

УДК 621.762

**Ю.И. ЕВДОКИМЕНКО, В.М. КИСЕЛЬ, Г.В. ТКАЧЕНКО, Б.А. УРЮКОВ,
Г.А. ФРОЛОВ, В.С. ЦЫГАНЕНКО***Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев***СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
ИЗ НЕРАСПЛАВЛЕННЫХ ЧАСТИЦ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ
ВОЗДУШНО-ТОПЛИВНЫМ НАПЫЛЕНИЕМ**

Рассмотрены условия формирования ВВТН-покрытий из нерасплавленных частиц никеля, полученных методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления. Предложен метод расчета фрагментации и деформации металлической частички при ударе об мишень, основанный на уравнении сохранения энергии. Проведен расчет параметров никелевой частички при различных скоростях удара об недеформируемую поверхность. Исследованы свойства покрытия из никелевого порошка ПНЭ-1 дисперсностью +80 / -100 мкм, которое отличается практически нулевой пористостью, высокой адгезионной прочностью и однородной гранульной микроструктурой, образованной деформированными нерасплавленными частицами. Показана перспективность метода высокоскоростного воздушно-топливного напыления для нанесения никелевых покрытий на различные изделия.

Ключевые слова: никелевый порошок, высокоскоростное воздушно-топливное напыление, покрытия, свойства никелевых покрытий, микроструктура.

Введение

В зависимости от температуры плавления, дисперсности напыляемого материала, а также режима напыления формирование покрытий в процессе высокоскоростного воздушно-топливного напыления (ВВТН) может происходить как из частиц, которые находятся в расплавленном (полностью или частично) состоянии, так и из твердых частиц. В первом случае реализуется традиционный для газотермических методов механизм образования покрытий с характерной ламельной структурой, которая состоит из плоских «чешуек», образованных при растекании жидких (полужидких) капель, соударяющихся с препятствием. Во втором случае формирование покрытий происходит по характерному для «холодного» и «теплого» газодинамического напыления механизму (в англоязычной литературе – Solid Spraying). В этом случае частица, налетающая с высокой скоростью, в процессе ударной нагрузки испытывает значительное пластическое деформирование и закрепляется на подкладке или нижних слоях покрытия за счет металлургической связи. В этом случае нагревание частиц является лишь средством повышения их пластичности и снижение критической скорости соударения. Для таких покрытий характерна микроструктура, состоящая из плотно упакованных блоков, сдавленных в направлении соударения. Эти покрытия приобретают повышенную твердость и другие изменения механических

свойств, которые сопровождают интенсивную деформационную обработку. Очевидно, что существуют условия, когда оба механизма получения покрытий реализуются одновременно. Конечно, при гранулометрической неоднородности напыляемого порошка мелкие частицы могут быть расплавлены, а крупные – наноситься в твердом состоянии (или наоборот, когда мелкая частица успевает кристаллизоваться в струе на дистанции напыления). Также существенно может отличаться тепловое состояние частицы в центральной и периферийной зоне струи. Таким образом, выбор технологического режима напыления дает возможность обеспечить протекание процесса с реализацией того или другого механизма формирования покрытия с образованием заданной его структуры и набором соответствующих ей физико-механических свойств.

**1. Теоретическая оценка свойств
никелевого покрытия, полученного
по механизму «холодного»
газодинамического напыления**

Высокоскоростной удар металлической частицы о твердую мишень сопровождается не только ее сильной деформацией, достигающей десятков процентов за очень короткое (10^{-6} – 10^{-7} с) время, но и дроблением зерен вплоть до образования наноструктур, что наблюдается в технологическом процессе «холодного» газодинамического напыления [1 – 4].

Эффект дробления сопровождается упрочнением материала. Возможно, что он ответственен за повышение прочности металлических покрытий при высокоскоростном напылении. В этом плане представляет интерес оценка степени фрагментации зерен и упрочнения материала при соударении с мишенью.

Суть теоретической модели этого процесса основана на «элементарной» одномерной теории упругого удара Кильчевского [5], адаптированной в [6] к анализу пластической деформации металлической частицы в процессе ее сцепления с твердой основой.

