

PACS numbers: 81.07.Bc, 81.15.Rs, 81.20.Hy, 81.40.Ef, 81.40.Gh, 83.10.Tv, 83.50.Uv

Развитие технологии газотермического напыления покрытий формированием измельчённой наноразмерной полигонизационной субструктуры

А. Н. Дубовой, А. А. Карпеченко, М. Н. Бобров, А. В. Лабарткава

*Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова
просп. Центральный, 3,
54000 Николаев, Украина*

В статье приведены результаты исследований по развитию технологии газотермического напыления покрытий формированием наноразмерной полигонизационной субструктуры с помощью предрекристаллизационной термической обработки. Рассмотрены плазменные, электродуговые, газопламенные и детонационные покрытия. Установлено влияние температурно-временных параметров термической обработки, степени дополнительной деформации на твёрдость, размер областей когерентного рассеивания и количествоnanoструктурных элементов в покрытиях. Рассмотрено влияние вида плазменного напыления (на воздухе, в динамическом вакууме) на микроструктуру покрытий, параметры их оптимальной термической обработки. Показано, что проведение предрекристаллизационной термической обработки обеспечивает снижение теплопроводности теплозащитных плазменных покрытий из $ZrO_2 - 7\% Y_2O_3$ на 15% и повышение их микротвёрдости на 13%. Предложен способ повышения продолжительности выдержки при термической обработке за счёт дополнительной деформации. Установлено влияние вида деформации (статической, динамической) на термическую стойкость полученной субструктуры. Показано, что дробеструйная обработка обеспечивает стабилизацию полигонизационной субструктуры при термической обработке при про-

Corresponding author: Anton Anatoliyovych Karpechenko
E-mail: karpechenkoanton@gmail.com

*Admiral Makarov National University of Shipbuilding,
3 Tsentralnyy Ave., UA-54000 Mykolaiv, Ukraine*

Citation: O. M. Dubovyy, A. A. Karpechenko, M. M. Bobrov, and A. V. Labartkava, Development of Thermal Spray Technology of Forming a Crushed Polygonization Nanosized Substructure, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 5: 631–653 (2020) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.05.0631](https://doi.org/10.15407/mfint.42.05.0631).

должительности выдержки 40 минут. Проведены экспериментальные исследования влияния термической обработки, поверхностной пластической деформации и комбинированной деформационно-термической обработки на прочность и износостойкость электродуговых покрытий из проволоки 65Г. Установлено, что проведение термической обработки покрытий из проволоки 65Г обеспечивает за счёт уменьшения внутренних напряжений повышение прочности сцепления на 30% по сравнению с покрытиями после напыления. Термическая обработка дополнительно деформированных покрытий обеспечивает значительное повышение прочности сцепления по сравнению с термообработанными покрытиями без деформации. Показано, что термическая обработка обеспечивает повышение износостойкости покрытий из 65Г на 45% по сравнению с состоянием после напыления.

Ключевые слова: субструктура, газотермические покрытия, твёрдость, полигонизация, термическая обработка.

У статті наведено результати досліджень щодо розвитку технології газотермічного напорошення покріттів формуванням нанорозмірної полігонізаційної субструктури за допомогою передрекристалізаційної термічної обробки. Розглянуто плазмові, електродугові, газополуменеві і детонаційні покріття. Встановлено вплив температурно-часових параметрів термічної обробки, ступеня додаткової деформації на твердість, розмір областей когерентного розсіювання і кількість наноструктурних елементів у покріттях. Розглянуто вплив виду плазмового напорошення (на повітрі, в динамічному вакуумі) на мікроструктуру покріттів, параметри їх оптимальної термічної обробки. Показано, що проведення передрекристалізаційної термічної обробки забезпечує зниження тепlopровідності теплозахисних плазмових покріттів з $ZrO_2 - 7\% Y_2O_3$ на 15% і підвищення їх мікротвердості на 13%. Запропоновано спосіб підвищення тривалості витримки при термічній обробці за рахунок додаткової деформації. Встановлено вплив виду деформації (статичної, динамічної) на термічну стійкість отриманої субструктури. Показано, що дробоструменева обробка забезпечує стабілізацію полігонізаційної субструктури при термічній обробці за тривалості витримки 40 хвилин. Проведено експериментальні дослідження впливу термічної обробки, поверхневої пластичної деформації та комбінованої деформаційно-термічної обробки на міцність та зносостійкість електродугових покріттів з дроту 65Г. Встановлено, що проведення термічної обробки покріттів з дроту 65Г забезпечує за рахунок зменшення внутрішніх напружень підвищення міцності зчеплення на 30% порівняно з покріттями після напорошення. Термічна обробка додатково деформованих покріттів забезпечує значне підвищення міцності зчеплення порівняно з термообробленими покріттями без деформації. Показано, що термічна обробка забезпечує підвищення зносостійкості покріттів із 65Г на 45% порівняно зі станом після напорошення.

