

УДК 66.017:66.018.2

DOI: 10.15372/PMTF202215171

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МЕТОДА МЕХАНИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ КОМПОЗИЦИОННОЙ СМЕСИ TiC–Ni НА СОДЕРЖАНИЕ КАРБИДА ТИТАНА В ПОКРЫТИЯХ, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

А. Е. Чесноков, А. В. Смирнов, В. Ф. Косарев,
С. В. Клинков, К. А. Скороход

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mails: chae@itam.nsc.ru, asmirnov_04@mail.ru, vkos@itam.nsc.ru, klyiii@yandex.ru,
skorokhod@itam.nsc.ru

Исследуется влияние метода подготовки композиционной смеси состава TiC — n Ni ($n = 40, 50, 75$ % — объемная доля никеля) на содержание карбидов в материале покрытия, полученного методом холодного газодинамического напыления. Показано, что при получении покрытий из порошковой смеси, приготовленной в V-образном смесителе, содержание карбида титана ниже, чем у покрытий, полученных из порошков, механически обработанных в высокоэнергетической планетарной мельнице. В случае перемешивания порошковой смеси в V-образном смесителе мелкие частицы карбида титана при напылении не достигают поверхности подложки вследствие торможения в ударно-сжатом слое газа, возникающем при натекании сверхзвуковой струи на преграду, и поэтому не участвуют в формировании покрытия. Напыление механически обработанного порошка, состоящего из композитных агломерированных частиц TiC–Ni, позволяет значительно (приблизительно в 1,8 раза) увеличить содержание карбидов в покрытии.

Ключевые слова: высокоэнергетическая планетарная мельница, холодное газодинамическое напыление, композиционные покрытия, карбид титана

Введение. Композиционный материал из металлокерамических частиц на основе карбида титана, полученных путем механического измельчения компакта, синтезированного методом самораспространяющегося высокотемпературного (СВ) синтеза, характеризуется уникальными физико-механическими свойствами, что позволяет использовать его в качестве покрытий поверхности деталей и отдельных механических узлов, защищающих от интенсивного абразивного износа. СВ-синтез из порошков реагентов стехиометрического состава с заданной объемной долей металлического связующего является высокопроизводительным процессом с низкими энергозатратами. В работе [1] показано, что увеличение объемной доли металлического связующего (никель-хромового сплава) в реагирующей порошковой смеси (титан — углерод) с 19 до 50 % приводит к уменьшению среднего размера

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 19-19-00335) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Механика” (Институт теоретической и прикладной механики СО РАН).

© Чесноков А. Е., Смирнов А. В., Косарев В. Ф., Клинков С. В., Скороход К. А., 2023

частиц синтезированных карбидов в композиционном материале с 5,0 до 0,1 мкм, при этом их объемная доля увеличивается в несколько раз.

Следует отметить, что характерный размер частиц, используемых при холодном газодинамическом напылении (ХГН), находится в диапазоне $20 \div 40$ мкм. С учетом того, что средний размер частиц карбида титана для металлокерамического материала с объемной долей металлического связующего 19 % равен 5 мкм, такая смесь характеризуется высокой микротвердостью и низкой пластичностью. Обработка данного материала методом ХГН, при котором температура частицы значительно меньше температуры плавления металлического связующего, подобна процессу абразивной обработки поверхности. Увеличения объемной доли металлического связующего в металлокерамическом материале до 50 % недостаточно для формирования сплошного покрытия [2]. Таким образом, для создания более благоприятных условий для формирования покрытий из таких материалов необходимо увеличить содержание металлического связующего в напыляемом порошке. Однако при СВ-синтезе металлокерамического компакта увеличение объемной доли металлического связующего до значений, превышающих 50 %, приводит к интенсивному отводу выделяющегося тепла и прекращению реакции синтеза. В экспериментах [3–6] в качестве материала, напыляемого для получения композиционных покрытий, используются механически перемешанные порошковые смеси двух и более компонентов. Несмотря на одинаковое соотношение компонентов, в напыляемых композиционных порошках, подготовленных механическим смешиванием, и порошках, полученных путем измельчения металлокерамического компакта после СВ-синтеза, структура, а также размеры и форма частиц карбидов различаются. Недостаточное количество экспериментальных данных об использовании таких порошков требует проведения дополнительных экспериментов.