Частица, как и в [6], моделируется цилиндром, который сохраняет цилиндрическую форму в процессе деформации при ударе о плоскую стенку. Материал подчиняется модели линейно упрочняемого тела, причем, при больших напряжениях сжатия, характерных для высокоскоростного удара, зависимость локальной пластической деформации от напряжения имеет вид, подобный закону Гука:

$$\frac{d\delta_1}{dz} = \frac{\sigma}{E_d}, \quad (1)$$

где $d\delta_1$ – изменение толщины диска с исходной толщиной dz , мысленно вырезанного в частице параллельно плоскости стенки (разность толщин исходного и деформированного диска); E_d – модуль линейного упрочнения материала; координата z направлена от свободного торца частицы к площадке контакта; σ – напряжение сжатия, которое принимается линейно распределенным по высоте цилиндра – частицы:

$$\sigma = \sigma_c \frac{z}{H}, \quad (2)$$

где H – высота частицы; σ_c – напряжение на контакте.

При расчете удельной работы фрагментации зерен металлической частицы использовалась формула Пуатье [7] для размера субзерна d_f в зависимости от местного напряжения сжатия σ :

$$d_f = K \frac{Gb}{\sigma}, \quad (3)$$

где K – коэффициент; G – модуль упругости; b – вектор Бюргерса.

Отметим, что коэффициент K сильно зависит от вида материала, способа его получения и обработки и может меняться от нескольких десятков до нескольких сотен даже для одного и того же материала. Было получено, что общая по объему V частицы работа фрагментации зерен оценивается формулой:

$$A_f = \frac{3}{K} \int_V \left(1 - \frac{d_f}{d_{f0}} \right) \sigma dV, \quad (4)$$

где d_{f0} – исходный размер зерна.

Принимается, что модуль линейного упрочнения, характеризующий прочность материала, изменяется вместе с изменением его структуры аналогично прочности в формуле Холла-Петча, т. е. пропорционально $d_f^{-1/2}$:

$$\frac{E_d}{E_{d0}} \approx \sqrt{\frac{d_{f0}}{d_f}}, \quad (5)$$

где E_d , E_{d0} – модули упрочнения материала, подвергнутого силовому воздействию, и исходного.

Для определения искомых структурных характеристик материала частицы при ударе о стенку используется уравнение сохранения энергии в виде

$$\frac{mu^2}{2} + U + A_f = \frac{mu_0^2}{2}, \quad (6)$$

где m – масса частицы; u_0 , u – начальная и текущая скорости деформируемой частицы; U – работа пластической деформации, выражение для которой получено в [6].

На рис. 1 – 3 представлены результаты расчетов деформации никелевой частицы, среднего по объему частицы модуля упрочнения и относительного среднего размера зерна (индекс av) в зависимости от скорости соударения частицы с недеформируемой плоской мишенью. Как видно, влияние коэффициента K оказывается существенным. Например, при скорости удара 400 м/с изменение K на порядок приводит к изменению расчетных значений упрочнения в 4 раза, а размера зерен – в 10 раз.

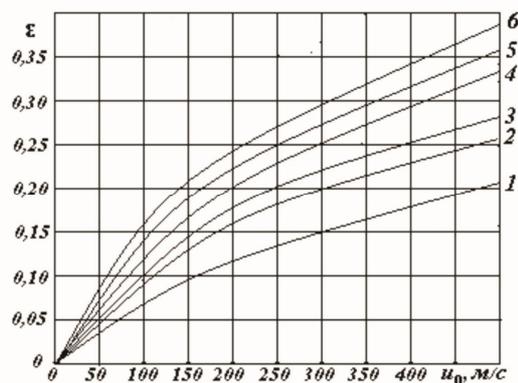


Рис. 1. Деформация никелевой частицы при ударе о мишень в зависимости от скорости удара при разных значениях коэффициента K : 1–6 – $K = 20, 40, 60, 100, 140, 200$, соответственно

