменный поток – чрезвычайно важный момент в процессе металлизации, поскольку именно распределение компонентов определяет количество того или иного материала в композиции. Обычно принято готовить механические смеси порошков тугоплавкой и металлической составляющих и эти смеси подают в плазменный поток [2; 3], в высокотемпературной зоне плазменной струи металлические частицы испаряются, а тугоплавкие сфероидизируются и далее в холодной зоне плазменной струи металлический пар конденсируется на готовые центры кристаллизации – тугоплавкие частицы. Проводили также исследования по использованию двух бачков-питателей, ранее было показано [3], что такой вариант транспортировки порошков в плазменный поток позволяет повысить выход металлизированного продукта, идея состояла в раздельной подаче металлических и тугоплавких частиц для предотвращения

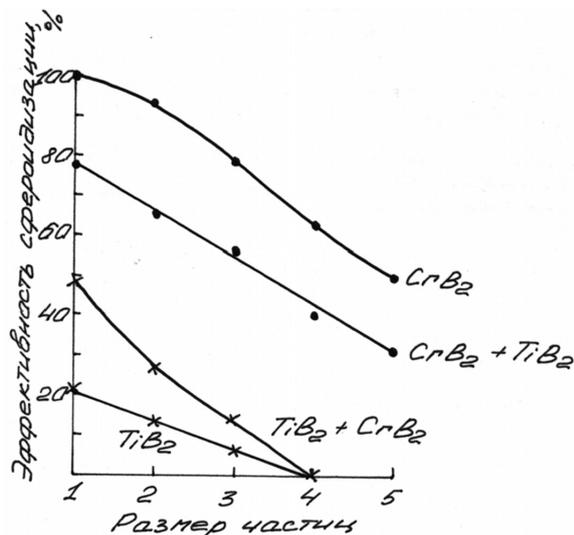


Рис. 2. Зависимость степени сфероидизации порошков от их состава и дисперсности (1 – дисперсность (–20 мкм); 2 – 20–40 мкм; 3 – 40–50 мкм; 4 – 50–63 мкм; 5 – 63–80 мкм)

Fig. 2. The dependence of the degree of spheroidizing of powders, their composition and dispersion (1 – dispersion (–20 μm); 2 – 20–40 μm ; 3 – 40–50 μm ; 4 – 50–63 μm ; 5 – 63–80 μm)

образования механических конгломератов в подводящих порошок коммуникациях; таким образом заранее формировали металлический пар, в который подавали сфероидизированные тугоплавкие частицы. Однако эти исследования относятся к разряду единичных.

В данной части работы представлены результаты расширенных исследований по использованию двух бачков-питателей с целью создания условий металлизации из заранее сформированного рабочего пара. Эксперименты проводили на порошках различных фракций двух составов (композиция без диборида титана и композиция с диборидом титана). На рис. 3 показаны результаты металлизации при использовании одного и двух бачков-питателей. Из рис. 3 следует, что использование двух бачков-питателей для отдельной подачи компонентов позволяет повысить выход металлизированных частиц на 4–21 %.

Здесь следует отметить и такой момент, что одновременно с металлизацией в порошковых композициях наблюдается образование конгломератов. Этот процесс наиболее интенсивно проходит в полидисперсных системах, что можно объяснить различной степенью нагрева таких частиц и различной их скоростью, таким образом, создаются благоприятные условия для их столкновения в плазменном потоке в сравнении с монодисперсными композициями.

Если рассматривать свойства металлизированных частиц, то основными их характеристиками являются сплошность оболочек, их толщина и адгезионная прочность с тугоплавким ядром.

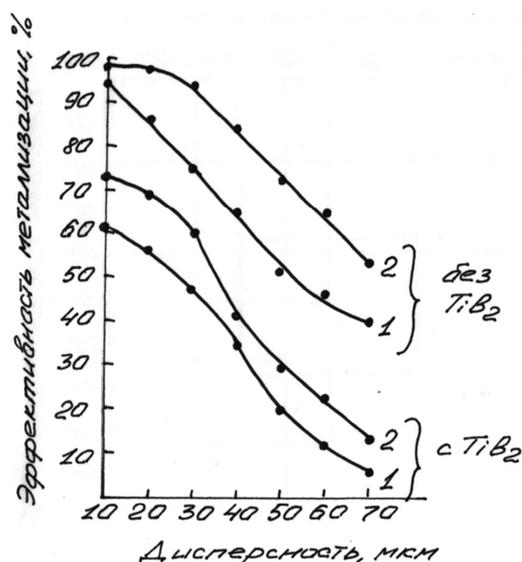
Проведены исследования плакирующих слоев на моно- и полидисперсных системах при оптимальных содержаниях плакирующей составляющей и режимных параметрах плазмотрона. Установлено, что на всех композициях с увеличением размера тугоплавких частиц толщина оболочек уменьшается. Следует обратить внимание на то, что толщина плакирующего слоя на частицах монодисперсных фракций в среднем более чем на 2 мкм больше, чем на частицах такого же размера полидисперсных композиций. Например, если для частиц фракции 63–71 мкм монодисперсной композиции толщина оболочки составляет в среднем 2,1 мкм, то в полидисперсной системе толщину плакирующего слоя измерить не удалось. Это очень существенный момент, так как в большинстве вариантов напыления плазменных покрытий используют фракции 40–50, 50–63, 63–71 мкм, а толщину плакирующих слоев задают по минимальному значению, чтобы обеспечить определенный уровень когезии покрытия при сохранении свойств тугоплавкой составляющей.