Ключові слова: субструктура, газотермічні покріття, твердість, полігонізація, термічна обробка.

The article presents the results of research on the development of thermal

spray technology for the formation of a nanoscale polygonization substructure using pre-recrystallization heat treatment (PHT). Plasma, electric arc, flame and detonation coatings are considered. The influence of temperature-time parameters of heat treatment and degree of additional deformation on hardness, size of coherent scattering areas, and number of nanostructured elements in coatings is established. The influence of the type of plasma spraying (in air or in a dynamic vacuum) on microstructure of coatings and parameters of their optimal heat treatment is considered. As shown, the pre-recrystallization heat treatment reduces the thermal conductivity of $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ thermal barrier plasma coatings by 15% and increases their microhardness by 13%. A method for increasing the exposure time during heat treatment due to additional deformation is proposed. The influence of the types of deformation (static or dynamic) and heat treatment on the thermal stability of the resulting substructure is established. Shot blasting provides stabilization of the polygonal substructure during heat treatment at the exposure duration of 40 minutes. Experimental investigations of the influence of heat treatment, surface plastic deformation, and combined deformation-heat treatment on the bond strength and wear resistance of the electric arc steel coatings from wire 65G are carried out. As established, due to internal stresses reducing, the mentioned heat treatment of 65G wire coatings provides an increase in the bond strength by 30% compared to the coatings after deposition. Heat treatment of additionally deformed coatings provides a significant increase in bond strength compared to heat-treated coatings without deformation. As shown, the heat treatment provides an increase in the wear resistance of coatings from 65G by 45% compared with the state after spraying.

Key words: substructure, thermal spray coatings, hardness, polygonization, heat treatment.

(Получено 17 июля 2019 г.; окончант. вариант — 18 ноября 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия газотермические, в частности плазменный и электродуговой, методы нанесения покрытий, получили развитие и широко применяются для повышения надёжности и долговечности машин и механизмов путём формирования поверхностного слоя с повышенными функциональными свойствами. Прогноз консалтинговой компании Grand View Research Inc. свидетельствуют о постепенном увеличении объёма рынка газотермических покрытий к 2025 году на 6,7%. Решающим фактором расширения применения напыленных газотермических покрытий является наличие возможностей регулирования их функциональных свойств, а также их применение в качестве упрочнительных (высокоизносостойких) и восстановительных.

Дальнейшее развитие газотермического напыления покрытий в

настоящее время осуществляется преимущественно формированием измельчённой и наноразмерной структуры (субструктур). Выделяют основные направления в получении напыленных покрытий, содержащих наноразмерные элементы и отличающихся механизмом их формирования [1]: напыление наноразмерных и композиционных порошков с нанокристаллической фазой [2, 3], формированиеnanoструктурных элементов при распаде аморфной фазы [4–6], создание нанокристаллического состояния в поверхностном слое ультразвуковой и комбинированной обработкой [7, 8]. Но эти способы имеют существенные недостатки, которые нуждаются в модернизации оборудования или создании новых устройств.

В работах [9, 10] предложен способ напыления покрытий, который обеспечивает повышение физико-механических свойств и заключается в нагревании до температуры начала рекристаллизации материала покрытия или одного из его компонентов, выдержку 0,5–10 минут с последующим охлаждением до температуры окружающей среды со скоростью, которая делает невозможным переход к крупнокристаллическому состоянию.

Целью настоящей работы является повышение физико-механических свойств напыленных газотермических покрытий формированием измельчённой и наноразмерной полигонизационной субструктуры предрекристаллизационной термической обработкой (ПТО).

Если рассмотреть плазменное порошковое напыление как один из самых распространенных среди газотермических методов, то следует отметить, что в процессе формирования покрытия частицы порошка нагреваются до температуры плавления и ускоряются в среднем до 50–200 м/с, в некоторых случаях до 300 м/с [11, 12]. Подлетая к основанию частицы напыляемого порошка находятся в разных агрегатных состояниях: полностью жидкые, частично расплавленные и твёрдые. Столкнувшись с основанием, большое количество нагретых (расплавленных или подплавленных) частиц деформируются, растекаются и твердеют, образуя покрытие.