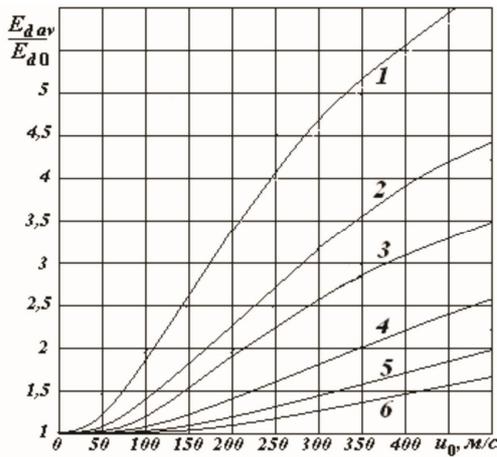


Рис. 2. Упрочнение частиц никеля в зависимости от скорости удара при разных значениях коэффициента К. Обозначения одинаковы с рис. 1

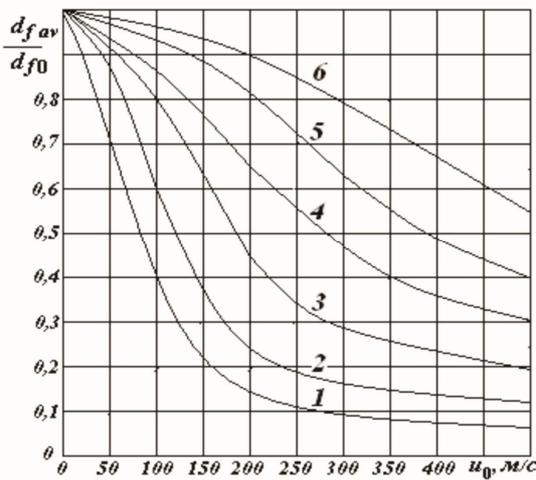


Рис. 3. Изменение размера зерна частиц никеля в зависимости от скорости удара при разных значениях К. Обозначения одинаковы с рис. 1

2. Напыление и исследование никелевого покрытия

В качестве модельного материала для исследования процесса формирования структуры ВВТН-покрытия из частиц, не достигающих температуры, плавления был выбран никель, являющийся основой большинства жаростойких и износостойких металлических покрытий и связки композиционных покрытий. Для напыления использовали промышленный порошок ПНЭ-1, получаемый электролитическим методом. Порошок был рассеян «Ротатом» на фракции +40/-50, +50/-63, +63/-80, +80/-100 мкм.

По методике [8] был проведен расчет энергетических параметров частиц указанных размеров в разгонном канале сопла модернизированной горелки ГВО-2М. На основании представлений о примерном постоянстве (без учета волновой структуры) параметров газовой струи в пределах ее газодинамического участка параметры частиц были экстраполированы на расстояние дистанции напыления. Результаты расчета и экстраполяции приведены в табл. 1

В соответствии с результатами расчета для напыления были выбраны две наиболее крупные фракции, частицы которых не достигают температуры плавления даже с учетом перехода при соударении с подложкой всей их кинетической энергии в тепловую.

Из порошка фракции +80/-100 мкм были изготовлены шлифы для металлографического исследования. Частицы порошка имели неправильную форму и многочисленные дефекты в виде пор и трещин. Некоторые частицы имели рыхлую фрагментарную структуру, вероятно представляя собой конгломераты мелких частиц.

Таблица 1

Энергетические параметры частиц никеля в выходном сечении горелки и на дистанции напыления 300 мм

Параметры частиц	Диаметр частицы, мкм				
	40	50	63	80	100
Скорость в выходном сечении канала горелки, м/с	463	421	381	343	310
Скорость на дистанции напыления, м/с	635	580	525	465	405
Температура в выходном сечении канала горелки, К	1615	1483	1327	1161	1015
Температура на дистанции напыления, К	1565	1490	1355	1210	1060

Измеренная (при нагрузке 20 г) микротвердость частиц лежит в двух диапазонах —

1,35–1,45 ГПа и 1,85–1,95 ГПа без промежуточных значений. Справочное значение микротвердости

литого никеля 1,8 ГПа. Напыление производили на стальные подложки размером 200×25×5 мм, которые предварительно были подвергнуты абразивноструйной обработке карбидом кремния дисперсностью 160–250 мкм.