Методика эксперимента. В экспериментах использовались исходный порошок никеля марки ПНКУТ-1 со средним размером частиц $D_{mean} = 26,1$ мкм (стандартное отклонение $SD = 18,9$ мкм) и порошок карбида титана со средним размером частиц $D_{mean} = 29,1$ мкм ($SD = 14,5$ мкм). Порошок карбида титана получен в результате СВ-синтеза в свободном режиме горения смеси реагирующих компонентов (титана и углерода стехиометрического состава). Этапы подготовки реакционной порошковой смеси, методика проведения СВ-синтеза и результаты исследований готового продукта подробно изложены в работе [1]. Для нанесения композиционных покрытий методом ХГН смеси порошков на основе карбида титана подготавливались путем механического перемешивания с использованием вибростенда и механической обработки в высокоэнергетической планетарной мельнице. Состав смесей, способ механического перемешивания представлены в табл. 1 (n — объемная доля Ni, d_{pm} — средний размер частиц). Перемешивание компонентов порошковых смесей 1–3 (см. табл. 1) на вибростенде осуществлялось в течение 8 ч. Гистограммы объемного распределения частиц по размерам определялись на лазерном дифракционном анализаторе LS 13 320 (Beckman Coulter). На рис. 1 показаны

Таблица 1

Характеристики напыляемых смесей

Смесь	$n, \%$	Способ механического перемешивания	$d_{pm}, \text{мкм}$	$SD, \text{мкм}$
1	40	Вибростенд	28,3	16,2
2	50	Вибростенд	26,8	17,6
3	75	Вибростенд	23,4	12,2
4	40	Механическая обработка в планетарной мельнице	12,4	8,2
5	50	Механическая обработка в планетарной мельнице	13,8	9,6
6	75	Механическая обработка в планетарной мельнице	24,2	25,9

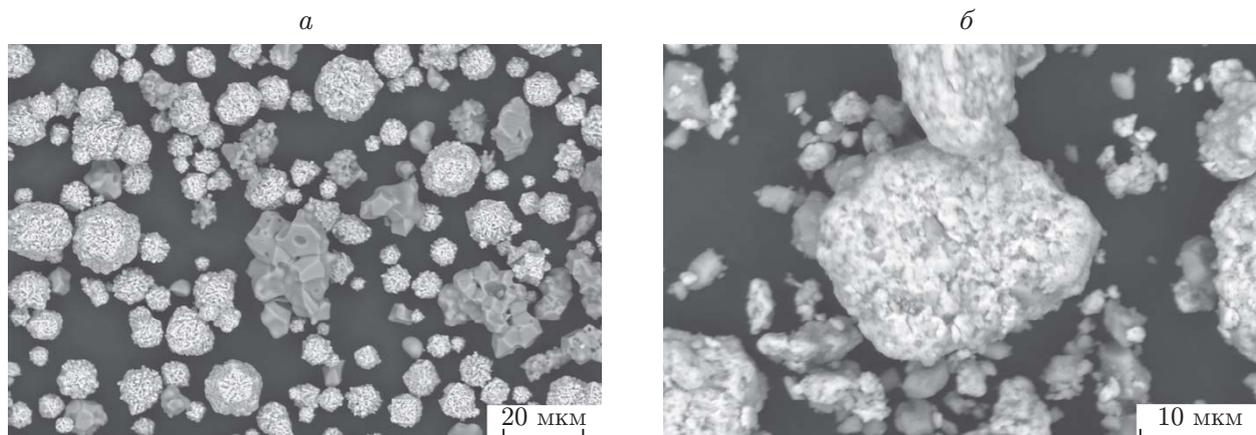


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей отдельных частиц порошковой смеси 1 (а) и смеси 4 (б):

светлые области — частицы никеля, темные — частицы карбида титана

микрофотографии поверхности частиц порошка, полученные на электронном микроскопе Evo MA15 (Carl Zeiss) с использованием детектора обратнорассеянных электронов, оснащенного приставкой для микрорентгеноспектрального анализа Oxford Instruments X-Max 80 mm² (Великобритания). Видно, что частицы карбида титана и никеля равномерно распределены, при этом размер и форма отдельных частиц не изменились.

