

Исследование открытой пористости газотермических покрытий с модифицирующими добавками

Н.Ф. Стручков, Д.И. Лебедев, Г.Г. Винокуров

Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН,
struchkov_n@rambler.ru

Аннотация. Методы газотермического напыления являются эффективными способами нанесения порошковых защитных покрытий на поверхности деталей машин и механизмов. В процессе газотермического напыления покрытие формируется из отдельных расплавленных и оплавленных частиц порошкового материала. Частицы с высокой скоростью соударяются с поверхностью, охлаждаются и застывают, образуя защитное покрытие. Многочисленные физико-механические процессы при ударе, деформации, охлаждении, затвердевании частиц, их взаимодействие с газовой средой определяют структуру и свойства покрытия. Одной из важных характеристик получаемых порошковых покрытий является их пористость с размерами пор в достаточно широком диапазоне $\sim 10^{-8} - 10^{-4}$ м.

Объектами исследования в работе являются износостойкие покрытия, полученные электродуговой металлизацией порошковой проволоки с тугоплавкими добавками корунда Al_2O_3 , проволок с добавками вольфрама W и tantalа Ta, а также оплавленные газопламенные покрытия с ультрадисперсными модифицирующими добавками шпинелей кобальта и меди.

Изучены зависимости открытой пористости износостойких модифицированных покрытий от технологических характеристик их получения. Для этого методом гидростатического взвешивания определены уровни открытой пористости образцов модифицированных покрытий на подложках. Показано, что открытая пористость существенно зависит от вида и содержания модификаторов порошкового материала, режимов напыления и последующей термической обработки газотермического покрытия.

Ключевые слова: газотермическое покрытие, электродуговая металлизация, порошковый материал, модификаторы, пористость, гидростатическое взвешивание

Research of open porosity of gas-thermal coatings with the modifying additives

N.F. Struchkov, D.I. Lebedev, G.G. Vinokurov

Institute of physical-technical problems of the North, Siberian branch of RAS
struchkov_n@rambler.ru

Abstract. Methods of gas-thermal dusting are effective ways of drawing powder protective coatings on a surface of details of cars and mechanisms. In the course of gas-thermal dusting the coating is formed of the separate melted and melted-off particles of powder material. Particles with a high speed collide with a surface, are cooled and stiffen, forming a protective coating. Numerous physicomechanical processes at blow, deformation, cooling, hardening of particles, their interaction with the gas environment define structure and properties of a coating. One of important characteristics of the received powder coatings is their porosity with sizes of a time in rather wide range of $10^{-4} - 10^{-8}$ m.

Research objects in work are the wearproof coatings received by arc metallization of a powder wire with refractory additives of corundum Al_2O_3 , a wires with additives of tungsten W and tantalum Ta and also the flowed gas-flame coatings with the ultradisperse modifying additives of spinels of cobalt and copper.

Dependences of open porosity of the wearproof modified coatings on technical characteristics on their receiving are studied. For this purpose the method of hydrostatic weighing has determined levels of open po-

rosity of samples of the modified coatings on substrates. It is shown that the open porosity significantly depends on a look and the maintenance of modifiers of powder material, the modes of dusting and the subsequent heat treatment of a gas-thermal coating.

Keywords: gas-thermal coatings, electric arc metallization, powder material, modifiers, porosity, hydrostatic weighing.

Введение

В настоящее время для упрочнения и восстановления деталей машин и механизмов широко применяются технологии газотермического напыления порошковых материалов [1-3]. Одной из основных характеристик получаемых порошковых покрытий является их пористость с размерами пор в весьма широком диапазоне $\sim 10^{-8} - 10^{-4}$ м [2, 4-6]. В износостойких покрытиях высокий уровень пористости с крупными порами ухудшает характеристики прочности и твердости, что приводит к снижению износостойкости. С другой стороны, при трении скольжения смазочное вещество, заполняющее мелкие поры покрытия, равномерно распределяется по контактным поверхностям трения. Это приводит к положительному эффекту износостойкости - снижениям коэффициента трения и интенсивности изнашивания.