Напыление выполняли модернизированной горелкой ГВО-2М при работе на топливной паре воздух/уайт-спирит при стехиометрическом соотношении компонентов. Давление в камере сгорания составляло 1,0 МПа, расход порошка – $4,5 \pm 0,5$ г/с.

Из напыленных образцов были изготовлены шлифы для металлографического исследования. На рисунке 4 представлены изображения поперечного шлифа покрытия толщиной 1,8 мм, полученного за шесть проходов пятна напыления (300 мкм за один проход). На всех изображениях подложка расположена горизонтально внизу. Изображение структуры покрытия получены на металлографическом микроскопе МИМ-9.

Травление шлифа производилось реактивом Марбле (250 мл HCl, 225 мл H₂O, 50 г CuSO₄) поэтапно, что позволило выявить различную скорость реакций на участках покрытия, образованных из различных частиц.

Различие скоростей реакций травления на различных частицах, выделяя отдельные из них (или их конгломераты), дает возможность оценить необычную плотность упаковки частиц и высокую степень их деформации, являющиеся отличительной особенностью этой микроструктуры. На рисунке 4 показан набор таких проявившихся после десятиминутного травления светлых включений, имеющих максимальный размер более 100 мкм.

Анализ этих изображений позволяет выделить характерную форму единичных частиц, наиболее явно представленную включениями на рис. 4, а.

Многообразие и сложность форм включений объясняются тем, что большинство из них состоит из нескольких частиц, границы между которыми выявляются лишь при более детальном рассмотрении. Формирование такого конгломерата из трех частиц, две из которых имеют подобную форму, наглядно демонстрирует рис. 4, б.

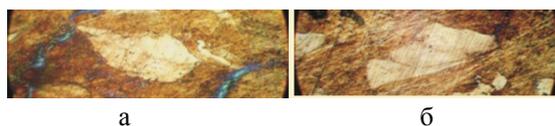


Рис. 4. Форма частиц, образующих никелевое ВВТН-покрытие из порошка ПНЭ-1 дисперсностью +80/-100 мкм. Ширина поля 250 мкм

В табл. 2 приведены максимальный (L_{\max}) и минимальный (L_{\min} – расстояние между двумя параллельными противоположными касательными к

контуру частицы) размеры нескольких частиц характерной формы. Отношение этих размеров для большинства идентифицированных единичных частиц лежит в диапазоне 2–3,5, что однозначно указывает на то, что в момент деформирования они находились в твердом состоянии.

При пластической деформации сохраняется объем частицы. Поэтому для расчета деформации частицы можно поступить следующим образом. Проекция напыленной частицы на плоскость, параллельную поверхности напыления, аппроксимируется параллелепипедом со сторонами L_{\max} и L_{\min} . Деформация определяется через значение δ (толщина частицы), т. е. она равна:

$$\varepsilon = \frac{D - \delta}{D} = 1 - \frac{\delta}{D},$$

где D – первоначальный диаметр сферической частицы. Отсюда следует:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\pi D^3}{6 L_{\max} L_{\min}}.$$

Таблица 2
Геометрические характеристики некоторых частиц в микроструктуре покрытий

Номер	L_{\max} ,	L_{\min}	ε
1	115	45	0,18
2	120	44	0,20
3	113	55	0,32
4	150	42	0,33
5	124	45	0,24
6	100	45	0,06
7	171	58	0,57
8	126	42	0,20
9	142	34	0,12
10	118	39	0,08
11	118	55	0,35
12	132	50	0,36
13	163	39	0,33
14	166	47	0,46
15	110	55	0,30
16	102	45	0,08
17	116	58	0,37
19	100	56	0,24
20	102	43	0,03
Средняя деформация			0,26

В приповерхностном слое покрытия толщиной не более 150 мкм имеются отпечатки выкрошившихся при изготовлении шлифа малодеформированных крупных частиц, показанные на рис. 5. Ве-

роятно, они находились в периферийной зоне струи и имели энергетические параметры, недостаточные для образования прочных когезионных связей.