Высокая скорость частиц напыляемого материала приводит к их значительной деформации (около 80–95%) при ударе об основу [10]. Как известно, например [1], большие степени деформации (более 70–80%) приводят к измельчению зерен из-за скольжения, которое произошло на значительном расстоянии. При нагревании пластически деформированного материала начинает протекать процесс устранения следов наклёпа, состоящий из двух стадий: возврата и рекристаллизации. Возврат проходит при относительно низких температурах (ниже $0,3T_{пл}$), рекристаллизация — при более высоких ($0,3$ – $0,8T_{пл}$).

Известно также [13], что горячее деформирование с высокими скоростями и степенями деформации с последующим быстрым

охлаждением материала ниже температуры рекристаллизации сохраняет наклёт, а при плазменном напылении покрытий скорость охлаждения деформированной частицы может достигать 10^8 град/с [14]. Такая высокая скорость охлаждения предотвращает протекание динамической рекристаллизации в материале покрытия, а это означает, что при этом сохраняется наклёт.

Учитывая, что во время напыления покрытий происходит деформация дисперсных частиц, измельчение зёрен и существенное повышение плотности дислокаций, при последующем нагреве до температуры первичной рекристаллизации материала покрытия или одного из его компонентов происходит формирование полигонов — дислокационных стенок, которые становятся малоугловыми субграницами и разграничивают субзёрана [13]. Дальнейшее нагревание или выдержка при этой температуре вызывают появление центров первичной рекристаллизации. Прекращение процесса нагрева (выдержки) путём достаточно быстрого охлаждения материала покрытия до температуры окружающей среды в момент появления субзёрен обеспечит проявление размерного эффекта. Скорость охлаждения выбирается такой, которая не вызывает дальнейшего роста субзёрен.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Напыление порошков никеля ПНК-2К10 и нержавеющей стали ПХ18Н15 проводили при помощи установки «Киев-7». В качестве плазмообразующего газа использовали сжатый воздух.

Для формирования плазменных покрытий на воздухе, полученных из порошков марок ПНК-2К10 (Ni), X20Н80 (NiCr), ПН85Ю15 (Ni_3Al), ПКХ27Ю7С3 У3 (Co–Cr–Al–Y–Si) и ЦрОИ-7 ($\text{ZrO}_2 + 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$), использовали установку УПУ-3Д, плазмообразующий газ — аргон. Напыление порошков ПНК-2К10 и X20Н80 также осуществлялось в динамическом вакууме на установке УПНКА при давлении около 10 кПа. Плазмообразующий газ — аргон.

Газопламенные покрытия из порошков ПГ-19М-01, ПРХ18Н9, X20Н80 и ПН85Ю15 наносили при помощи горелки марки ГН-3. Также получены покрытия из порошков ПН85Ю15 и X20Н80 на детонационном комплексе «ГРОМ-3М».

Фракция всех использованных порошков составляла 40–80 мкм.

Электродуговое напыление покрытий осуществляли при помощи установки КДМ-2, которая укомплектована распылителем ЭМ-14М. В качестве напыляемого материала использовали проволоки марок 65Г, Св-08 и Св-08Г2С.

В работе [14] рассчитаны оптимальные режимы для напыления порошков никеля ПНК-2К10 и нержавеющей стали ПХ18Н15, обеспечивающие высокую подлёгнутую скорость частиц. Так, для по-

рошко ПНК-2К10 на дистанции напыления 140 мм оптимальная расчётная подлётная скорость частиц составляет 280 м/с, для порошка ПХ18Н15 на дистанции напыления 190 мм — 270 м/с. Для определения влияния подлётной скорости частиц на твёрдость покрытия дополнительно наносили порошок нержавеющей стали ПХ18Н15 с подлётной скоростью частиц 290 м/с.

Для определения твёрдости HV_5 с помощью твёрдомера типа Виккерса (согласно ДСТУ ISO 6507-1: 2007) покрытия напыляли на стальные пластины размерами $25 \times 60 \times 4,8$ мм³ после обезжиривания и струйноабразивной обработки. Микротвёрдость H_μ определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 и 200 г.

Поверхностную пластическую деформацию (ППД) проводили на установке 026-7 «Ремдеталь». В качестве рабочего тела использовали литую дробь из чугуна (ДЧЛ) номер 08 ГОСТ 11964-81. Обработка проводилась на следующем технологическом режиме: давление сжатого воздуха 0,6 МПа, расстояние от среза сопла до обрабатываемой поверхности 100 мм, диаметр сопла 12 мм, угол атаки обрабатываемой поверхности 90 град. Продолжительность обработки составляла 1 мин.