Таким образом, вышеупомянутый широкий диапазон размеров пор обеспечивает большие возможности управления физико-механическими и триботехническими свойствами износостойких покрытий. Этим определяется несомненная актуальность исследования пористости газотермических покрытий с учетом их состава, содержания, технологических режимов нанесения и др. Для измерения открытой пористости порошковых материалов и покрытий широко применяется метод гидростатического взвешивания [7-11], основным достоинством которого является общая простота методики и доступность испытательного оборудования.

Целью данной работы является определение открытой пористости газотермических покрытий с тугоплавкими, минеральными и ультрадисперсными добавками методом гидростатического взвешивания с учетом влияния технологических режимов нанесения, содержания модификаторов и последующего оплавления.

Материалы и методика экспериментальных исследований

Объектами исследования в работе являются износостойкие покрытия, полученные электродуговой металлизацией порошковой проволоки с тугоплавкими добавками корунда Al_2O_3 (разработка Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН) [12], проволок с добавками вольфрама W и тантала Ta, а также оплавленные газопламенные

покрытия с ультрадисперсными модифицирующими добавками шпинелей кобальта и меди.

Порошковая проволока, содержащая тугоплавкий оксид Al_2O_3 , состоит из стальной оболочки с шихтой из смеси порошков феррохрома и оксида алюминия следующего состава: углерод 0,47 - 0,51% масс.; хром 2 - 4% масс.; оксид алюминия 10 - 15% масс.; железо - остальное. Диаметр порошковой проволоки равен 2,0 мм; начальный коэффициент заполнения составляет $\sim 0,35\text{-}0,4$. Покрытия с тугоплавкими добавками корунда Al_2O_3 нанесены на установке электродуговой металлизации ЭДУ-500 («Веха-1», г. Комсомольск-на-Амуре) при следующих технологических режимах электродуговой металлизации (табл. 1).

Таблица 1
Технологические режимы электродуговой
металлизации покрытий
с тугоплавкими добавками корунда

№ режима	Напряжение дуги U, В	Ток дуги I, А	Дистанция напыления L, мм
3	30	280-300	130
6	35	280-300	130
9	40	280-300	130

В порошковых проволоках с модифицирующими добавками вольфрама W и тантала Ta варьировалось содержание модификаторов в шихте – W (0,1%, 0,3% и 1%, масс.) и Ta (0,1%, 0,3% и 1%, масс.); основу порошкового материала представляет промышленный порошок ПГСР-4 системы Ni-Cr-B-Si; проволоки имеют диаметр 1,92мм. Покрытия с модифицирующими добавками вольфрама W и тантала Ta нанесены также на установке «ЭДУ-500» при технологических режимах: ток дуги - 200-220А, напряжение 38-40В, дистанция напыления 150-180 мм; толщина покрытий составляет 0,8-1,2мм.

Напыление и оплавление покрытий с ультрадисперсными добавками шпинелей кобальта (0,2 % масс.) и меди (0,2 % масс.) проводилось газовой горелкой «Mogul-9» (расход C_2H_4 – 12 л/мин; расход O_2 – 18 л/мин; расход порошка – 8 кг/ч; дистанция напыления – 100 мм). Основу порошкового материала покрытия также представляет промышленный порошок ПГСР-4 системы Ni-Cr-B-Si.

Для проведения измерений были изготовлены цилиндрические и прямоугольные образцы с

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТКРЫТОЙ ПОРИСТОСТИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

покрытием на торцевой стороне. Определение открытой пористости газотермических покрытий проводилось методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 9.304-87 [8].

При использовании данного метода, основным фактором, определяющим его точность, является степень насыщения открытых пор покрытия рабочей жидкостью. Применение керосина, обладающего высокой проникающей способностью, в качестве пропитывающей жидкости позволяет исключить дополнительные операции пропитки, необходимые при использовании других жидкостей [4, 6-7]. Поэтому в работе в качестве рабочей пропитывающей жидкости открытых пор покрытия был использован керосин.