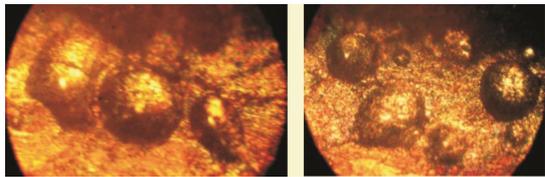


Рис. 5. Отпечатки частиц, выкрошившихся из покрытия при шлифовании. Ширина поля – 250 мкм

Наличие такого рода отпечатков является еще одним доказательством, что формирование покрытия происходит по механизму подобному ударному прессованию.

Таким образом, микроструктура исследуемого покрытия является гранульной и образована главным образом твердыми частицами, претерпевшими в момент соударения пластическую деформацию.

Для средних значений скорости соударения 430 м/с (табл. 1) и размера частиц 90 мкм экспериментальные данные по деформации частиц согласуются с расчетными при значении $K = 60$ (рис. 5).

Измерение микротвердости покрытия, проведенное при нагрузке 20 г, показало, что микротвердость участков основной массы светлых включений (например, рис. 6) находится на уровне исходного порошка (1,35–1,7 ГПа). Значительно меньшее количество участков встречается с повышенной микротвердостью (до 2,3 ГПа). Это не удовлетворяет расчетным результатам, приведенными на рис. 2 для $K = 60$ (кривая 3), согласно которым упрочнение может достичь 3 раз. По-видимому, это связано с тем, что теория рассматривает деформацию относительно холодных частиц. В тоже время температура частиц на дистанции напыления превышала 1000 К (табл. 1). Кроме того, микротвердость измерялась на частицах ~ 100 мкм, а согласно рис. 3, кривая 3, упрочнение частиц никеля возрастает в 3 раза для субзерна d_f при отношении $d_f/D \approx 0,2$.

Адгезионная прочность покрытия, измеренная штифтовым методом на шести образцах, составила 65–72 МПа, что несколько ниже адгезионной прочности никелевых детонационных покрытий. Однако необходимо учитывать, что нанесение модельного покрытия производилось с недопустимой в газотермическом напылении толщиной слоя, наносимого за один проход пятна напыления (300 мкм при рекомендуемом максимуме 50 мкм). С учетом этого обстоятельства значение измеренной адгезионной прочности следует считать убедительным свиде-

тельством низкого уровня остаточных напряжений в покрытии.

Вывод

Свойства никелевого ВВТН-покрытия, полученного из нерасплавленных частиц и экономические показатели процесса ВВТН (в первую очередь, стоимость энергоносителей, производительность процесса и коэффициент использования порошка) позволяют рекомендовать промышленное нанесение покрытий из никеля методом ВВТН на относительно крупные изделия, такие как каталитические пластины реакторов химического синтеза или пластины кристаллизаторов машин непрерывного литья.

Литература

1. Алхимов, А.П. Газодинамическое напыление. Экспериментальное исследование напыления [Текст] / А.П. Алхимов, В.Ф. Косарев, А.Н. Папырин // ПМТФ. – 1998. – №2, Т. 51. – С. 182 – 188.
2. Van Steenkiste, T.H. Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large particles [Text] / T.H. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teed // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V. 154 – P. 237 – 252.
3. Алхимов, А.П. Научные основы технологии холодного газодинамического напыления (ХГН) и свойства напыленных материалов [Текст]: моногр. / А.П. Алхимов, В.Ф. Косарев, А.В. Плохов. – Новосибирск: НГТУ, 2006. – 280 с.
4. Пористость и наноструктурные образования в покрытиях, нанесенных методом холодного газодинамического напыления [Текст] / Л.И. Тушинский, А.П. Алхимов, С.В. Клинок, В.Ф. Косарев, А.В. Плохов, Н.С. Мочалина, Е.С. Сидякина // Технология металлов. – 2008. – № 3. – С. 19 – 23.
5. Кильчевский, Н.А. Теория соударения твердых тел [Текст]: моногр. / Н.А. Кильчевский. – К.: Наукова думка, 1969. – 246 с.
6. Урюков, Б.А. Теоретическая модель сцепления пластичной частицы с основой при высокоскоростном соударении [Текст] / Б.А. Урюков, Г.В. Ткаченко // Порошковая металлургия. – 2009. – Т. 3/4. – С. 57 – 73.
7. Пуарье, Ж.П. Высокотемпературная пластичность кристаллических тел [Текст]: моногр. / Ж.П. Пуарье. – М: Металлургия, 1982. – 272 с.
8. Исследование процессов в горелочных устройствах для высокоскоростного газопламенного напыления порошковых материалов с использованием расходного способа воздействия на поток [Текст] / В.И. Тимошенко, И.С. Белоцерковец, В.П. Галинский, В.Х. Кадыров, В.М. Кисель, Ю.И. Евдокименко // Инж.-физич. журнал. – 2001. – №6 (74). – С. 156 – 161.