Для повышения физико-механических свойств покрытий проводили дополнительную термическую обработку последних. Образцы с покрытиями нагревали до температуры первичной рекристаллизации никеля $(0,4\text{--}0,44)T_{пл}$ и составляет 420–480°C, и нержавеющей стали — 880°C ($0,7T_{пл}$), выдерживали при заданной температуре в течение 0,5–10 мин и охлаждали до температуры окружающей среды со скоростью, которая предотвращает дальнейший рост субзерна (на массивной металлической пластине).

Такой вид термической обработки дал возможность зафиксировать начало первичной рекристаллизации, характеризующееся мелким зерном, за счёт чего наблюдалось значительное повышение физико-механических свойств напыленных покрытий.

Исследование теплофизических характеристик покрытий осуществлялось при помощи измерителя теплопроводности ИТ-λ-400. Исследования микроструктуры полученных шлифов проводили на металлографическом микроскопе ММУ-3, а также растровом электронном микроскопе-анализаторе РЭММА-102-02.

Определение размеров зон когерентного рассеивания для оценивания размеров субструктурь материала покрытия методом рентгеноструктурного анализа, а также фазового состава осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твёрдость напыленного покрытия из порошка ПНК-2К10 до термической обработки составляла 2,05 ГПа, твёрдость крупнокристал-

лического образца никеля, согласно работе [16], составляет 1,4 ГПа. Повышение твёрдости напыленного покрытия можно объяснить тем, что при напылении покрытий наблюдается явление наклёпа для каждой деформированной частицы.

Твёрдость напыленного покрытия из порошка ПНК-2К10 после термической обработки при 420°C и 8 мин выдержки составила 2,75 ГПа, а при 480°C и 5 мин выдержки — 3,45 ГПа (рис. 1), что на 30–70% выше твёрдости этого покрытия до термической обработки.

Исследование микроструктуры покрытий на электронном микроскопе при увеличении до 3000 крат показали, что изменения в микроструктуре не наблюдается. Это свидетельствует о том, что размер структурных упрочняющих и снижающих теплопроводность элементов, меньше 100 нм. Рентгенофазовый анализ покрытий до и после термической обработки, проведенный на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, показал, что количество кристаллических фаз в напыленных покрытиях составляет более 99%.

Из рисунка 1 следует, что повышение температуры термической обработки напыленных покрытий приводит к повышению упрочняющего эффекта при уменьшении продолжительности выдержки.

Твёрдость покрытия ПХ18Н15 после термической обработки повысилась в среднем на 40% и её максимальное значение равно 2,1 и 5,3 ГПа для соответствующих значений подлётной скорости частиц, что показано на рис. 2.

Оптимальным режимом термической обработки покрытия из по-

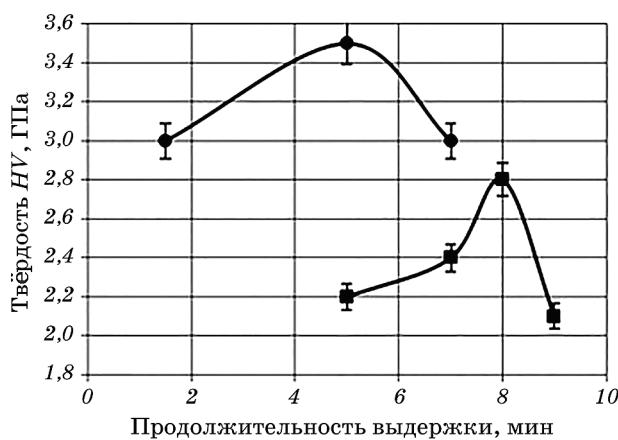


Рис. 1. Зависимость твёрдости никелевого покрытия от температуры и продолжительности выдержки при термической обработке: ● — 480°C, ■ — 420°C.

Fig. 1. Dependence of the nickel coating hardness on the temperature and exposure time during heat treatment: ●—480°C, ■—420°C.

рошко ПХ18Н15 является нагрев образца до температуры 880°C, выдержка в течение 1,5 мин с последующим охлаждением до температуры окружающей среды на воздухе.

Анализ данных, представленных на рис. 2, показывает, что увеличение подлетной скорости частиц порошка приводит к повышению упрочняющего эффекта при одинаковых параметрах термической обработки.

Исследование влияния термической обработки на коэффициент теплопроводности покрытий из никеля ПНК-2К10 осуществляли на композиционных образцах «стекло–покрытие» с учётом корреляционного коэффициента для никеля. Влияние термической обработки на коэффициент теплопроводности при различных температурах показано на рис. 3.