Металлографический анализ структуры износостойких порошковых покрытий проведен на микроскопах «Neophot-32» и «Axio Observer D1m». Микроструктурные исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе TM3030 («Hitachi», Япония). Взвешивание образцов на воздухе и в жидкой среде проведены на электронных весах с точностью до 0,0001 г.

Результаты измерений и обсуждение

Измерение пористости газотермических покрытий с модифицирующими добавками методом гидростатического взвешивания проводилось по следующему порядку:

Взвешивание образца с покрытием (m) в сухом состоянии.

Пропитка образца с покрытием в керосине в течение одной сутки.

Взвешивание пропитанного образца с покрытием (m_2) на воздухе.

Взвешивание пропитанного образца с покрытием (m_1) в жидкости.

Открытая пористость определялась по следующей формуле [5]:

$$\Pi = \frac{(m_2 - m)\rho_0}{(m_2 - m_1)\rho_0 - m_0\rho_{ж}} \cdot 100\%,$$

где m – масса сухого образца с покрытием на воздухе; m_0 – масса подложки; m_1 – масса пропитанного образца с покрытием в жидкости; m_2 – масса пропитанного образца с покрытием на воздухе; ρ_0 – плотность подложки; $\rho_{ж}$ – плотность пропитывающей жидкости (керосина).

Массу подложки можно найти определением его объема и умножением на плотность стали или вычитанием из общей массы образца массу покрытия, предварительно измерив его толщину.

В табл. 2 приведены результаты измерения

открытой пористости покрытий с тугоплавкими добавками корунда, напыленных при разных технологических режимах (табл. 1).

Таблица 2
Результаты измерения открытой пористости покрытий с тугоплавкими добавками корунда

№ режима	m , г	m_1 , г	m_2 , г	m_0 , г	ρ_0 , $\text{г}/\text{см}^3$	$\rho_{ж}$, $\text{г}/\text{см}^3$	Π , %
3	9,3298	8,389	9,3317	9,0298	7,8	0,76	3,02
6	8,7099	7,8305	8,7109	8,4099	7,8	0,76	1,64
9	9,2965	8,3604	9,2977	8,9965	7,8	0,76	1,97

Как видно из таблицы 2, наименьшее значение 1,64% открытой пористости наблюдается у покрытия, полученного при режиме №6 (ток $I=280-300\text{A}$, напряжение $U=35\text{V}$, дистанция напыления $L=130\text{мм}$). При незначительном снижении напряжения дуги ($U=30\text{V}$) открытая пористость покрытия увеличивается практически вдвое, рост напряжения дуги до 40V также повышает пористость $\approx 2\%$. Таким образом, уровень пористости газотермического покрытия крайне чувствителен к изменению технологических режимов его получения.

Формирование структуры покрытия из множества частиц порошкового материала, вследствие их разбрзгивания, неполного расплавления в плазме и неплотной упаковки, приводит к образованию пористости. Поэтому наличие пор в газотермических покрытиях отражается на особенностях их структуры.

На рис. 1 приведены характерные структуры покрытий с тугоплавкими добавками Al_2O_3 , полученных при различных технологических режимах металлизации. Следует отметить, что модифицирующие добавки корунда являются тугоплавкими, температура плавления Al_2O_3 составляет 2050°C . Поэтому в процессе электродуговой металлизации частицы корунда (особенно крупные) только частично расплавляются. Из рис. 1 видно, что во всех покрытиях наблюдается наличие оксидных пленок и пор на границах деформированных частиц (сплэтов) и поры неправильной формы, образованные на границах нескольких частиц, вследствие их неплотной укладки. Высокая пористость покрытия, полученного по режиму №3 (табл. 1), определяется большими размерами таких пор сложной формы (рис. 1, а). Сопоставимость значений пористости покрытий, полученных по режимам №6 и №9, подтверждается относительной схожестью их структуры (рис. 1, б, в).