Композиционные смеси 3–5 (см. табл. 1) содержат частицы карбида титана размером менее 40 мкм и порошок никеля. Механическая обработка порошковых смесей проводилась в высокоэнергетической планетарной мельнице “Активатор-2SL” в воздушной атмосфере в течение 18 ч при постоянном ускорении мелющих тел (стальные шары диаметром 5 мм), равном 20g; масса загружаемых шаров для каждого барабана составляла 160 г, масса загрузки обрабатываемого материала — 30 г.

Крупные частицы карбида титана состоят из спеченных более мелких частиц (см. рис. 1, а), соответственно механическая обработка сопровождается их измельчением. При нагреве, обусловленном деформацией материала при соударении с мелющими телами, частицы никеля становятся более пластичными, взаимодействуют друг с другом, образуя агломераты больших размеров.

На рентгенограммах порошковых смесей, полученных на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker Corporation, США) с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения, достаточно корректно определяется объемный состав смесей: дифракционные пики соответствуют табличным значениям объемных долей карбида титана и никеля.

Нанесение покрытий проводилось на установке ХГН (Институт теоретической и прикладной механики СО РАН) с помощью осесимметричного сопла Лавалья длиной 140 мм с диаметрами критического и выходного сечений 2,8 и 6,5 мм соответственно. В качестве рабочего газа использовался воздух, давление в камере поддерживалось равным 3,0 МПа, температура в камере составляла 600 °С. Расстояние от среза сопла до подложки равно 30 мм, сопло двигалось относительно подложки со скоростью 25 мм/с [7].

Результаты исследования и их обсуждение. Для исследования структуры покрытий были подготовлены шлифы, микрофотографии которых представлены на рис. 2. Напыленное покрытие имеет плотную структуру с четко выраженными границами отдельных частиц никеля, между которыми наблюдаются микротрещины. Частицы карбида титана равномерно распределены по объему покрытия. Характеристики покрытий (пористость δ и микротвердость $\text{HV}_{0,3}$) приведены в табл. 2.

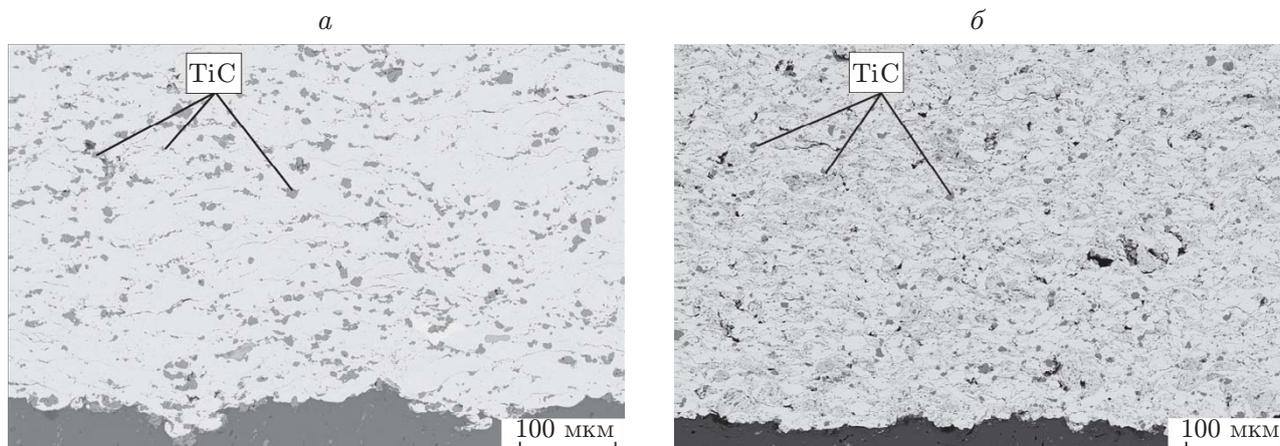


Рис. 2. Микрофотографии шлифов поперечного среза покрытий, полученных из порошковой смеси 1 (а) и смеси 4 (б)