Оценка коэффициента теплопроводности напыленных покрытий из порошка никеля ПНК-2К10 до нагревания и после термической обработки, которая привела к значительному повышению твёрдости (480°C, 5 мин выдержки, прирост твёрдости составил 70%), показала уменьшение коэффициента теплопроводности на 30%, что значительно улучшает теплозащитные свойства данного покрытия.

Далее исследовали влияние способа плазменного напыления на микроструктуру и твёрдость покрытий после ПТО.

Для формирования плазменных покрытий использовали порошки Ni и NiCr фракцией 40–80 мкм, а как плазмообразующий газ — аргон. Напыление проводили на воздухе на установке УПУ-3Д и в



Рис. 2. Зависимость твёрдости покрытия из нержавеющей стали ПХ18Н15 от продолжительности выдержки при термической обработке и подлёта частиц: ● — 290 м/с, ■ — 270 м/с.

Fig. 2. Dependence of the hardness of stainless steel coating from PKh18N15 on the exposure time during heat treatment and particles velocity: ●—290 m/s, ■—270 m/s.

динамическом вакууме на установке УПНКА при давлении около 10 кПа. Термическую обработку образцов осуществляли в лабораторной электрической печи СН-1.6.2.0.08/9-М. Металлографические исследования проводили на микроскопе ММР-2Р. Изменение субструктур полученных покрытий оценивали по размеру областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения.

Напыление покрытий из NiCr и Ni плазменным методом на воздухе осуществлялось при мощности электрического тока 15–18 кВт, дистанция напыления 200 мм.

Микроструктуры покрытий, полученных напылением на воздухе, приведены на рис. 4. Изображение микроструктуры плазменных покрытий свидетельствуют, что покрытия имеют типичную чешуйчатую микроструктуру с пористостью не выше 12%.

Полученные покрытия подвергали ПТО при температуре, соответствующей температуре первичной рекристаллизации материала образца (для NiCr — 500°C, для Ni — 480°C). На рисунке 5 приведены зависимости твёрдости плазменных покрытий от времени выдержки при ПТО.

Зависимость твёрдости покрытий от времени выдержки экстремальная с выраженным максимумом. По сравнению с исходной твёрдостью покрытий после напыления на воздухе (NiCr — 1495 МПа, Ni — 577 МПа), максимальная твёрдость после ПТО повыси-

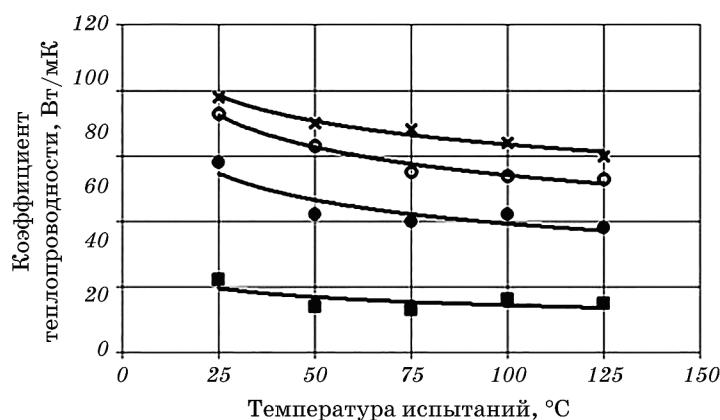


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности стального образца с никелевым покрытием от температуры испытаний: ○ — без термической обработки, ■ — после термической обработки (480°C, 5 мин), ● — после выдержки 35 мин при 480°C, × — компактный никель.

Fig. 3. Dependence of the thermal conductivity coefficient of steel sample with nickel coating on the test temperature: ○—without heat treatment, ■—after heat treatment (480°C, 5 min), ●—after exposure time 35 min at 480°C, ×—bulk nickel.

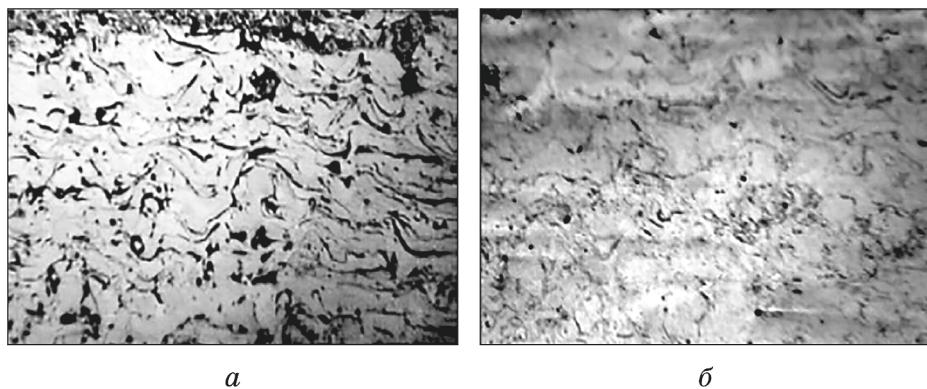


Рис. 4. Плазменные покрытия, напыленные на воздухе ($\times 370$): *а* — NiCr, *б* — Ni.