Следует отметить, что формирование таких пор (с очень широким диапазоном размеров) во всем объеме покрытия приводит к их выходу на

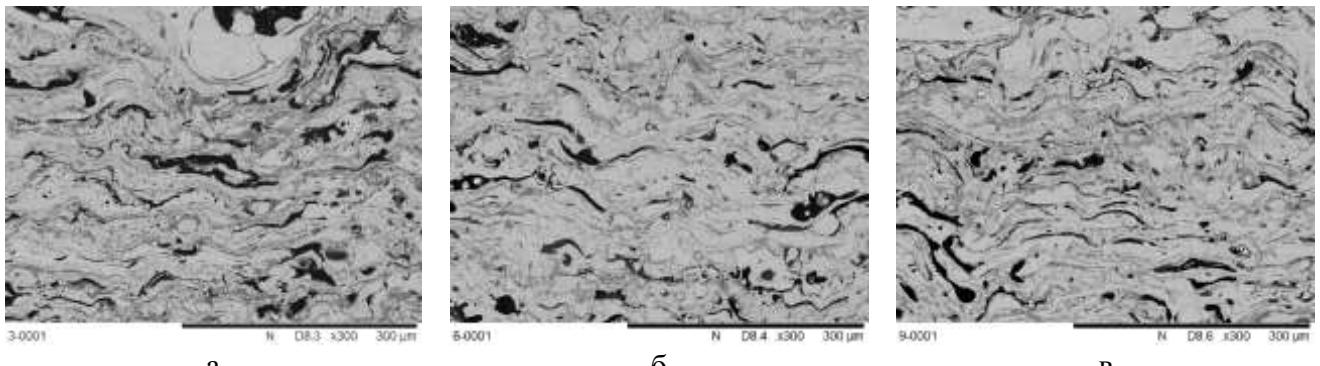


Рис.1. Структура покрытий с тугоплавкими добавками Al_2O_3 , полученных при различных технологических режимах (табл. 1): а – №3; б – №6; в – №9.

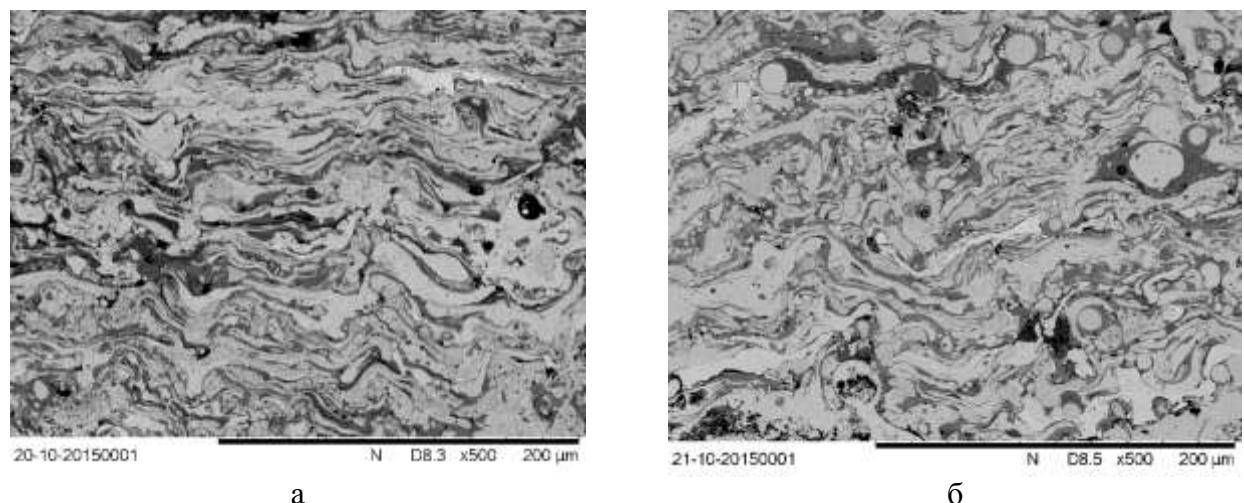


Рис.2. Структура покрытий с модифицирующими добавками вольфрама W и тантала Та: а – W (1%); б – Та (0,1%).

