УДК 66.017:66.019

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2019 г. А. Е. Чесноков^{1,} *, А. В. Смирнов¹

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО Российской академии наук, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 4/1

> *e-mail: chae@itam.nsc.ru Поступила в редакцию 25.04.2018 г. После доработки 21.09.2018 г. Принята к публикации 17.10.2018 г.

Представлены результаты получения путем плазменной обработки сферических, в том числе полых, частиц металлокерамического порошка с высоким содержанием карбидов. Определен фазовый состав, изучена морфология поверхности и внутренняя структура частиц, дано объяснение формированию структуры полой частицы.

Ключевые слова: металлокерамика, сферические порошки, полые порошки, плазмотрон, плазменная струя, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механический активатор планетарного типа

DOI: 10.1134/S0002337X19040055

введение

В настоящее время авиационной, автомобильной, нефтегазодобывающей, энергетической и др. промышленностями широко применяются металлокерамические порошки для газотермического напыления покрытий. Порошковые материалы, содержащие высокотвердые ультрадисперсные частицы в матрице из металлического сплава заданного химического состава (WC-Co, Cr₃C₂-NiCr, TiC-NiCr и т.п.), хорошо себя зарекомендовали в качестве износо- абразивно- и коррозионностойких покрытий [1-3]. Наиболее востребованы порошки типа WC-M (M = Co, CoCr) сферической формы с высокой (до 40%) внутренней пористостью, полученные с помощью распылительной сушки и спекания [3, 4]. Следует отметить, что напыление покрытий состава WC-M, при котором реализуются плавление и перегрев материала металлической матрицы, весьма проблематично изза деградации карбида вольфрама WC \rightarrow W₂C \rightarrow \rightarrow W₃C \rightarrow W вследствие потери углерода при повышенных температурах [5, 6].

Широкие возможности открываются при использовании сферических, том числе полых, нано- и субмикроструктурированных порошков TiC–NiCr, TiC–Ni и т.д. Карбид титана стабилен вплоть до температуры его плавления (3423 K), которая значительно превосходит температуру плавления карбида вольфрама (3058 K), стабильность которого нарушается уже при ~2500 К. По твердости карбид титана в диапазоне температур 293–1500 К почти в два раза превосходит карбид вольфрама [7, 8].

В статье представлены результаты получения металлокерамических, в том числе полых, порошков, синтезированных в плазменной струе, для их использования в газотермическом напылении. Исследованы состав, морфология и микроструктура полученных порошков.

Цель работы — получение сферических частиц металлокерамического порошка с высоким содержанием твердой фазы.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

1) сфероидизировать частицы композиционных порошков, образующихся при механическом измельчении компакта, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC), с заданным объемным содержанием металлического связующего;

2) синтезировать сферический металлокерамический порошок при обработке порошковых агломератов Ti-C-M (M = NiCr, Co) в плазменной струе.





Рис. 1. Общий вид (а) и шлиф (б) металлокерамических частиц, полученных методом СВС.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошок титана марки ПТОМ-2, порошок никель-хромового сплава (ПХ20Н80-56-24), кобальта (марки К0), порошок ламповой сажи (П803). Гистограммы объемного и счетного распределений частиц получали на анализаторе размеров частиц (0.04-2000 мкм) LS 13320 (Beckman Coulter). Морфологию и микроструктуру частиц определяли с помощью электронного микроскопа Evo MA15 (Carl Zeiss). Механическую обработку порошковых частиц проводили в планетарной мельнице "Активатор-2SL". Рентгенофазовый анализ обработанных (синтезированных) порошков выполняли на дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием монохроматизированного СиК_α-излучения. Плазменную обработку (синтез) металлокерамических частиц проводили, используя плазмотрон с межэлектродной вставкой номинальной мошностью до 50 кВт совместно с водоохлаждаемым плазмохимическим реактором объемом 30 л с контролируемой атмосферой. СВС

металлокерамического компакта осуществляли в водоохлаждаемом реакторе объемом 15 л с контролируемой атмосферой.

427

Получение плотных сферических металлокерамических частиц и их свойства. Известно, что большие перспективы в получении композиционных порошков открываются при использовании СВС, инициируемого в порошках-реагентах, однородно перемешанных с порошком-инертом с заданным объемным содержанием [9, 10]. Для получения порошкового продукта проводится механическое измельчение синтезированного компакта и разделение его по фракциям, при этом для металлокерамических частиц характерна неравноосная форма. Дальнейшая обработка в плазменной струе, при которой происходит нагрев частиц до температуры плавления металлической матрицы и выше, позволяет получать сферические металлокерамические частицы.

Поставленная задача заключается в получении сферического порошка состава TiC-Co (19 об. %), у которого объемные доли твердой фазы и металлического связующего соответствуют объемным долям в коммерческом материале WC-12Co (марка 1342VM, Praxair, США).

СВС металлокерамического сплава осуществляли в контролируемой атмосфере аргона в свободном режиме горения. Как и в работе [11], порошковые реагенты с размерами частиц 20–40 мкм предварительно были механически активированы в планетарной мельнице.