Таблица 2

Характеристики покрытий

Смесь	HV _{0,3}	SD, мкм	δ , %
1	259	55	3,00
2	324	28	1,14
3	284	15	0,66
4	399	41	1,09
5	470	77	0,91
6	279	31	3,03

Таблица 3

Элементный состав среза покрытий

Смесь	с, %			N, %		
	C	Ti	Ni	C	Ti	Ni
1	2,39	9,53	88,08	10,48	10,48	79,04
2	1,86	12,11	86,03	8,34	8,34	83,32
3	0,74	2,96	96,30	3,43	3,43	91,14
4	3,26	12,86	83,88	13,75	13,75	72,50
5	2,64	10,51	86,85	11,44	11,44	77,12
6	1,53	6,08	92,39	6,95	6,95	86,10

При определении элементного состава покрытий методом EDS для каждой смеси было проанализировано по 15 фрагментов покрытий с различным увеличением. В табл. 3 представлены полученные осредненные значения массовой c и атомной N долей основных химических элементов, входящих в состав покрытий.

Анализ рис. 2 показывает, что в структуре покрытий объемная доля частиц карбида титана пропорциональна их объемной доле в составе напыляемой порошковой смеси, что подтверждает элементный состав покрытий (см. табл. 3). Анализ элементного состава покрытий позволяет сделать вывод, что при напылении порошковых смесей, подготовленных в планетарной мельнице, содержание карбида титана в материале покрытия больше, чем при напылении порошковой смеси, подготовленной на вибростенде.

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенофазового анализа для получения количественной характеристики компонентов композиционного состава покрытия имеет ограничения на глубину анализируемого покрытия [8] и на объем образца при определении массовой доли химических соединений (элементов). В данном случае использование программного пакета с открытым исходным кодом ImageJ, в основу которого заложены алгоритмы математической обработки изображений, позволит дополнительно определить количественные характеристики отдельных графических объектов [9]. В результате анализа и обработки 15 изображений структуры шлифов с различным увеличением для каждого покрытия построена функция плотности распределения размеров закрепившихся в его объеме частиц карбидов (рис. 3).