поверхность, т.е. образованию открытой пористости [2].

В табл. 3 приведены результаты измерения открытой пористости покрытий с модифицирующими добавками вольфрама W и тантала Та. Как видно из таблицы, при увеличении содержания модифицирующих добавок от 0,1% до 1% масс., пористость обоих видов покрытий изменяется немонотонным образом. Для покрытий с вольфрамом уровень пористости составляет от ≈4,9% до ≈8,7%, пористость покрытий с tantalом - от ≈5,9% до ≈7,8%.

На рис. 2 приведены изображения структуры покрытий с модифицирующими добавками вольфрама W и tantalа Та. Видно, что газотермические покрытия обоих видов имеют неоднородную слоистую структуру, состоят из наложенных друг на друга расплавленных частиц порошковой проволоки с прослойками оксидных пленок между ними. Поры, как и в случае покрытия с модифицирующими добавками корунда (рис. 1), образуются на границах и стыках

наложенных расплавленных и оплавленных частиц (рис. 2).

Анализ исследований показывает, что для дальнейшего повышения износостойкости газотермических покрытий широко используются способы их последующей термической обработки. При этом улучшается структура покрытия, становится более однородной; также снижаются и исчезают термические напряжения, значительно уменьшается пористость крупных размеров.

В работе проведены измерения пористости газопламенных покрытий с ультрадисперсными добавками шпинелей CoAl_2O_4 и CuAl_2O_4 . Вследствие меньшей температуры горения газовой горелки по сравнению с температурой электрической дуги, структура газопламенных покрытий формируется с большим уровнем пористости. Поэтому целесообразным является последующее оплавление газопламенных покрытий с целью улучшения их структуры.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТКРЫТОЙ ПОРИСТОСТИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Т а б л и ц а 3

Результаты измерения открытой пористости покрытий с модифицирующими добавками вольфрама W и тантала Ta

Модификатор	m , г	m_1 , г	m_2 , г	m_0 , г	ρ_0 , г/см ³	$\rho_{\text{ж}}$, г/см ³	Π , %
W (0,1%)	30,3112	27,401	30,3263	26,8396	7,8	0,76	4,87
W (0,3%)	30,687	27,743	30,7036	28,4245	7,8	0,76	8,67
W (1%)	29,9459	27,0855	29,9639	27,0722	7,8	0,76	7,48
Ta (0,1%)	29,1768	26,3757	29,1965	26,3743	7,8	0,76	7,85
Ta (0,3%)	30,6243	27,6768	30,6426	27,2778	7,8	0,76	5,94
Ta (1%)	31,1557	28,1373	31,1808	27,4086	7,8	0,76	6,73

Покрытия с ультрадисперсными добавками шпинелей CoAl_2O_4 и CuAl_2O_4 были подвергнуты оплавлению дополнительной обработкой газовой горелкой и далее, в термической печи. Как показали исследования, после оплавления структура газопламенных покрытий становится однородной, межчастичные поры практически отсутствуют. Измерения методом гидростатического взвешивания не обнаружили открытой пористости оплавленных покрытий в пределе точности метода, которая составляет $\approx 0,4\%$ [4,5].

На рис. 3 приведено изображение структуры оплавленного покрытия с модифицирующими добавками шпинели CoAl_2O_4 . Наблюдаются содержание неметаллических включений в покрытии, расположенных по границам частиц, формирующих покрытие при напылении, и сохраняющих свою форму при оплавлении. Эти включения представляют собой конгломерат частиц ультрадисперсных добавок, пропитанный флюсом, образующимся при оплавлении. Наличия поровых пространств или прослоек практически не наблюдается или их содержание предельно минимально; отдельные внутренние поры не имеют сообщения с поверхностью (рис. 3). Таким образом, последующим оплавлением газотермических покрытий системы Ni-Cr-B-Si можно практически устраниить их открытую пористость.