Поступила в редакцию 1.06.2012

Рецензент: д-р техн. наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом А.П. Уманский, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев.

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЕВИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ З НЕРОЗПЛАВЛЕНИХ ЧАСТИНОК ВИСОКОШВИДКІСНИМ ПОВІТРЯНО-ПАЛИВНИМ НАПИЛЕННЯМ

Ю.І. Євдокименко, В.М. Кисіль, Г.В. Ткаченко, Б.О. Урюков, Г.О. Фролов, В.С. Цыганенко

Розглянуті умови формування ВППН-покриттів з нерозплавлених частинок нікелю, отриманих методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення. Запропонований метод розрахунку фрагментації і деформації металевої частинки при ударі об мішень, заснований на рівнянні збереження енергії. Проведено розрахунок параметрів нікелевої частинки при різних швидкостях удару об поверхню, що не деформується. Досліджені властивості покриття з нікелевого порошку ПНЕ-1 дисперсністю +80 / –100 мкм, яке відрізняється практично нульовою пористістю, високою адгезійною міцністю і однорідною гранульною мікроструктурою, утвореною деформованими нерозплавленими частинками. Показана перспективність методу високошвидкісного повітряно-паливного напилення для нанесення нікелевих покриттів на різні вироби.

Ключові слова: нікелевий порошок, високошвидкісне повітряно-паливне напилення, покриття, властивості нікелевих покриттів, мікроструктура.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE NICKEL COATINGS RECEIVED FROM NOT FUSED PARTICLES BY HIGH-VELOCITY AIR-FUEL SPRAYING

Yu.I. Evdokimenko, V.M. Kysil, G.V. Tkachenko, B.A. Uryukov, G.A. Frolov, V.S. Tsuganenko

Conditions of HVAF-coatings formation from not fused nickel particles received by a method of a high-speed air-fuel spraying are considered. The method of a fragmentation and deformation calculation of a metal part is offered at blow about a target, based on the equation of energy conservation. Calculation of nickel part parameters is carried out at various speeds of blow about not deformable surface. Properties of coatings from nickel powder ПНЭ-1 by dispersion of +80/–100 μm which differs practically zero porosity, high adhesive durability and the homogeneous granular microstructure formed by deformed not fused particles are investigated. Perspectivity of high-speed air-fuel spraying method for application of nickel coatings on various products is shown.

Key words: nickel powder, high-velocity air-fuel spraying, coatings, properties of nickel coatings, microstructure.

Євдокименко Юрій Игоревич – научный сотрудник отдела высокотемпературных процессов и испытаний материалов ракетно-космической техники Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: yevd@meta.ua.

Кисель Вячеслав Михайлович – старший научный сотрудник отдела высокотемпературных процессов и испытаний материалов ракетно-космической техники Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: vyacheslav.kysil@gmail.com.

Ткаченко Галина Васильевна – младший научный сотрудник отдела высокотемпературных процессов и испытаний материалов ракетно-космической техники Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: uryukov@meta.ua.

Урюков Борис Алексеевич – д-р техн. наук, профессор, ведущий научный сотрудник отдела высокотемпературных процессов и испытаний материалов ракетно-космической техники Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина.

Фролов Геннадий Александрович – д-р техн. наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом высокотемпературных процессов и испытаний материалов ракетно-космической техники Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: g_frolov@nbi.com.ua.

Цыганенко Вера Сергеевна – научный сотрудник отдела высокотемпературных процессов и испытаний материалов ракетно-космической техники Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: g_frolov@nbi.com.ua.