

На правах рукописи

Чесноков

Чесноков Антон Евгеньевич

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА МИКРОСТРУКТУРУ СВС МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ  
ПОРОШКОВ И ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ  
«КАРБИД ТИТАНА – НИХРОМ»**

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

КРАСНОЯРСК – 2016

Работа выполнена в Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск).

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Солоненко Олег Павлович**

Официальные оппоненты: **Клименов Василий Александрович**, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет», кафедра «Прикладная механика и материаловедение», профессор, проректор по научной работе  
**Коротаяева Зоя Алексеевна**, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория методов синхротронного излучения, научный сотрудник.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск.

Защита состоится 8 ноября 2016 года в 16-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.19 на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660041, г. Красноярск, проспект Свободный, 82, стр. 6, ауд. 3-17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского федерального университета <http://www.sfu-kras.ru>

Автореферат разослан 03 октября 2016 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Карпов Игорь Васильевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Создание новых нано- и субмикроструктурированных материалов и, в первую очередь, покрытий, обладающих заданными физико-механическими свойствами и обеспечивающих высокий уровень стойкости и ресурс деталей машин, механизмов и инструмента различного назначения, эксплуатируемых в экстремальных условиях, относится к приоритетным направлениям развития науки и техники Российской Федерации.

Проблема получения различных металлокерамических порошков и нанесения износо-, абразивно- и коррозионностойких покрытий является объектом постоянного внимания ведущих зарубежных научных центров и компаний. Подтверждением этому, например, являются крупные ежегодные международные конференции по термическому напылению (начиная с 2000 года), в программе которых данному направлению отводится одно из центральных мест.

К таким металлокерамическим покрытиям относятся прежде всего толстые покрытия с равномерно распределенными ультрадисперсными частицами карбидов в металлическом связующем. Однако высокое объемное содержание твердых тугоплавких включений в напыляемых порошковых частицах (50 – 70 об.%) определяет значительную вязкость расплава связующего, что обуславливает низкую степень деформации квазижидких частиц при их соударении с подложкой и напыляемым покрытием. Поэтому металлокерамическое покрытие, даже при оптимальном режиме напыления, может иметь сравнительно высокую пористость, а также значительный уровень шероховатости поверхности.

В то же время хорошо известно, что основными причинами износа и разрушения металлокерамических покрытий, даже при напылении плотных (безпористых) металлокерамических порошков, наряду с остаточной пористостью в напыленном слое, являются: неравноосность высокотвердых включений, неравномерность их распределения в объеме материала и внутренняя дефектность, а также сравнительно узкий диапазон их линейных масштабов. Указанные структурные особенности приводят к формированию в покрытии концентраторов напряжений, инициирующих зарождение хрупких микротрещин, выкрашиванию карбидных включений из материала связующего, деградации, преждевременному износу и разрушению покрытий.

Высокоэффективным способом направленного повышения механических и физико-химических свойств металлокерамических покрытий, наряду с повышением их плотности, уменьшением пористости и снижением дефектности компонентов металлокерамической композиции, является формирование в покрытиях структурных уровней различной масштабности, включая субмикро- и нанокристаллическую составляющие. Физический смысл влияния многоуровневых структурно-фазовых состояний на прочностные свойства покрытий состоит в перераспределении упругой энергии как за счет взаимодействия упругих полей структурных элементов различного масштабного уровня, так и за счет снижения масштабного уровня локализации пластической деформации. Это приводит к более равномерному распределению упругих напряжений при внешнем механическом и/или термическом воздействии. В результате в значи-

тельной степени увеличивается энергия, необходимая для зарождения критических концентраторов напряжений. Таким образом, в рассматриваемом случае формирование многоуровневых структурно-фазовых состояний в металлокерамическом покрытии позволит значительно повысить его функциональные характеристики в экстремальных условиях эксплуатации.

**Актуальность** настоящей работы заключается в установлении фундаментальных закономерностей формирования высокопрочных структур в металлокерамических порошках, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), и газотермических покрытиях на их основе с применением сквозного комплексного исследования при высокоэнергетических воздействиях.

**Целью работы** является установление закономерностей формирования высокопрочных структур в металлокерамических порошках, получаемых методом СВС, и газотермических покрытиях на их основе при контролируемых высокоэнергетических воздействиях.

Достижение цели обеспечивается решением следующих **задач**:

- изучить влияние механической обработки на характеристики исходных порошковых частиц титана и нихрома;
- изучить влияние механической обработки стехиометрической смеси на микроструктуру и физические свойства металлокерамических компактов  $TiC-n\%об.NiCr$  ( $n=30, 40, 50$ ), полученных методом СВ-синтеза, как под давлением, так и в свободном режиме горения;
- изучить морфологию и внутреннюю структуру частиц металлокерамических порошков состава  $TiC-n\%об.NiCr$  ( $n=30, 40, 50$ ), полученных в свободном режиме горения и синтезе под давлением в результате механического измельчения синтезированного компакта;
- получить плазменные и детонационные металлокерамические покрытия состава  $TiC-n\%об.NiCr$  ( $n=30, 40, 50$ ), провести сравнение их морфологии, микроструктуры и трибологических характеристик;
- провести сравнение морфологии, микроструктуры и трибологических характеристик детонационных покрытий  $TiC-n\%об.NiCr$  ( $n=30, 40, 50$ ) с детонационными покрытиями на основе широко используемого коммерческого порошка  $Cr_3C_2-21\%об.NiCr$ .

**Объектами исследования являются:** 1 – исходные и механообработанные порошковые частицы титана (ПТОМ2), никельхромового сплава (ПХ80-Н20) и ламповой сажи (П803); 2 – металлокерамические СВС-компакты  $TiC-n\%об.NiCr$  ( $n=30, 40, 50$ ), полученные как в свободном режиме горения, так и под давлением; 3 – плазменные и детонационные покрытия состава  $TiC-n\%об.NiCr$  ( $n=30, 40, 50$ ) и  $Cr_3C_2-21\%об.NiCr$  (марка 1375VM, производитель Praxair, США).

## Научная новизна работы

1. Установлено, что предварительная механическая обработка, в экспериментально определенном режиме, обеспечивающем максимальное значение удельной поверхности и минимальное среднее счетное значение размеров исходных порошковых частиц (титан, нихром) в энергонапряженной планетарной мельнице приводит к формированию в металлокерамическом сплаве TiC-30%об.NiCr однородной структуры с включениями карбида титана сфероподобной формы, обеспечивающей повышение твердости сплава более чем на 15%.