Заключение

1. Методом гидростатического взвешивания установлены уровни открытой пористости газотермических покрытий с модифицирующими добавками корунда Al_2O_3 , покрытий с добавками вольфрама W и тантала Ta, оплавленных газопламенных покрытий с ультрадисперсными добавками шпинелей CoAl_2O_4 и CuAl_2O_4 . Показано, что уровень открытой пористости газотермического покрытия существенно зависит от изменений технологических режимов его получения, содержания модификаторов и последующей термической обработки.

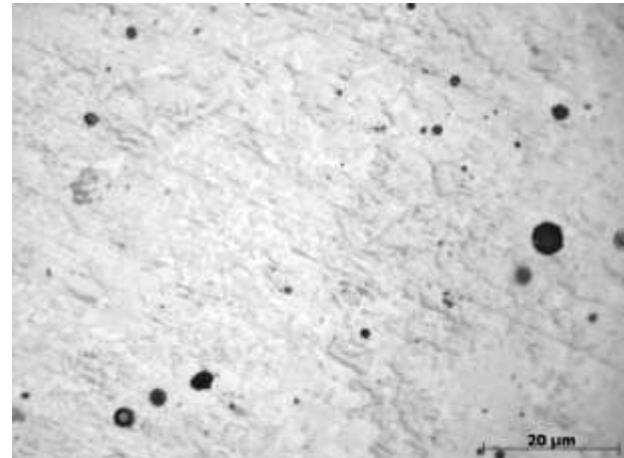


Рис.3. Структура оплавленного газопламенного покрытия с ультрадисперсными добавками CoAl_2O_4 .

2. Наименьшее значение 1,64% открытой пористости наблюдается у покрытия с добавками корунда, полученного при технологическом режиме №6 (ток $I=280-300\text{A}$, напряжение $U=35\text{V}$, дистанция напыления $L=130\text{мм}$). При незначительном снижении напряжения дуги (до $U=30\text{V}$) открытая пористость покрытия увеличивается практически вдвое, рост напряжения дуги до 40V также повышает пористость до $\approx 2\%$.

Для покрытий с вольфрамом уровень открытой пористости составляет от $\approx 4,9\%$ до $\approx 8,7\%$, пористость покрытий с tantalом - от $\approx 5,9\%$ до $\approx 7,8\%$.

3. Показано, что последующим оплавлением газотермических покрытий системы Ni-Cr-B-Si можно практически устраниить их открытую пористость. После оплавления структура газопламенных покрытий с ультрадисперсными добавками шпинелей CoAl_2O_4 и CuAl_2O_4 становится однородной, межчастичные поры практически отсутствуют, отдельные внутренние поры не имеют сообщения с поверхностью.

Литература

- Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.