Рентгенофазовый анализ металлокерамических порошков размерами от 20 до 90 мкм состава TiC-Co (19 об. %) показал наличие только фаз карбида титана и кобальта.

Для полученных частиц характерна осколочная форма, в них по всему объему металлического связующего равномерно распределены ультрадисперсные частицы карбидов. Их размер лежит в широком диапазоне, от десятков нанометров до 15 мкм. Как показано в работе [11], уменьшение содержания металлического связующего в составе синтезируемого металлокерамического компакта приводит к увеличению размеров карбидного зерна. Общий вид металлокерамических частиц и их шлиф для фракции +20–45 мкм представлены на рис. 1. Средняя микротвердость частиц составила $HV_{0.025} = 1200.$

Сфероидизацию порошка проводили с помощью плазмотрона (2) с межэлектродной вставкой мощностью до 50 кВт, установленного на водоохлаждаемом реакторе (4) с контролируемой атмосферой (рис. 2). Использовалась односторонняя инжекция обрабатываемого порошка непосредственно перед выходным сечением сопла плазмотрона. Основным плазмообразующим газом являлась смесь аргона и гелия. В качестве транспортирующего газа для ввода порошка в плазменную струю из дозатора (*3*) использовался аргон.

Обработка порошка проводилась при следующих параметрах: расход основных рабочих газов $G_{\rm Ar} = 0.4$ г/с, $G_{\rm He} = 0.2$ г/с, расход вспомогательного газа (аргон), подаваемого на защиту анода, $G_{\rm Ar} = 0.14$ г/с, ток и напряжение дуги I = 250 A, U = 175 B, выходной диаметр сопла $D_n = 11$ мм, расход порошка 2.5 кг/ч. Тепловая мощность плазмотрона при этом составила 15 кВт. Число Рейнольдса, рассчитанное для этих условий работы, $Re \sim 150$, что соответствует квазиламинарному режиму истечения плазменной струи.

Морфология обработанных порошков представлена на рис. 3. Отмечено, что обработанные частицы наследуют внутреннюю структуру исходных частиц. Размер, форма и распределение карбидов по объему металлического связующего не изменились, частицы остались плотными. Средняя микротвердость частиц составила HV_{0.025} = 1640.

Получение полых сферических частиц металлокерамического порошка. Были проведены эксперименты по плазменному синтезу микросферического, в частности полого, металлокерамического порошка TiC-M (M = NiCr, Co) при обработке агломератов Ti-C-M в контролируемой атмосфере.

Получение агломерированных частиц для плазменного синтеза включало следующие этапы: 1) высокоэнергетическая механообработка (**MO**) исходных порошковых компонентов Ti, NiCr и Co (фракция ≤ 20 мкм), равномерное перемешивание с порошком сажи: Ti-C-NiCr (30, 40, 50 об. %) и Ti-C-Co (19 об. %) (режимы и методика MO подробно описаны в [11]); 2) подготовка сырья из механически перемешанных порошковых компонентов заданного состава для получения гранул методом экструзии; 3) классификация порошковых гранул по размерам.

В МО-стехиометрическую смесь реагентов добавляли 30 об. % клеевого связующего (полиэтиленгликоль) и перемешивали до образования однородной массы, после чего полученную смесь продавливали через сетку из нержавеющей стали с размером ячейки 200 мкм. Полученные гранулы сушили в вакуумном шкафу при температуре 120°С в течение 8 ч.

Высушенные гранулы рассеивали на вибростенде, используя набор аналитических сит, и выделяли фракции +40-80 и +80-125 мкм. Характерный вид полученных агломерированных порошков представлен на рис. 4. Гранулированный



Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки: *1* – баллоны с плазмообразующим газом, *2* – плазмотрон, *3* – порошковый дозатор, *4* – водоохлаждаемый реактор, *5* – коллектор порошка.

порошок содержит значительное количество мелких частиц. Отдельные агломерированные частицы имеют округлую форму и сформированы из ультрадисперсных частиц исходной порошковой композиции. Агломераты характеризуются высокой пористостью, которая обусловлена не только неплотной упаковкой порошковых частиц, но и появлением дополнительных газовых объемов в процессе сушки компакта.

Плазменный синтез осуществлялся аналогично обработке металлокерамического порошка TiC-Co (19 об. %) с помощью экспериментальной установки, схема которой представлена на рис. 2, при тех же параметрах работы плазмотрона.

СЭМ-снимки металлокерамических частиц TiC-M (M = NiCr, Co), синтезированных из агломерированных порошков фракции +80-125 мкм, представлены на рис. 5; их шлифы – на рис. 6. Видно, что основная часть частиц имеет сферическую форму с развитой внутренней структурой.

Исходные порошки состоят из агломерированных частиц декамикронного размера, для которых характерна открытая пористость, обусловленная формированием из множества случайно упакованных ультрадисперсных частиц Ti, C и NiCr (Co). Их обработка в плазменной струе может привести к образованию плотных сферических частиц, полых микросфер и микросфер с рас-



Рис. 3. СЭМ-изображения общего вида (а-в) и шлифов частиц (г-е) при разном увеличении.