2. Впервые показано, что увеличение объемной доли инертного металлического связующего NiCr приводит к уменьшению размера карбидных включений в металлокерамических компактах TiC-*n*%об.NiCr (*n*=30, 40, 50), синтезированных как в свободном режиме горения, так и под давлением. Дано феноменологическое обоснование эффекта диспергирования карбидного зерна в зависимости от объемного содержания инертной металлической связки и режима проведения СВ-синтеза.

3. Экспериментально установлено, что последующее механическое измельчение СВС-компактов позволяет получать порошки TiC-NiCr фракции 20–90 мкм для газотермического напыления, наследующие на микроуровне структуру синтезированных компактов.

4. Установлено, что плазменные покрытия, полученные напылением металлокерамических порошков TiC-NiCr, характеризуются достаточно высокой шероховатостью ( $R_a \sim 100$  мкм) и пористостью (до 30%). Показано, что последующая импульсная электронно-пучковая обработка позволяет полностью устранить пористость покрытий толщиной до 70 мкм и значительно уменьшить шероховатость их поверхности вплоть до зеркальной, которая достигается при обработке покрытий из композиционного порошка фракции 71–90 мкм после 50 импульсов воздействия пучка электронов, генерируемого при использовании инертного газа аргона.

5. Показано, что износостойкость детонационного покрытия из коммерческого порошка  $Cr_3C_2$ -21%об.NiCr, измеренная по стандарту ASTM G65, равна  $5 \text{ мм}^3/1000 \text{ об.}$ , в то время как износостойкость детонационных покрытий полученных, при прочих равных условиях, из синтезированного в свободном режиме горения порошка TiC-30%об.NiCr составляет  $4 \text{ мм}^3/1000 \text{ об.}$

**Методы исследования и достоверность полученных результатов.** Решение поставленных в диссертации задач осуществлялось методами экспериментальной физики с применением аналитического оборудования. Достоверность результатов не вызывает сомнений по следующим причинам:

– в экспериментальных исследованиях на каждом этапе для контроля образцов и повторяемости результатов проводили исследование контрольных проб материала с применением широко апробированных методов: классификация порошковых частиц аналитическим набором сит на вибростенде, измерение удельной поверхности по методу БЭТ, определение объемной и счетной гистограммы распределения частиц по размерам, рентгенофазовый анализ материа-

ла, сканирующая электронная микроскопия, измерение микротвердости и твердости материала, обработка снимков металлографического микроскопа лицензионным пакетом программ Image Analysis Software, измерение износостойкости покрытий по стандарту ASTM G65;

– результаты измерения экспериментальных образцов физически непротиворечивы, удовлетворительно согласуются с результатами других авторов (где это возможно);

– основные результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на международных симпозиумах и конференциях.

**Практическая ценность работы:** создание научно-инженерных основ для сквозного проектирования технологии формирования высокотвердых, износостойких нано- и субмикроструктурированных металлокерамических покрытий и поверхностных слоев для экстремальных условий эксплуатации.

Характерной особенностью концепции, положенной в основу работы, является поэтапный контроль, как собственно высокоэнергетических воздействий, так и их влияния на формирование и эволюцию внутренних структур в порошковых материалах и газотермических покрытиях. При исследовании цепочки процессов при высокоэнергетических воздействиях на порошковые материалы и газотермические покрытия использована методология физического эксперимента.

На стадии подготовки композиционных порошков модификация структуры металлокерамической композиции достигается предварительной механообработкой и активацией металлических компонентов исходной порошковой композиции для последующего СВ-синтеза металлокерамического компакта. В результате повышения скорости экзотермической реакции образования тугоплавкого химического соединения (карбида титана) и повышения температуры его синтеза формируется пористая структура металлокерамического компакта, а в условиях одновременного компактирования продукта синтеза, практически с отсутствием остаточной пористости, сфероподобной формой ультрадисперсных частиц тугоплавкой фазы при их меньшем размере и более равномерном распределении в объеме металлокерамического компакта. Композиционный порошок металлокерамического строения с дека-микронным размером частиц необходимой фракции получен механическим измельчением синтезированного компакта и последующей классификацией.

Основное внимание при исследовании и оптимизации процесса газотермического напыления металлокерамических покрытий из полученных порошков сосредоточено на экспериментальном исследовании процесса формирования покрытий в зависимости от объемной концентрации керамических включений в расплаве металлической связующей. Изменение скорости и температуры частиц в широком диапазоне значений возможно, благодаря использованию уникального плазмотрона с межэлектродной вставкой номинальной мощностью 50кВт, обеспечивающего генерацию плазменных струй в широком диапазоне режимов истечения (ламинарном, переходном, турбулентном), не имеющего

зарубежных аналогов, а также разработанной в ИГиЛ СО РАН компьютеризированной системы детонационного напыления CCDS2000.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Установлена закономерность влияния механической обработки порошковых частиц (титан, нихром) в планетарной мельнице на микроструктуру компакта TiC–30%об.NiCr, синтезированного под давлением. Микроструктура компакта характеризуется однородным распределением включений карбида титана сфероподобной формы, размер которых не более 500 нм, при этом твердость сплава увеличивается с 56 до 67 HRc.

2. Впервые показано, что увеличение объемной доли инертного металлического связующего NiCr приводит к уменьшению размера карбидных включений в металлокерамических компактах TiC– $n$ %об.NiCr ( $n=30, 40, 50$ ), синтезированных как в свободном режиме горения, так и под давлением. Средний размер карбидов в компакте, синтезированном в свободном режиме горения, уменьшается в 3 раза, а в компакте, синтезированном под давлением, в 4 раза.

3. Экспериментально установлено, что последующее механическое измельчение СВС компактов позволяет получать порошки TiC–NiCr фракции 20–90 мкм для газотермического напыления, наследующие на микроуровне структуру синтезированных компактов.