Fig. 4. Plasma sprayed coatings deposited on the air ($\times 370$): *a*—NiCr, *b*—Ni.

лась на 11 и 9% соответственно, при этом анализ микроструктуры на оптическом микроскопе не выявил изменений после ПТО. Это может свидетельствовать о том, что упрочняющий эффект обеспечивают структурные элементы размером менее 1 мкм.

Напыление покрытий в динамическом вакууме осуществлялось на следующих параметрах: дистанция напыления 730 мм, сила тока 275 А, напряжение 65 В.

Микроструктуры покрытий, полученных напылением в динамическом вакууме, приведены на рис. 6.

Изображение микроструктуры плазменных покрытий, напыленных в динамическом вакууме, свидетельствуют о почти отсутству-

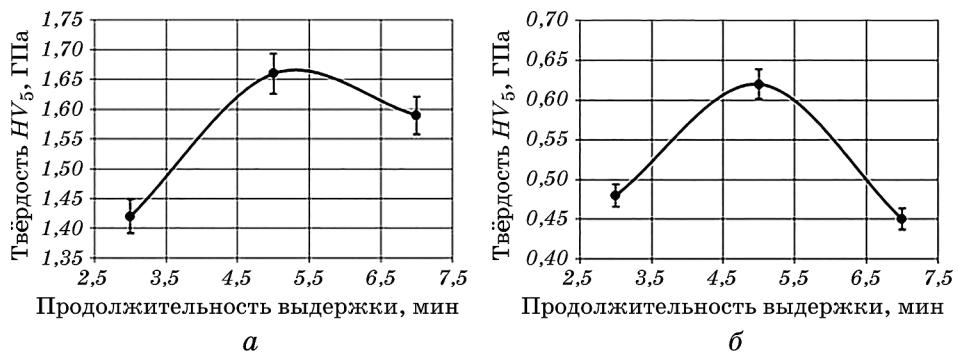


Рис. 5. Зависимость твёрдости плазменных покрытий, напыленных на воздухе, от продолжительности выдержки при ПТО: *а* — NiCr, *б* — Ni.

Fig. 5. Dependence of the plasma sprayed coatings' hardness on the time of exposure on air during PHT: *a*—NiCr, *b*—Ni.

ющей чешуйчатости и пористости около 6%. Полученные в динамическом вакууме покрытия подвергали ПТО при тех же температурах, что и покрытия, напыленные на воздухе (рис. 7).

По сравнению с исходной твёрдостью после напыления в динамическом вакууме ($\text{NiCr} = 3203 \text{ МПа}$, $\text{Ni} = 1372 \text{ МПа}$), твёрдость покрытий после ПТО повысилась на 22 и 17% соответственно, при этом микроструктура не изменилась.

Определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводилось на дифрактометре ДРОН-3 в излучении Си с длиной волны $\lambda_{\text{cp}} = 0,154178 \text{ нм}$ методом аппроксимации. Результаты измерений и расчётов среднего размера ОКР свидетельствуют о том, что он уменьшился при напылении в вакууме NiCr и последующей ПТО по сравнению с размером после напыления на 36%, а прирост твёрдости составил 32%. Для Ni аналогичные данные соответственно такие: 45 и 17%.

Приведенные результаты исследований и анализ изменений размеров ОКР свидетельствуют о том, что ПТО приводит к повышению твёрдости за счёт измельчения субструктурь.

Твёрдость плазменных покрытий, напыленных в вакууме, выше, чем у напыленных на воздухе. Это объясняется, вероятно, большей скоростью, а значит и большей деформацией частиц при напылении в динамическом вакууме.

Твёрдость плазменного покрытия с Ni_3Al , напыленного на открытом воздухе, составляла 3,16 ГПа, напыленного детонационным методом — 4,5 ГПа. Максимальная его твёрдость после ПТО (600°C , 0,5 мин) составила 4,8 ГПа. Повышение твёрдости объясняется формированием мелких субструктурных элементов в материале с большей величиной деформации.