пределенными газовыми включениями. Реализация того или иного сценария зависит от размера агломератов, их пористости, отношения связующего инертного металла и интенсивности межфазного теплообмена между агломерированной частицей и потоком плазмы и времени их пребывания в плазменной струе. Процесс обработки агломерированных частиц включает следующие этапы [12].

Нагревание агломератов до момента, когда их поверхность начинает плавиться; одновременно в результате теплового расширения газ выходит из пористого объема частицы в окружающее пространство.





Рис. 4. Морфология частиц агломерированного порошка состава Ti-C-NiCr (30 об. %) фракции 80–125 мкм (а) и отдельной частицы (б).

Формирование устойчивой поверхностной расплавленной пленки, которая инкапсулирует оставшийся газ в пористом объеме частицы. Масса газа, которая остается в частице, в значительной степени определяет диаметр и толщину оболочки полой микросферы.

Дальнейшее нагревание частицы, направленное внутрь. Плавление и коалесценция компонентов ультрадисперсных частиц, а также их вовлечение в растущий слой расплава благодаря идеальному смачиванию и минимизации поверхности фронта плавления; одновременно происходит перемещение исходного газа в центр частицы, либо его распределение по объему металлического расплава частицы.

Завершение плавления агломерата и образование либо центральной газовой полости и жидкой сферической оболочки, либо сферической капли с внедренными газовыми объемами с последующим нагреванием поверхности капли до точки кипения металлического связующего материала.

Последующее затвердевание сформированной частицы.

Рентгенофазовый анализ синтезированного металлокерамического порошка состава TiC-M



Рис. 5. Общий вид металлокерамических частиц, синтезированных из порошковых гранул фракции 80-125 мкм состава: TiC-Co (19 об. %) (a), TiC-NiCr (30 об. %) (b), TiC-NiCr (40 об. %) (b), TiC-NiCr (50 об. %) (г).



Рис. 6. Шлиф синтезированных частиц: а-г – см. подп. к рис. 5.

(M = NiCr, Co) показал наличие только фаз карбида титана и металлического связующего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате плазменной сфероидизации металлокерамических частиц с высоким содержанием карбидов, полученных методом СВС, образуются плотные сферы, наследующие размер, форму и распределение карбидов по объему металлического связующего.

Плазменным синтезом агломератов Ti-C-M(M = NiCr, Co) получен сферический металлокерамический порошок, содержащий от 50 до 80 об. % твердой фазы, для которого характерна развитая внутренняя структура: наличие плотных и полых частиц, а также частиц с распределенными газовыми объемами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Berger L.-M., Thiele S., Börner T., Janka L., Rodriguez Ripoll M. Influence of Cr₃C₂-NiCr Feedstock Powder Characteristics on the Deposition Efficiency, Coating Microstructures and Abrasion Wear Resistance // Proc. Int. Thermal Spray Conf. 2014. P. 806–812.
- Melnyk C., Gansert R., Lajun D., Weinstein B., Grant D., Watson M. Investigation of Mechanical Properties of Coatings and Bulk Components of Various Grain Sized Tungsten-Carbide-Cobalt Based Materials // Proc. Int. Thermal Spray Conf. 2011. P. 157–161.
- Żórawski W., Skrzypek S., Trpčevska J. Tribological Properties of Hypersonically Sprayed Carbide Coatings // FME Trans. 2008. V. 36. P. 81–86.
- 4. Zimakov S., Kulu P., Goljandin D. et al. Microstructured Cermet Powders for HVOF Spraying // Welding Powder Metall. 2005. V. 1. P. 1–8.
- 5. Balamurugan G.M., Duraiselvam M. Influence of Temperature on the Wear Behaviour of WC–Co Plasma Sprayed AISI 304 Austenitic Stainless Steel // Comput. Modelling New Technol. 2010. V. 14. № 3. P. 30–40.

- Fincke J.R., Swank W.D., Haggard D.C. Comparison of the Characteristics of HVOF and Plasma Thermal Spray // Thermal Spray Industrial Applications. Boston, 1994. P. 325–330.
- Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1993. 336 с.
- Ткаченко Ю.Г., Орданьян С.С., Юлюгин В.К. Характеристика трения, особенности деформации в зоне контакта карбида титана в области гомогенности // Порошковая металлургия. 1979. Т. 6. С. 45–51.
- 9. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000. 224 с.
- Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при СВС. Новосибирск: Параллель, 2008. 167 с.
- 11. Solonenko O.P., Ovcharenko V.E., Ulianitsky V.Y., Chesnokov A.E., Batraev I.S. Effect of the Microstructure of SHS Powders of Titanium Carbide–Nichrome on the Properties of Detonation Coatings // J. Surf. Invest. 2016. V. 10. № 5. P. 1040–1047.
- Solonenko O.P. Criterion Conditions for the Formation of Hollow Microspheres from Plasma-Treated Agglomerated Particles // Thermophys. Aeromech. 2014. V. 21. № 6. P. 735–746.