4. Установлено, что плазменные покрытия, полученные из металлокерамических порошков TiC–NiCr, характеризуются достаточно высокой шероховатостью ( $Ra \sim 100$  мкм) и пористостью (до 30%). Показано, что последующая импульсная электронно-пучковая обработка с использованием установки, разработанной в ИСЭ СО РАН и обеспечивающей рекордные на настоящее время параметры пучка, позволяет полностью устранить пористость покрытий толщиной до 70 мкм и значительно уменьшить шероховатость их поверхности вплоть до зеркальной, которая достигается при обработке покрытий из композиционного порошка фракции 71–90 мкм после 50 импульсов воздействия пучка электронов, генерируемого при использовании инертного газа аргона.

5. Показано, что износостойкость детонационного покрытия из коммерческого порошка Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–21%об.NiCr, измеренная по стандарту ASTM G65, равна 5 мм<sup>3</sup>/1000 об., в то время как износостойкость детонационных покрытий, полученных, при прочих равных условиях, из синтезированного в свободном режиме горения порошка TiC–30%об.NiCr составляет 4 мм<sup>3</sup>/1000 об.

**Связь работы с научными программами и темами.** Основные результаты диссертационной работы получены в рамках: 1) проекта фундаментальных исследований СО РАН на период 2010-2012 г.г. III.20.4.3. Плазменная микрометаллургия синтеза нано- и субмикроструктурированных порошков и их применение для упрочнения поверхностных слоев и литых изделий; 2) проекта фундаментальных исследований СО РАН на 2013-2016 гг. III.23.4.6. Физические основы получения перспективных керамических и металлокерамических порошков, функциональных покрытий и гетерогенных материалов и их применения в инновационных технологиях; 3) заказного интеграционного проекта

СО РАН на 2012 год: "High-tech процессы получения нано- и субмикроструктурированных керамических и металлокерамических порошков, покрытий и материалов и создание перспективных образцов изделий на их основе"; 4) Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 2 на 2012-2014 гг. «Фундаментальные закономерности формирования высокопрочных многоуровневых структур в плазменных металлокерамических покрытиях при высокоэнергетических воздействиях на компоненты композиции» (ИТПМ, Новосибирск; ИФПМ, Томск; ИСЭ, Томск; ИХТТМ, Новосибирск.)

**Личный вклад** автора заключается: в участии постановки задач исследования; выборе методов исследования; экспериментальном исследовании процессов высокоэнергетического влияния на стадиях получения композиционных порошков и газотермических покрытий; анализе полученных экспериментальных данных; оформлении научных статей и тезисов докладов научных конференций.

**Апробация работы.** Основные положения работы представлялись на Российских и международных конференциях и симпозиумах: III Международной научно-практической конференции и специализированной выставки «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение» (2011 г., Новосибирск); Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты (2012 г., Новокузнецк); Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра посвященная 60-летию Института проблем материаловедения им. И.Н.Францевича (2012 г, Киев, Украина); IV Международная научно-практическая конференция «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применения» (КерамСиб-2012) (2012 г., Москва); 11 и 12 Международная конференция «Пленки и Покрытия – 2013, 2015» (2013, 2015 г., Санкт-Петербург); IV, V и VI Всероссийская конференция «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине» (2011, 2013, 2015 г., Новосибирск); 3rd International Conference i-SUP2012 «Innovation for Sustainable Production» (2012, Bruges, Belgium); IV International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (2013, Novosibirsk); International Conference on Gas Discharge Plasmas and Their Applications (2013, Tomsk); XII Китайско-Российский симпозиум «Новые материалы и технологии» (2013 г., Кунмин, Китай); ITSC'2014, 2014, Barcelona, Spain; High-Tech Plasma 13th European Plasma Conference (2014, Toulouse, France); 11th International Conference on Flow Dynamics (2014, Sendai, Japan); 18th International Conference on Composite Structures - ICCS18 (2015, Lisbon, Portugal).

**Публикации.** По теме диссертации автором опубликовано 20 работ, 2 из которых – в журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы. Полный объем составляет 136 стр., включая 38 рисунка, 15 таблиц.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснованы актуальность, научная и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследований, их научная новизна, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведена краткая характеристика работы.

**В первой главе** выполнен аналитический обзор работ, отражающих способы получения металлокерамических порошков, приведены их свойства. В качестве результата их применения рассмотрены свойства газотермических покрытий.

Показано, что в настоящее время в промышленности основными материалами для напыления покрытий являются традиционные дисперсноупрочненные металлокерамические композиционные материалы с характерными размерами армирующих керамических частиц в интервале от нескольких микрометров до десятков микрометров на основе карбида вольфрама, либо карбида хрома составом: WC–12%Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–25%NiCr. Следует отметить, что объемная доля связки в порошках приведенных составов, получаемых методами высокотемпературного спекания и суспензионной сушки, была оптимизирована для их применения в порошковой металлургии, основанной на динамическом компактировании и спекании порошков для получения плотных изделий. Эти воздействия на металлокерамический порошок существенно отличаются от физических процессов, лежащих в основе газотермического напыления. Данная технология характеризуется своими специфическими особенностями: формирование покрытия осуществляется послойно путем последовательной укладки одиночных сплэтов – микрообъемов материала, закрепившегося на поверхности подложки, а затем – на поверхности напыленного слоя, в результате деформации и затвердевания квазижидких частиц «расплавленная металлическая матрица – твердые ультрадисперсные керамические включения». Особенности деформации и затвердевания таких частиц при соударении с основой (подложкой или напыленным слоем), определяющие внутреннюю структуру, остаточную пористость, адгезию и когезию покрытия, напрямую зависят от скорости и температуры частиц, а также от объемной доли керамических включений и их размера. Авторы многих работ отмечают, что напыление металлокерамических покрытий с применением порошков типа WC–Me, при котором реализуется плавление и перегрев материала металлической матрицы, весьма проблематично из-за деградации карбида вольфрама WC → W<sub>2</sub>C → W<sub>3</sub>C → W вследствие потери углерода при повышенных температурах.