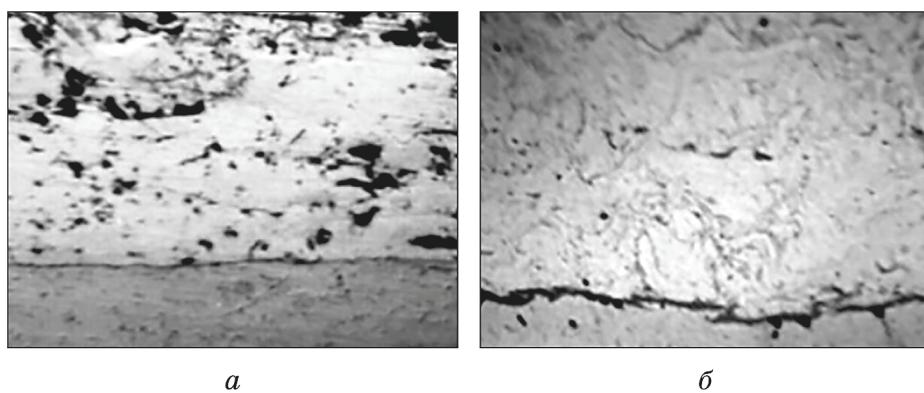


Рис. 6. Плазменные покрытия, напыленные в динамическом вакууме ($\times 370$): *а* — NiCr , *б* — Ni .

Fig. 6. Plasma sprayed coatings in dynamic vacuum ($\times 370$): *a*— NiCr , *b*— Ni .

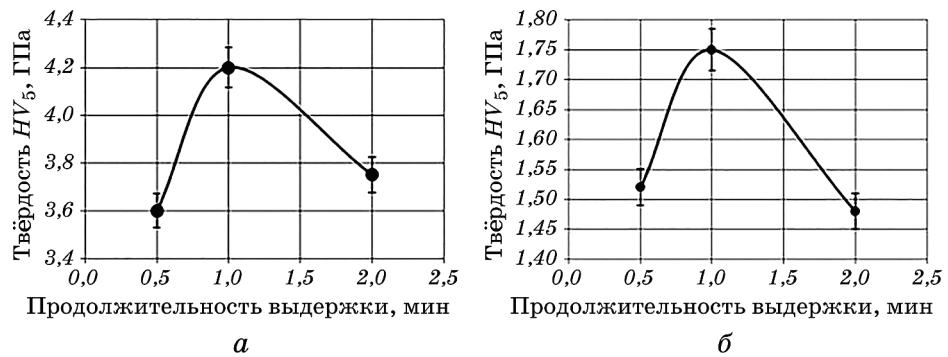


Рис. 7. Зависимость твёрдости плазменных покрытий, напыленных в динамическом вакууме, от продолжительности выдержки при ПТО: *а* — NiCr, *б* — Ni.

Fig. 7. Dependence of the plasma sprayed in dynamic vacuum coatings' hardness on the exposure time during PHT: *a*—NiCr, *b*—Ni.

Результаты влияния продолжительности выдержки на микротвёрдость плазменного теплозащитного покрытия из $ZrO_2 + 7\% Y_2O_3$ при ПТО представлены на рис. 8. Микротвёрдость напыленного слоя толщиной 280 мкм составляла 11,5 ГПа.

Согласно представленным данным установлено, что зависимость носит экстремальный характер с ярко выраженным максимумом,

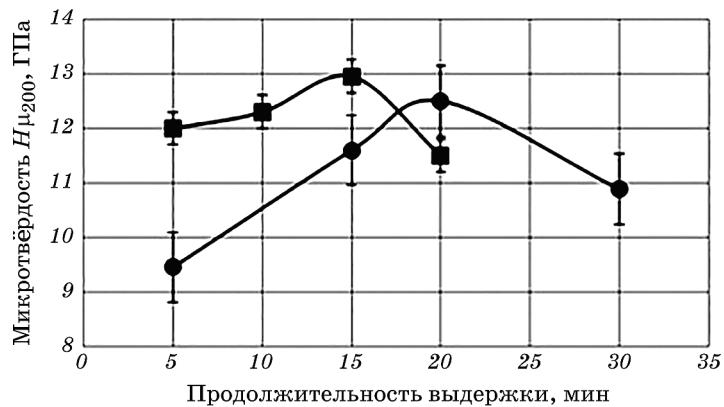


Рис. 8. Зависимость микротвёрдости теплозащитных покрытий из $ZrO_2 + 7\% Y_2O_3$ от продолжительности выдержки при ПТО: ● — температура 1200°C, ■ — температура 1300°C.