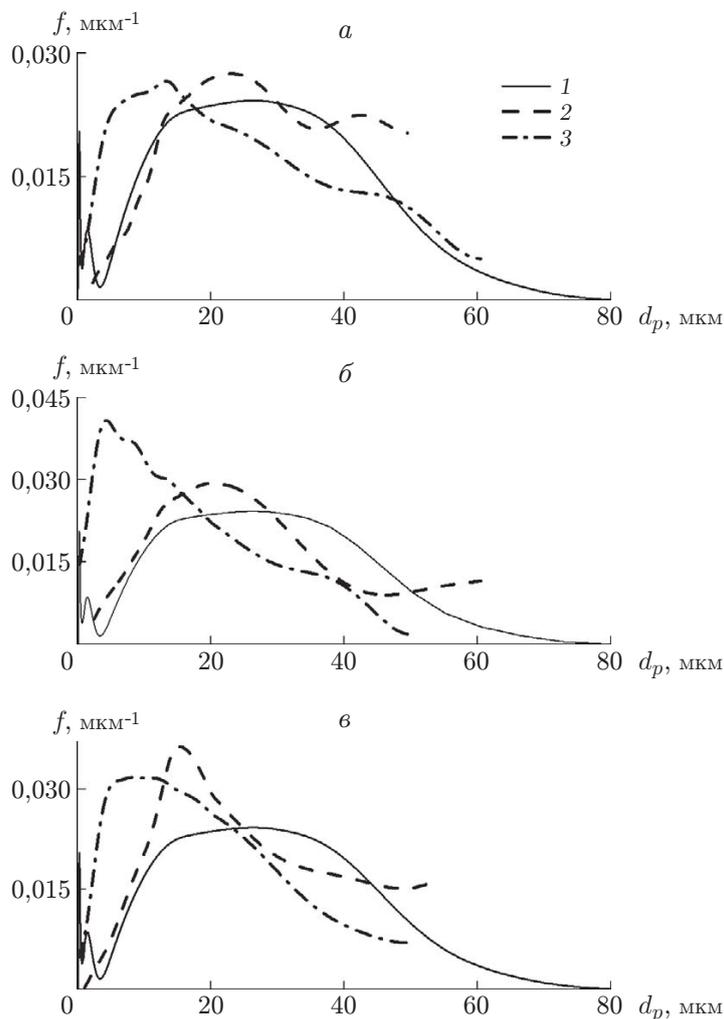


Рис. 3. Функция плотности распределения размеров частиц карбидов, закрепившихся в объеме покрытий, полученных из порошковой смеси состава TiC — 40 % Ni (а), TiC — 50 % Ni (б), TiC — 75 % Ni (в):

1 — дифференциальная функция плотности распределения размеров исходных частиц карбида титана, 2, 3 — экспериментальные распределения размеров частиц карбида титана в покрытиях, сглаженные методом Фурье (2 — перемешивание на вибростенде, 3 — механическая обработка в планетарной мельнице)

На рис. 3 видно, что в материале покрытий, полученных из порошковых смесей, приготовленных путем механического перемешивания с использованием вибростенда, количество закрепившихся частиц карбида титана, размер которых находится в диапазоне $0 \div 10$ мкм, значительно меньше, чем в смеси, подготовленной путем механической обработки. Механическая обработка позволяет получить агломерированные частицы с равномерно распределенными в их объеме включениями карбида титана размером до 5 мкм. Таким образом, механическая обработка позволяет закрепить большее количество мелких частиц карбидов в объеме материала покрытия.

Следует отметить отсутствие в покрытиях частиц карбидов размером более 40 мкм, наличие которых фиксирует дифференциальная функция плотности распределения размеров исходных частиц карбида титана (см. рис. 3), поскольку для смесей 1–3 при высокоскоростном соударении с поверхностным слоем покрытия крупные частицы карбида титана фрагментируются.

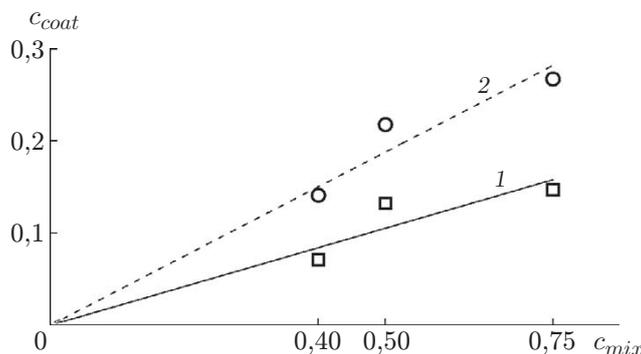


Рис. 4. Зависимость объемной доли c_{coat} частиц карбидов, закрепившихся в материале покрытия, от их объемной доли c_{mix} в напыляемой смеси и метода ее приготовления:

1 — порошковая смесь для напыления, подготовленная на вибростенде; 2 — порошковая смесь, полученная путем механической обработки в планетарной мельнице; точки — экспериментальные данные, линии — аппроксимации экспериментальных данных

На рис. 4 приведена зависимость объемной доли частиц карбидов, закрепившихся в материале покрытия, от их объемной доли в напыляемой смеси и метода ее приготовления. Линейные аппроксимации (см. рис. 4) показывают, что содержание карбида титана в покрытии, полученном из механически обработанного в планетарной мельнице порошка, существенно (в 1,8 раза) больше, чем в покрытии из порошка, подготовленного путем механической обработки смеси.