Необходимо отметить, что принципиально новые возможности открываются при использовании безвольфрамовых нано- и субмикроструктурированных металлокерамических порошков TiC-Ni, TiC-NiCr для газотермического напыления высокоресурсных износо-, абразивно- и коррозионностойких покрытий. Соединение карбида титана является стабильным вплоть до температуры его плавления (3423 К), которая значительно превышает температуру плавления карбида вольфрама (3058 К), стабильность которого нарушается уже

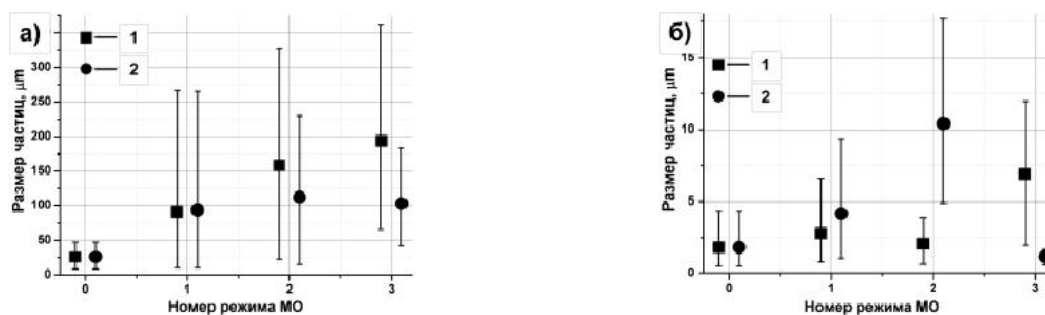
при температурах порядка 2500 К. По твердости карбид титана, в диапазоне температур 293–1500 К, почти в два раза превышает карбид вольфрама.

Широкие возможности получения высокодисперсных, в т.ч. наноразмерных, композиционных порошков открывает синтез химических соединений в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза фронтального или объемного горения. Первичным продуктом СВС является либо пористый спек в случае СВ-синтеза в свободном режиме горения, либо плотный металло-керамический компакт при СВ-синтезе под давлением.

**Во второй главе** рассмотрены особенности влияния механоактивации отдельных порошковых компонентов и их совместную механическую обработку в высокоэнергетической мельнице планетарного типа на микроструктуру и физические свойства СВС металлокерамического компакта: показано что в результате предварительной механоактивации порошковых реагентов в металлокерамическом СВС-compacte формируется регулярная и более дисперсная структура с частицами карбида сфероподобной формы, в следствие чего происходит увеличение значения твердости.

**В разделе 2.1** показано, что механоактивация порошковых частиц в планетарной мельнице является очень энергоемкой операцией, и даже небольшое увеличение ее эффективности может дать ощутимый экономический эффект. В данной работе была поставлена задача сравнения эффективности двух мельниц: «АГО-2» и «Активатор-2SL» в процессе механической обработки металлического порошка титана марки ПТОМ-2 и определения режима МО порошковых частиц титана, при котором достигается максимальное измельчение частиц.

Для решения поставленной задачи: сравнения эффективности двух мельниц: «АГО-2» и «Активатор-2SL», определяли: гистограммы объемного и счетного распределений частиц; морфологию частиц и удельную поверхность при введении в материал равного количества энергии. На рис. 1 представлены обобщенные результаты измерений размеров частиц и диапазонов основной фракции частиц в интервале размеров  $d_{10}$  -  $d_{90}$ , полученные при определении дисперсного состава образцов.



**Рис. 1.** Обобщенные результаты измерений размеров механически обработанных частиц.

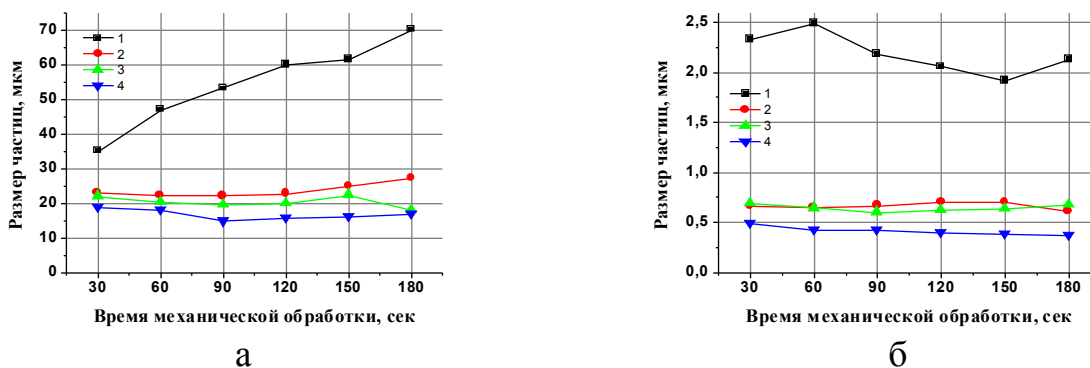
*a)* – размеры частиц, полученные в результате обработки гистограмм объемного распределения частиц по размерам; *б)* – значения частиц полученные в результате обработки гистограмм счетного распределения частиц по размерам.

1 – МО в планетарной мельнице «АГО-2»; 2 – МО в планетарной мельнице «Активатор-2SL».

Качественно процесс механической обработки у обеих мельниц происходит одинаково – одновременно происходит измельчение и агрегация порошковых частиц титана. Интенсивность, как измельчения, так и агрегации при механической обработке порошка титана выше у планетарной мельницы «АГО-2», что объясняется большим количеством вводимой в вещество энергии в единицу времени.

Оптимальным условием МО порошковых частиц титана является получение порошковой смеси, состоящей из ультрадисперсных частиц с отсутствием крупных агломератов, за минимальное время механической обработки. Таким образом, были проведены модельные эксперименты МО порошковых частиц титана при увеличении относительной массы шаров к массе порошка 5, 8, 16 и 20 раз. Установлено, что механическая обработка металлического порошка титана ПТОМ2 в течение 40 секунд является оптимальным режимом измельчения порошка титана с относительной массой загружаемого порошка к массе шаров равной 5 для мельницы Активатор «2SL». При увеличении относительной массы шаров к массе порошка происходит увеличение значений удельной поверхности, а также увеличивается среднее значение размера частиц, в порошковых частицах наблюдаются агломераты.

Как известно, совместная обработка металлических порошков с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ) позволяет получать более мелкие частицы металлов, одновременно плакируя их. Проведена оценка влияния ПАВ на МО порошка титана в планетарной мельнице при различной вводимой энергии рис. 2. В качестве ПАВ использовалась ламповая сажа марки П803.



**Рис. 2.** – Экспериментальные зависимости среднего размера частиц от времени механической обработки.

*а* – средний объемный размер; *б* – средний счетный размер.