2. Кудинов В.В., Пекшев П.Ю., Белащенко В.Е., Солоненко О.П., Сафиуллин В.А. Нанесение покрытий плазмой. – М.: Наука, 1990. – 408с.
3. Бороненков В.Н., Коробов Ю.С. Основы дуговой металлизации. Физико-химические закономерности. - Екатеринбург.: Издательство Уральского университета, 2012. -268 с.
4. Bussmann M., Mostaghimi J., Chandra S. On a three-dimensional volume tracking model of droplet impact. *Phys.Fluids*, 1999, v.11, p.1406-1417.
5. Mostaghimi J., Pasandideh-Fard M., Chandra S. Dynamics of splat formation in plasma spray coating process. *Plasma Chem. Plasma Proces.*, 2002, v.22, No:1, p.59-84.
6. Mostaghimi J., Chandra S. Splat formation in plasma-spray coating process. *PureAppl.Chem.*, 2002, v.74, No.3, p.441-445.
7. Исакаев Э.Х., Мордунский В.Б., Подымова Н.Б., Сидорова Е.В., Школьников Е.И. Определение пористости газотермических покрытий // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – №5. – С. 71-77.
8. ГОСТ 9.304-87 Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля. вед. 01.07.89. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 10 с.
9. Тушинский Л.И., Плохов А.В., Токарев А.О., Синдеев В.И. Методы исследований материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. – М.: Мир, 2004. – 384 с.
10. Рогожкин В.М., Акимова Л.В., Смирнов Ю.В. Определение пористости напыленных покрытий методом гидростатического взвешивания // Порошковая металлургия. – 1980. – №9(213). – С. 42-46.
11. Газотермическое напыление: учеб. пособие / кол. авторов: под общей ред. Л.Х.Балдаева. – М.: Маркет ДС, 2007. – 344 с.
12. Порошковая проволока для получения покрытий: патент 2048273 Рос. Федерации. № 93019989/02; заявл. 14.04.1993; опубл. 20.11.1995, Бюл. № 32. 3 с.
- References**
1. Hasui A., Morigaki O. Naplavka i napylenie. – М.: Mashinostroenie, 1985. – 240 p. [in Russian].
2. Kudinov V.V., Pekshev P. Yu., Belashchenko V.E., Solonenko O.P., Safiullin V. A. Nanesenie pokrytiy plasmoy. – М.: Nauka, 1990. – 408 p. [in Russian].
3. Boronenkov V.N., Korobov Yu.S. Osnovy dugovoy metallizatsii. Fiziko-khimicheskie zakonomernosti [Bases of arc metallization. Physical and chemical regularities]. - Ekaterinburg.: Izd. Ural. Univ, 2012.-268 p. [in Russian].
4. Bussmann M., Mostaghimi J., Chandra S. On a three-dimensional volume tracking model of droplet impact. *Phys.Fluids*, 1999, v.11, p.1406-1417.
5. Mostaghimi J., Pasandideh-Fard M., Chandra S. Dynamics of splat formation in plasma spray coating process. *Plasma Chem. Plasma Proces.*, 2002, v.22, No.1, p.59-84.
6. Mostaghimi J., Chandra S. Splat formation in plasma-spray coating process. *PureAppl.Chem.*, 2002, v.74, No. 3, p.441-445.
7. Isakayev E.Kh., Mordynsky V.B., Podymova N.B., Sidorova E.V., Shkol'nikov E. I. Opredelenie poristosti gazotermicheskikh pokrytiy [Determination of porosity of gas-thermal coatings] // Fizika I khimiya obrabotki materialov. – 2010. – No. 5. – Page 71-77 [in Russian].
8. State standart GOST 9.304-87. Pokrytiya gazotermicheskie. Obshchie trebovaniya I metody kontrolya [Thermal sprayed coatings. General requirements and methods of control]. – М.: Izd. standartov, 1988. – 10 p. [in Russian].
9. Tushinskiy L.I., Plokhov A.V., Tokarev A.O., Sindeev V.I. Metody issledovaniya materialov: Struktura, svoystva i protsessy naneseniya neorganicheskikh pokrytiy [Methods of researches of materials: Structure, properties and processes of drawing inorganic coatings]. – М.: Mir, 2004. – 384 p. [in Russian].
10. Rogozhkin V.M., Akimov L.V., Smirnov Yu.V. Opredelenie poristosti napylennykh pokrytiy metodom hidrostaticeskogo vzveshivaniya [Determination of porosity of the raised dust coatings by method of hydrostatic weighing] // Porosh. metallur. – 1980. – No. 9(213). – pp 42-46 [in Russian].
11. Gazotermicheskoe napylenie: uchebnoe posobie [Gas-thermal dusting:] / Baldaev L.Kh. (ed.). – М.: Market DS, 2007. – 344 p. [in Russian].
12. RF Pat. No. 2048273. Poroshkovaya provoloka dlya polucheniya pokrytiy [A powder wire for receiving coatings]: Appl. 20.11.1995, Bul. No. 32. 3 p. [in Russian].

Поступила в редакцию 12.03.2018