Перейдем к оценке состава плакирующих слоев. Рассмотрим композицию TiB_2-CrB_2-Ni в виде порошка, плакированного никелем, в сравнении с напыленным и оплавленным плазменным покрытием, в котором плакированный порошок использовали в качестве упрочняющей добавки. Основным компонентом оплавляемого покрытия был выбран самофлюсующийся сплав ПГ-10К-01. Состояние границы раздела борид-плакирующий слой оценивали по интенсивности взаимодействия этих компонентов. Рентгенофазовый анализ показал, что и в плакированных

Рис. 3. Влияние вида подачи порошков в плазменный поток на эффективность металлизации:

1 – совмещенная подача; 2 – отдельная подача

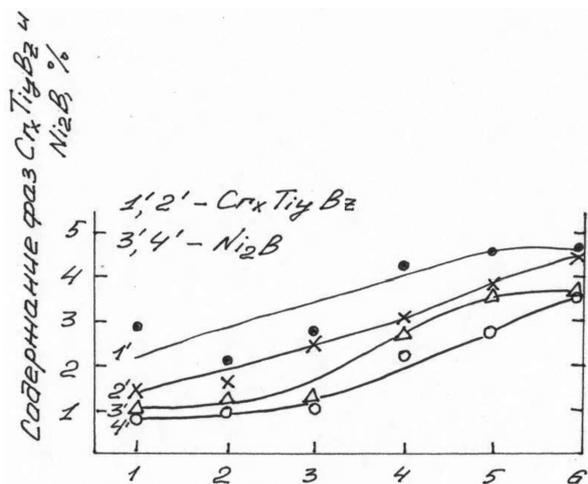
Fig. 3. The influence of the flow of powder in plasma flow on the efficiency of plating:
1 – combined flow; 2 – separate flow



частицах, и в покрытиях присутствует фаза $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{B}_z$. Наиболее вероятный стехиометрический состав этой фазы следующий: $\text{Cr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{B}_2$. Кроме того, в плакированном продукте обнаружена фаза никелевого борида Ni_2B . Известно [3], что на границе раздела тугоплавких ядер с плакирующей оболочкой формируются диффузионные зоны. Это происходит по причине интенсивного нагрева частиц тугоплавких порошков в высокотемпературной зоне плазменного потока, о чем свидетельствует стадия их сфероидизации. При дальнейшей конденсации металлического пара на поверхность таких сфероидов металл растекается по поверхности сфероидов и именно в этот момент создается возможность реализации диффузионных процессов на границе керамической частицы с металлической оболочкой. Лимитирующим фактором в данном процессе является угол смачивания металлом поверхности сфероидизированных частиц. Исходя из полученных результатов фазового состава плакированных микрокомпозитов, можно сделать вывод о том, что сложный борид и никелевый борид сформировались именно на границе раздела тугоплавкое ядро–плакирующая составляющая. И оболочка представляет собой двухслойный композит: первый слой состоит из сложного борида $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{B}_z$, а второй – из никелевого борида Ni_2B и никеля. Изучение влияния состава исходных композиций и способа обработки на количество фаз $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{B}_z$ и Ni_2B позволило выявить следующее. Эти фазы обнаружены как в микрокомпозитах, так и в покрытиях.

Остановимся на особенностях формирования сложного борида. Увеличение содержания тугоплавкой составляющей в виде диборида титана в исходном материале приводит к росту количества сложного борида и в плакированных порошках, и в покрытиях из них (рис. 4). Сравнительный анализ фазового состава этих материалов показал, что при переходе от дисперсного материала к плазменным покрытиям количество сложного борида снижается. На данном уровне исследований объяснить полученные результаты достаточно сложно. Можно лишь высказать предположение, что это обусловлено некоторым смещением массы плакирующего слоя от лобовой к хвостовой области частиц в процессе их напыления, при этом происходит модифицирование состава плакирующей оболочки, также в контакте с плазмой могут интенсивно окисляться и титан, и бор. Такое смещение массы плакирующего слоя от лобовой к хвостовой области частиц и даже его полное сворачивание в хвостовой зоне частиц при их напылении было зафиксировано в [3; 4]. Эти результаты были получены при использовании тугоплавких порошков, плакированных как электролитическим методом [4], так и в условиях низкотемпературной плазмы [3]. Результаты, полученные при исследовании содержания боридов никеля в рассматриваемых композициях, представлены на рис. 4.