состав порошковых смесей: 1 – исходный порошок Ti марки ПТОМ-2; 2 – 0.95мас. Ti+0.05мас. С; 3 – 0.9мас. Ti+0.1мас. С ; 4 – 0.8мас. Ti+0.2мас. С.

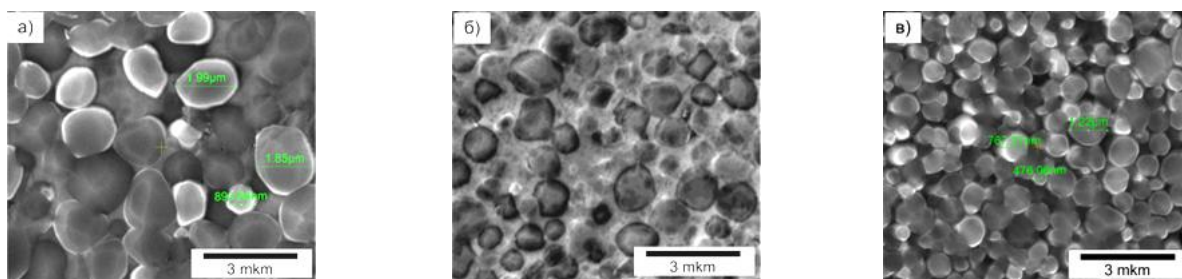
Показано, что МО порошка титана совместно с поверхностно-активным веществом сажей, составом 0.9мас. Ti+0.1мас. в течение 90 с. позволяет максимально уменьшить размер частиц титана, одновременно плакируя их ультра дисперсными частицами сажи.

**В разделе 2.2** показано влияние механоактивированной стехиометрической смеси на микроструктуру и физические свойства СВС металлокерамического компакта составом TiC–30%об. NiCr, с последующим механическим воздейст-

вием на него с целью получения металлокерамического порошка заданного фракционного состава.

Для проведения СВС металлокерамического сплава составом TiC–30%об.NiCr использовались порошковые композиции трех видов: 1 – исходные компоненты порошков с размерами частиц до 40 мкм; 2 – МО порошок титана и МО порошок нихрома (размер частиц до 40 мкм); 3 – МО порошок титана с добавлением ПАВ и МО порошок нихрома (размер частиц до 40 мкм).

На рис. 3 представлены микроструктуры металлокерамического сплава TiC–(Ni–Cr), синтезированного под давлением в смеси порошков титана, углерода и металлического связующего трех видов.



**Рис. 3.** Микроструктуры металлокерамического сплава TiC–30об.%(Ni–Cr), синтезированного под давлением в смеси порошков титана, углерода и металлического связующего в исходном состоянии (*а*), после МА порошков титана и никельхромового сплава (*б*), после МА порошков титана, обработанного совместно с ПАВ и никельхромовым сплавом (*в*).

Из рис. 3 видно, что механическая активация титана и никельхромового сплава в порошковой смеси с углеродом оказывает значительное влияние на микроструктуру синтезированного под давлением металлокерамического сплава TiC–Me: в синтезированной металлокерамике формируется регулярная и более дисперсная структура металлокерамического сплава с частицами карбида сфероподобной формы. Изменение размеров карбидных включений с 2 мкм до 500 нм в синтезированной металлокерамике так же свидетельствует о том, что на размер синтезированных карбидных включений влияет размер частиц порошковой смеси, которая участвует в СВ-синтезе. Необходимо отметить, что повышение дисперсности карбидных частиц при неизменном объемном содержании карбидной компоненты в металлокерамической композиции приводит к значительному повышению твердости металлокерамического сплава: с 56 до 67 НRс.

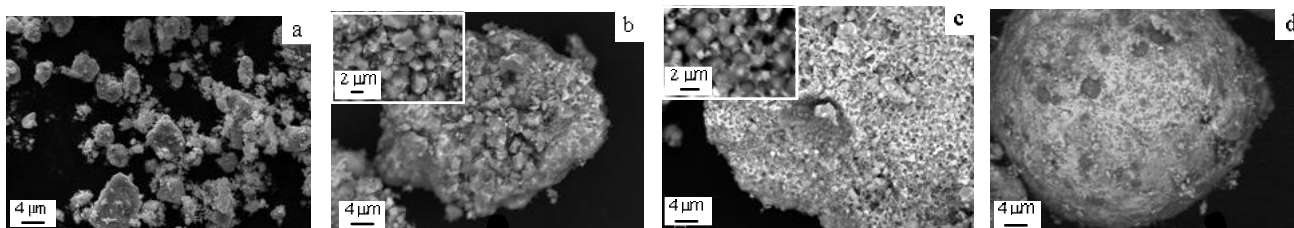
Дальнейшее измельчение синтезированных компактов механическим способом позволяет получить металлокерамические частицы с размерами от 20 до 90 мкм. Процесс измельчения компакта до порошковых частиц является длительным и энергоемким. При этом процент получаемого порошка, состоящего из металлокерамических частиц указанной фракции, в силу высокой твердости материала, не превышает 25%. Микроструктура порошковых частиц состоит из наносубмикро- и микровключений TiC, однородно распределенных в NiCr-связке.

**В разделе 2.3** проводится исследование возможности разработки более производительного метода получения металлокерамических порошков

TiC–NiCr фракции 20–90 мкм, полученных, при прочих равных условиях, механическим измельчением синтезированного в свободном режиме горения металллокерамического спека.

Как и ранее, СВС металллокерамического компакта в режиме свободного горения осуществляли в порошковой смеси титана (марки ПТОМ2), ламповой сажи (марки П803) и никельхромового сплава (марки ПХ20Н80-56-24). Для измельчения исходных порошков титана и никельхромового сплава проводилась их предварительная МО в энергонапряженной планетарной мельнице «Активатор – 2SL»: порошка титана с добавлением 10%мас. ламповой сажи в качестве поверхностно-активного вещества. При проведении СВС композита TiC–NiCr использовались смеси порошков с размерами частиц нихрома и титана не более 40 мкм. В результате СВС-реакции в свободном режиме горения порошковых реагентов получался металллокерамический компакт, которому характерна высокая внутренняя пористость. Кратковременное механическое воздействие позволяло получить до 85% порошковых частиц с заданными размерами.