Таким образом, в покрытии, полученном из смесей 4–6, объемная доля карбида титана больше, чем в покрытии, полученном из смесей 1–3. Это может быть объяснено двумя факторами: 1) при подготовке порошка путем перемешивания на вибростенде имеющиеся мелкие частицы карбида титана существенно тормозятся в ударно-сжатом слое газа, возникающем при натекании сверхзвуковой струи на преграду, что уменьшает вероятность их закрепления в покрытии; 2) при механической обработке порошка мелкие частицы карбида титана оказываются внедренными в металлическую матрицу сравнительно крупного композитного агломерата. Крупные композитные частицы формируют покрытие, содержащее большое количество мелких частиц карбида титана, что приводит к увеличению объемной доли частиц карбида титана в покрытии.

Заключение. При получении покрытий из механически обработанных порошков объемная доля частиц карбида титана увеличивается за счет увеличения в них объемной доли более мелких частиц. При подготовке порошка путем перемешивания на вибростенде имеющиеся мелкие частицы карбида титана существенно тормозятся в ударно-сжатом слое газа, возникающем при натекании сверхзвуковой струи на преграду, что уменьшает вероятность их закрепления в покрытии, а в случае механически обработанного порошка мелкие частицы карбида титана оказываются внедренными в металлическую матрицу сравнительно крупной композитной частицы. Крупные композитные частицы формируют покрытие, содержащее большое количество мелких частиц карбида титана, что приводит к увеличению объемной доли карбида титана в покрытии. Таким образом, механическая обработка порошков в планетарной мельнице позволяет значительно (приблизительно в 1,8 раза) увеличить содержание карбидов в покрытии.

Авторы выражают благодарность Т. М. Видюк и В. С. Шикалову за подготовку образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Solonenko O. P., Ovcharenko V. E., Ulianitsky V. Y., et al.** Effect of the microstructure of SHS powders of titanium carbide — nichrome on the properties of detonation coatings // J. Surface Investigat. 2016. V. 10, N 5. P. 1040–1047.
2. **Kosarev V. F., Klinkov S. V., Chesnokov A. E., et al.** Production of TiC–Co and TiC–NiCr composite powders and study of their interaction with a target under cold spray conditions // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1945. 012072(9).
3. **Yandouzi M., Böttger A. J., Hendrikx R. W. A., et al.** Microstructure and mechanical properties of B₄C reinforced Al-based matrix composite coatings deposited by CGDS and PGDS processes // Surface Coat. Technol. 2010. V. 205. P. 2234–2246.
4. **Yandouzi M., Bu H., Brochu M., Jodoin B.** Nanostructured Al-based metal matrix composite coating production by pulsed gas dynamic spraying process // J. Thermal Spray Technol. 2012. V. 21. P. 609–619.
5. **Suo X. K., Suo Q. L., Li W. Y., et al.** Effects of SiC volume fraction and particle size on the deposition behavior and mechanical properties of cold-sprayed AZ91D/SiC composite coatings // J. Thermal Spray Technol. 2014. V. 23. P. 91–97.
6. **Бузник В. М.** Металлополимерные наноккомпозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов и др. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. (Интеграционные проекты СО РАН; Вып. 2).
7. **Papyrin A.** Cold spray technology / A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov, V. Fomin. Amsterdam: Elsevier, 2007.
8. **Joseph I.** Scanning electron microscopy and X-ray / I. Joseph, D. Goldstein, P. Newbury, D. Echlin, E. Charles, E. Lyman, L. Lifshin, J. Sawyer, R. Michael. Boston: Springer, 2003.
9. **Зильберглейт М. А., Темрук В. И.** Применение пакета ImageJ для обработки изображений, полученных электронной сканирующей микроскопией (на примере анализа бумаги) // Полимер. материалы и технологии. 2017. Т. 3. С. 71–74.

*Поступила в редакцию 19/VII 2022 г.,
после доработки — 19/VII 2022 г.
Принята к публикации 29/VIII 2022 г.*