Здесь надо отметить важную особенность фазообразования никелевых боридов Ni_2B , Ni_3B : во всех оплавленных покрытиях из самофлюсующихся сплавов присутствуют никелевые бориды, их появление обусловлено взаимодействием бора и никеля, содержащихся в самофлюсующихся сплавах. Поэтому в оплавленном покрытии достаточно сложно разделить состав материала



Увеличение содержания диборида титана в композициях от 1 до 5

Рис. 4. Зависимость содержания количества фаз $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{B}_z$ и Ni_2B от вида ($1'$ и $3'$ – микрокомпозиты; $2'$ и $4'$ – покрытия), состава композиции и типа плазмотрона: 1 – 5 – дозвуковой, 6 – сверхзвуковой (при таком же содержании диборида титана, как и в композиции № 5)
Fig. 4. The dependence of the content of the number of phases $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{B}_z$ and Ni_2B from ($1'$ and $3'$ – microcomposite; $2'$ and $4'$ – coating), the composition and type of torch: 1 – 5 – subsonic, 6 – supersonic (with the same content of titanium diboride, as in composition no. 5)

основы – самофлюсующегося сплава и упрочняющего компонента. В связи с чем в качестве промежуточных материалов в данной работе использовали неоплавленные покрытия, чтобы провести сравнительный анализ с исходным порошком, исключив при этом влияние термической обработки (оплавления) напыленных слоев.

Особый интерес представляет сравнение покрытий, полученных напылением дозвуковым и сверхзвуковым плазмотронами. На рис. 4 результаты, полученные при исследовании покрытий, сформированных сверхзвуковой плазмой, соответствуют б. По содержанию обеих промежуточных фаз данные покрытия отличаются от слоев, сформированных дозвуковой плазмой, и соответствуют содержанию этих фаз в исходных плакированных частицах, что объясняется более высокой скоростью плазменного потока и меньшим нагревом частиц, позволяющими перевести частицы в напыленный слой с минимальным видоизменением фазового состава плакирующего слоя. Эти результаты служат подтверждением высказанного предположения о модифицировании состава плакирующей оболочки в процессе ее смещения при использовании дозвукового плазмотрона.

Заключение. Впервые синтезированы оболочковые микрокомпозиаты, содержащие тугоплавкие бориды и отличающиеся высокими качеством, эффективностью сфероидизации и металлизации; проведены комплексные исследования генезиса исходный порошок → микрокомпозиаты (плакированные частицы) → напыленный слой и выявлены особенности самоорганизации микроструктуры вблизи границы раздела матричный сплав–плакированное включение; получены слоевые композиаты, содержащие бориды переходных металлов, с использованием сверхзвукового плазмотрона.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь по гранту 2.02 (программа «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма 2 «Нanomатериалы и нанотехнологии», № 20170230). Автор благодарна канд. техн. наук А. В. Новоселову за помощь при напылении покрытий сверхзвуковым плазмотроном.

Acknowledgments. The work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus grant 2.02 (a program of “Physical Material Science, New Materials and Technologies”, sub-programme 2 “Nanomaterials and Nanotechnology”, no. 20170230). The author is grateful to Ph. D. (Engineering) A. Novoselov for help with the spraying of coatings with supersonic plasmatron.

Список использованных источников

1. Импульсное деление плазменных сфероидов / Н. А. Руденская [и др.] // Докл. Акад. наук. – 2009. – Т. 429, № 1. – С. 76–78.
2. Смирнов, А. И. Разработка и исследование плазменного процесса получения металлизированных порошков для жаростойких металлокерамических материалов: дис. ... канд. техн. наук / А. И. Смирнов. – М., 1981. – 169 с.
3. Руденская (Клинская), Н. А. Разработка нового класса композиционных порошков и многофункциональных газотермических покрытий на основе соединений $Al_{III-VI}B_2$: дис. ... д-ра техн. наук / Н. А. Руденская (Клинская). – Екатеринбург, 2000. – 482 с.
4. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик [и др.]. – Л., 1985. – 199 с.

References

1. Rudenskaya N. A., Sokolova N. V., Rudenskaya M. V., Shveikin G. P. Pulse division of plasma spheroids. *Doklady Chemistry*, 2009, vol. 429, no. 1, pp. 294–296. <https://doi.org/10.1134/s001250080911010x>
2. Smirnov A. I. *Development and investigation of plasma process of obtaining metallic powders for heat-resistant metal materials*. Moscow, 1981. 169 p. (in Russian).
3. Rudenskaya (Klinskaya) N. A. *Development of a new class of multifunctional composite powders and thermal spray coatings based on compounds of $Al_{III-VI}B_2$* . Yekaterinburg, 2000. 482 p. (in Russian).
4. Kulik A. Ya., Borisov Yu. S., Mnukhin A. S., Nikitin M. D. *Thermal spraying of composite powders*. Leningrad, 1985. 199 p. (in Russian).

Информация об авторе

Руденская Наталья Александровна – д-р техн. наук, гл. науч. сотрудник. Институт повышения квалификации БНТУ (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 of Improvement of Qualification of the Belarusian National Technical University (77, Partizansky Ave., 220107, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rugraf2000@mail.ru.