При рассмотрении микроструктуры отдельно взятых частиц металллокерамического порошка всех образцов было обнаружено, что, при прочих равных условиях, дисперсность карбидных включений в частицах зависит не только от размера частиц исходных порошковых компонентов, но и от объемного содержания NiCr связующего. Типичная морфология поверхности отдельных металллокерамических частиц приведена на рис. 4.



**Рис. 4.** Морфология и структура поверхности частиц, полученных при измельчении СВС спеков, синтезированных из порошковых смесей.

*a* - 0.8мас. Ti–0.2мас. C; *b* – (0.8мас. Ti–0.2мас. C)–15%об. NiCr;

*c* - (0.8мас. Ti–0.2мас. C)–30%об. NiCr; *d* - (0.8мас. Ti–0.2мас. C)–40%об. NiCr.

Светлые участки на поверхности металллокерамических частиц соответствуют никельхромовой связке, темные - включениям карбида титана.

**В третьей главе** представлены особенности формирования микроструктуры металллокерамических покрытий газотермическим напылением состава TiC–*n*%об. NiCr (*n*=30, 40, 50%) при увеличении размеров напыляемых порошковых частиц от 20 до 90 мкм. Кроме того показана перспективность применения СВС порошков составом TiC–30%об. NiCr для детонационного напыления износостойких покрытий.

**В разделе 3.1** показана возможность получения металллокерамических покрытий плазменным методом напыления.

Для плазменного напыления металллокерамических покрытий был использован плазмотрон с межэлектродной вставкой номинальной мощностью 50 кВт,

разработанный в ИТПМ СО РАН. Напыление порошков металлокерамики TiC-(Ni-Cr), металлическая связующая которых подвержена окислению, осуществлялось аргоновой плазменной струей, в качестве транспортирующего газа использовался также аргон.

Анализ внутренней структуры покрытий позволяет сделать следующие выводы: 1) ультрадисперсные карбидные включения равномерно распределены по всему объему покрытия; 2) при формировании покрытий металлокерамические частицы при соударении с основой, деформируясь, принимают дискообразную форму, это означает, что частицы перед соударением имели температуру, при которой металлическая связка в объеме частиц была либо полностью расплавленной, либо находилась в пластифицированном состоянии при температуре, близкой к температуре плавления связки; 3) покрытия характеризуются достаточно высокой макропористостью, которая обусловлена неполным заполнением пустот при последовательной деформации и затвердевании частиц на поверхности покрытия. При этом с увеличением дисперсности композиционного порошка уровень пористости покрытия возрастает с 10 до 30%. Измерение микротвердости по методу Виккерса показало для всех покрытий равную величину 900 Hv.

**В разделе 3.2** показано, что дополнительная термообработка образца с напыленным металлокерамическим покрытием позволяет повысить прочность связи металлокерамического покрытия со стальной основой и увеличить сплошность покрытия.

Исследования структуры поверхности плазменного металлокерамического покрытия после импульсного электронно-пучкового облучения показали, что степень шероховатости поверхности покрытия в значительной мере зависит от начальных размеров порошковых частиц и типа инертного газа, используемого в установке для генерации пучка электронов. Установлено (независимо от типа инертного газа, используемого в электронно-пучковой установке), что чем меньше размер порошковых частиц, тем сложнее снизить шероховатость поверхности покрытия методами электронно-пучковой обработки.

Начальные размеры порошковых частиц оказывают значительное влияние на объемную пористость плазменного покрытия, обработанного импульсным электронным пучком. Экспериментально показано, что при неизменном режиме работы источника электронов пористость покрытия уменьшается с увеличением размера порошковых частиц, вплоть до полного устранения. Микротвердость поверхностного слоя покрытия, независимо от типа инертного газа, используемого для генерации пучка электронов, снижается (при равных параметрах облучения) с увеличением крупности исходного порошка. При этом максимальное значение микротвердости поверхностного слоя плазменного металлокерамического покрытия, напыленного композиционным порошком состава TiC-30%об.NiCr, превышает микротвердость подложки примерно в 4,5 раза.

**В разделе 3.3** представлены результаты сравнительных исследований основных физических и эксплуатационных характеристик металлокерамических покрытий, полученных, при прочих равных условиях, с помощью детонацион-

ного напыления коммерческих порошков, представленных на мировом рынке, и металлокерамических порошков, полученных в результате механического измельчения СВС-компактов, синтезированных из механоактивированных порошковых композиций «титан–углерод–нихром» как в свободном режиме горения, так и в условиях одновременного динамического нагружения и их последующего рассева.

Материалом для детонационного напыления металлокерамических покрытий являлись: порошки  $TiC-n\%об.NiCr$  ( $n=30, 40$  и  $50$ ), полученные в результате механического измельчения СВС-компактов, синтез которых осуществлялся с использованием механоактивированных порошковых композиций "титан-углерод-нихром" как в свободном режиме горения, так и под давлением, и последующего выделения фракции 20–45 мкм, а также коммерческий порошок  $Cr_3C_2-21\%об.NiCr$  (агломерированный и спеченный марка 1375VM, производитель Прахаир, фракция 15–45 мкм). Анализ структуры частиц напыляемых порошков позволил оценить их пористость, которая для частиц  $Cr_3C_2-21\%об.NiCr$  изменяется в широком диапазоне (0–40%). Пористость частиц  $TiC-30\%об.NiCr$ , синтезированных в свободном режиме горения, равна 10%, а синтезированных под давлением практически равна нулю.

Эксперименты по напылению покрытий выполнены с использованием разработанной в ИГиЛ СО РАН компьютеризированной системы детонационного напыления CCDS2000 в оптимальном, так называемом Super D-Gun режиме. Композиционные частицы перед соударением с подложкой находились в твердом, частично или полностью расплавленном состоянии и имели температуру, близкую к температуре плавления металлической связки, что подтверждается расчетами, выполненными с помощью программного кода. В таблице представлены характеристики напыленных покрытий. Как видно, максимальной износостойкостью и твердостью обладают покрытия из порошка  $TiC-30\%об.NiCr$ , синтезированного в свободном режиме горения, несмотря на их относительно низкую микротвердость. Пористость всех полученных покрытий меньше 1%, а коэффициент использования порошка (КИП) возрастает по мере увеличения объемной доли связующего.

Характеристики напыленных металлокерамических покрытий.

Напыляемый порошок		КИП, %	Потери материала (*), мм <sup>3</sup> /10 <sup>3</sup> об.	Твердость, ед. HRa	Пористость, %	Микротвердость, HV <sub>300</sub>
$Cr_3C_2-21\%NiCr$		33	5	80	0.55	988
СВ-синтез (своб. режим горения)	TiC-30%NiCr	32	4	84	0.86	763
	TiC-40%NiCr	51	7.4	80	0.64	852
	TiC-50%NiCr	52	17	84	0.32	788
СВ-синтез (под давлением)	TiC-30%NiCr	39	6.2	80	0.96	830
	TiC-40%NiCr	63	12.5	81	0.64	851
	TiC-50%NiCr	56	21	81	0.23	892

(\*) - испытания износостойкости по стандарту ASTM G65.

## Заключение

1. Показано, что механическая обработка, в экспериментально установленном режиме, обеспечивающем максимальное значение удельной поверхности и минимальное среднее счетное значение размеров частиц, порошков титана (ПТОМ-2) и никельхромового сплава (ПХ20-Н80) в порошковой смеси с ламповой сажей (П803) позволяет формировать в металлокерамическом сплаве однородную структуру с высокодисперсными включениями карбида титана сфероподобной формы и размером не более 500 нм, которая увеличивает твердость сплава с 56 до 67 НРС.

2. Выполненный цикл модельных экспериментов по влиянию объемной доли инертного металлического связующего NiCr на микроструктуру металлокерамических компактов TiC-*n*%об.NiCr (*n*=15, 30, 40, 50), синтезированных, при прочих равных условиях, как в свободном режиме горения, так и под давлением, позволил впервые установить, что увеличение объемной доли связующего в СВС-компактах приводит к уменьшению размеров карбидных включений. При этом их средний размер в металлокерамическом компакте, синтезированном в свободном режиме горения, уменьшается с 0,87 до 0,3 мкм, а в компакте, синтезированном под давлением, - с 0,86 до 0,21 мкм. Дано феноменологическое обоснование обнаруженному явлению в зависимости от объемного содержания инертной металлической связки и режима проведения СВ-синтеза.

3. Экспериментально показано, что последующее механическое воздействие на СВС компакты позволяет получать порошковые продукты с размером частиц от 20 до 90 мкм, наследующие микроструктуру синтезированных компактов. При этом измельчение компактов, синтезированных в свободном режиме горения, позволяет получать композиционные частицы с пористостью до 10%, в то время как частицы, полученные измельчением компактов, синтезированных под давлением, являются плотными (беспористыми).

4. Установлено, что плазменные покрытия, полученные напылением металлокерамических порошков TiC-*n*%об.NiCr (*n*=15, 30, 40, 50) фракций 45–56, 56–71 и 71–90 мкм, характеризуются достаточно высокой шероховатостью ( $R_a \sim 100$  мкм) и пористостью (до 30%). Показано, что последующая обработка импульсным электронным пучком позволяет полностью устранить пористость покрытий толщиной до 70 мкм и значительно уменьшить их шероховатость вплоть до зеркальной, которая достигается при обработке покрытия, полученного из частиц размерами 71–90 мкм после 50 импульсов воздействия пучка электронов, генерируемого при использовании инертного газа аргона.

5. Выполнено сравнение внутренней микроструктуры и физических свойств, как плотных, так пористых, СВС порошковых частиц TiC-*n*%об.NiCr (*n*=15, 30, 40, 50) фракции 20–45 мкм с частицами аналогичной фракции коммерческого порошка Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-21%об.NiCr (марка 1375VM, производитель Praxair, США), широко используемого при газотермическом напылении. Показано, что износостойкость детонационного покрытия Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-21%об.NiCr, измеренная по стандарту ASTM G65, равна 5 мм<sup>3</sup>/1000 об., в то время как износостойкость де-



тонационных покрытий, полученных, при прочих равных условиях, из синтезированного в свободном режиме горения порошка TiC–30%об.NiCr составляет  $4 \text{ мм}^3/1000 \text{ об.}$

**Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях.**

**Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК**

1. Овчаренко В.Е., Солоненко О.П., Чесноков А.Е., Фомин В.М., Влияние высокоэнергетических воздействий на микроструктуру синтезированной металлокерамики // Письма в ЖТФ. 2012. Том 39, №21. С.77-94.

2. Иванов Ю.Ф., Овчаренко В.Е., Солоненко О.П., Чесноков А.Е., Смирнов А.В., Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Колубаева Ю.А., Иванов К.В. Импульсная электронно-пучковая обработка металлокерамических плазменных покрытий TiC-NiCr // Известия вузов, Физика. 2014. № 3/3. С. 140-143.

**Материалы конференций**

3. Овчаренко В.Е., Солоненко О.П., Чесноков А.Е., Фомин В.М. Влияние механической активации исходных порошковых компонентов на микроструктуру синтезированной под давлением металлокерамики TiC(NiCr) // Труды III Международной научно-практической конференции и специализированной выставки «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», 14-16 сентября 2011 г., Новосибирск: Нонпарель, 2011. С. 113-114.

4. Овчаренко В.Е., Лапшин О.В., Солоненко О.П., Чесноков А.Е., Фомин В.М., Высокотемпературный синтез металлокерамического сплава в порошковой смеси механически активированных металлических компонентов // Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине: Доклады IV Всероссийской конференции. Новосибирск: Нонпарель, 2011. С. 229-233.

5. Полубояров В.А., Солоненко О.П., Жданок А.А., Чесноков А.Е., Быкова О.А. Сравнение эффективности мельниц "АГО-2" и "Активатор-2SL" при механической активации порошка титана марки ПТОМ-2 // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты: сб. науч. тр. НФИ КемГУ; под общ. ред. Ф.И. Иванова. Новокузнецк, 2012. С. 159-169.

6. Полубояров В.А., Солоненко О.П., Чесноков А.Е., Жданок А.А., Влияние ПАВ на механическую обработку металлического порошка // Тезисы докладов конференция «Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра», посвященная 60-летию Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, 27-30 ноября 2012 года, Киев, Украина. С. 190

7. Полубояров В.А., Солоненко О.П., Чесноков А.Е., Жданок А.А., Влияние ПАВ на механическую активацию металлического порошка // Материалы IV Международной научно-практической конференции "Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применения" (КерамСиб-2012), 1-2 ноября 2012 г., Москва, Россия. - С. 85-86.

8. Ovcharenko V.E., Solonenko O.P., Chesnokov A.E., Fomin V.M., Highly Wear-Resistant Nano- and Submicron-Structured Cermet Nickel-Chromium Alloy -

Titanium Carbide // Proc. of the 3rd International Conference i-SUP2012 "Innovation for Sustainable Production", May 6-9, 2012, Bruges, Belgium (Electronic publication). URL: [https://www.researchgate.net/publication/267468458\\_Highly\\_Wear-Resistant\\_Nano-\\_and\\_Submicron-Structured\\_Cermet\\_Nickel-Chromium\\_Alloy\\_-\\_Titanium\\_Carbide](https://www.researchgate.net/publication/267468458_Highly_Wear-Resistant_Nano-_and_Submicron-Structured_Cermet_Nickel-Chromium_Alloy_-_Titanium_Carbide). Date of 25.05.2016.

9. Солоненко О.П., Чесноков А.Е. Получение металлокерамических порошков с заданным объемным содержанием ультрадисперсных включений карбида титана для газотермического напыления // Пленки и покрытия - 2013: труды 11-й Международной конференции (Санкт - Петербург, 6-8 мая 2013 г.). Спб., 2013. С. 344-348.

10. Ivanov Yu.F., Solonenko O.P., Ovcharenko V.E., Chesnokov A.E. Pulsed electron-beam treatment of cermet plasma-sprayed coatings TiC-NiCr at various volume contents of carbide phase // The Book of Abstracts of the IV International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies", 25-28 June 2013, Novosibirsk, Russia. - Novosibirsk: NSU Publishing center, 2013. - P. 137.

11. Ovcharenko V.E., Solonenko O.P., Chesnokov A.E., Poluboyarov V.A., Zhdanok A.A. Microstructure and hardness of SHS-compacts «titanium carbide - ni-chrome» at various power influences on input powder compositions Ti-C-NiCr // The Book of Abstracts of the IV International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies", 25-28 June 2013, Novosibirsk, Russia. Novosibirsk: NSU Publishing center, 2013. P. 180.

12. Chesnokov A.E., Solonenko O.P. Combined mechanochemical activation and SHS of cermet powders TiC-Me production under controlled volume content of carbide phase for thermal spraying // The Book of Abstracts of the IV International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies", 25-28 June 2013, Novosibirsk, Russia. Novosibirsk: NSU Publishing center, 2013. P. 115.

13. Иванов Ю.Ф., Овчаренко В.Е., Солоненко О.П., Чесноков А.Е., Смирнов А.В., Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Колубаева Ю.А., Иванов К.В. Импульсная электронно-пучковая обработка металлокерамических плазменных покрытий TiC-NiCr // Proceedings of the 11th International Conference on Gas Discharge Plasmas and Their Applications, September 17-20, 2013, Tomsk, Russia. 4 p.

14. Ivanov Yu.F., Ovcharenko V.E., Solonenko O.P., Chesnokov A.E., Petrikova E.A., Teresov A.D., Kolubaeva Yu.A., Ivanov K.V. Structural modification of plasma-sprayed metal-ceramic coatings by high-intensity electron beam // Труды XII Китайско-Российского симпозиума "Новые материалы и технологии", 19-23 ноября 2013 г., Кунмин, Китай. 7.

15. Овчаренко В.Е., Солоненко О.П., Полубояров В.А., Чесноков А.Е., Влияние различных энергетических воздействий на микроструктуру СВС компактов «карбид титана – металлическая связка» // Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине: Доклады V Всероссийской конференции, 26-20 марта 2013 г. Том 2. Новосибирск: Параллель, 2013. С. 114-118.

16. Solonenko O.P., Chesnokov A.E., Smirnov A.V. Production and plasma spraying of cermet powders TiC-NiCr with given volume content of carbide ultrafine

inclusions // Proc. of International Thermal Spray Conference ITSC'2014, 21-23 May 2014, Barcelona, Spain. P. 373-378. (Electronic publication). URL: [https://www.researchgate.net/publication/262833615\\_Production\\_and\\_plasma\\_spraying\\_of\\_cermet\\_powders\\_TiC-NiCr\\_with\\_given\\_volume\\_content\\_of\\_carbide\\_ultra-fine\\_inclusions](https://www.researchgate.net/publication/262833615_Production_and_plasma_spraying_of_cermet_powders_TiC-NiCr_with_given_volume_content_of_carbide_ultra-fine_inclusions). Date of 25.05.2016.

17. Solonenko O.P., Ovcharenko V.E., Ivanov Yu.F., Chesnokov A.E., Smirnov A.V., Golovin A.A. Evolution of nano- and submicrometer structure and properties of initial SHS cermet powders and plasma-sprayed coatings at high-energy impacts on components // High-Tech Plasma Processes 2014 (HTPP-2014). 13th European Plasma Conference (France, Toulouse, 22-27 June, 2014): abstracts. S.I., 2014. P. 145.

18. Solonenko O.P., Ovcharenko V.E., Chesnokov A.E., Multi-level structure of high-temperature synthesized NiCr-TiC cermet versus liquid inert binder content // Proceedings of 11th International Conference on Flow Dynamics, October 8-10, 2014, Sendai, Japan. P. 66-67.

19. Солоненко О.П., Овчаренко В.Е., Чесноков А.Е. Композиционные порошки с многомасштабной внутренней структурой для газотермического напыления // Труды 12-й Международной конференции «Пленки и Покрyтия – 2015». 18–22 мая 2015 г. Санкт-Петербург, Россия. С. 272-275.

20. Solonenko O.P., Ovcharenko V.E., Chesnokov A.E. Evolution of ultra-fine TiC-inclusions in TiC-NiCr cermet powders synthesized at different volume content of binder and high-energy impacts, Book of abstracts of the 18th International Conference on Composite Structures - ICCS18. 15-18 June 2015. Lisbon, Portugal. P. 266-267.

Ответственный за выпуск А.Е. Чесноков

Подписано в печать . 2016

Формат бумаги 60×84/16, Усл. печ. л. 1.2

Уч.-изд. л. 1.0, Тираж 100 экз., Заказ № 4

Отпечатано в типографии ООО «Параллель»

630090, Новосибирск, Институтская, 4/1