Fig. 8. Dependence of the plasma sprayed thermal barrier coatings from $ZrO_2 + 7\% Y_2O_3$ on the exposure time during PHT: ●—temperature 1200°C, ■—temperature 1300°C.

при этом соответствующую температуру и выдержку можно считать оптимальными. Значение микротвёрдости керамического слоя повышается после ПТО при температуре 1200°С и выдержке 20 мин на 10%, при температуре 1300°С, выдержке 15 мин — на 13%. Следовательно, при повышении температуры точки максимального упрочнения смещается в диапазон меньших выдержек, что связано, возможно, с увеличением скорости полигонизационных процессов за счёт термической активации.

Представленные микроструктуры теплозащитного плазменного градиентного покрытия (рис. 9) состоят из трёх последовательно напыленных слоёв: первый подслой Co–Cr–Al–Y–Si, толщина которого составляет 110 мкм; второй (промежуточный) слой механическая смесь Co–Cr–Al–Y–Si + 10% масс. ZrO₂–7% Y₂O₃ толщиной 90 мкм; третий слой ZrO₂–7% Y₂O₃ толщиной 280 мкм. Подслой и промежуточный слои слабо дифференцируются, имеют чешуйчатое строение, что связано с достаточным проплавлением металлической составляющей покрытия. В промежуточном слое просматривается серая фаза ZrO₂–7% Y₂O₃. Пористость керамического слоя в обоих случаях составляет около 10%. Величина деформации керамических частиц — 76%.

Сравнительный анализ микроструктур показал, что изменений в структуре покрытий до и после термообработки не наблюдается. Это свидетельствует о том, что упрочняющий эффект обеспечивают структурные элементы, размер которых меньше 0,5 мкм, что объясняется разрешением человеческого глаза и оптического микроскопа.

Для определения теплопроводности изготавливали образцы

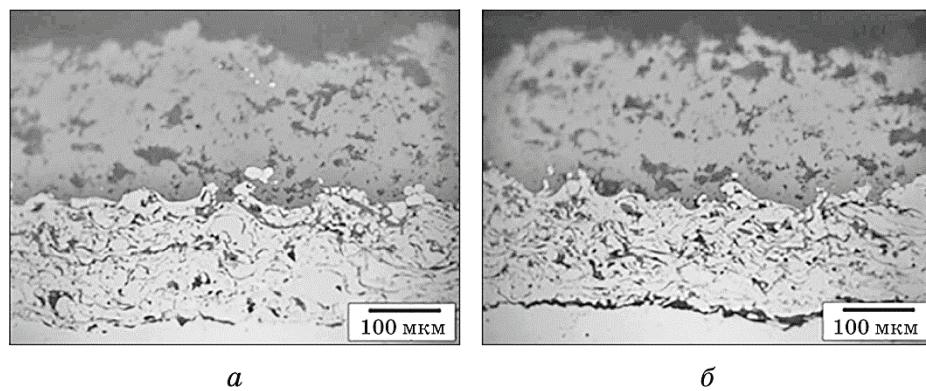


Рис. 9. Микроструктуры теплозащитных градиентных покрытий: *а* — после напыления, *б* — после оптимальной ПТО.

Fig. 9. Microstructures of thermal barrier gradient coatings: *a*—after spraying, *b*—after optimal PHT.

только керамического слоя без подложки и промежуточных слоёв толщиной 0,5–0,8 мм, диаметром 15 мм. Температура испытаний — 25°C.

Анализ результатов показал, что ПТО обеспечивает снижение коэффициента теплопроводности на 15%. Поскольку пористость покрытия не изменилась при термической обработке (рис. 9), то данное снижение теплопроводности обеспечивается только за счёт субструктурных изменений.

Электродуговое напыление проводили на установке КДМ-2 электродуговым распылителем ЭМ-14М. Как напыляемый материал использовали проволоку марки 65Г (ГОСТ 9389-75). Полученные образцы нагревали до температуры 300, 400 и 500°C. Съёмку дифрактограмм выполняли в излучении молибдена ($\lambda = 0,071069$ нм) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. В качестве образца-эталона выбран отожжённый при температуре 800°C образец из технически чистого железа марки Э12 (ГОСТ 3836-83).

Результаты влияния температурно-временных параметров термической обработки на твёрдость покрытий представлены на рис. 10. Твёрдость покрытий после напыления составила 2,7 ГПа.

Согласно приведенным данным установлено, что зависимость имеет экстремальный характер с ярко выраженным максимумом. Максимальный прирост твёрдости наблюдается при температуре 400°C и выдержке 3 мин и составляет 26% относительно состояния

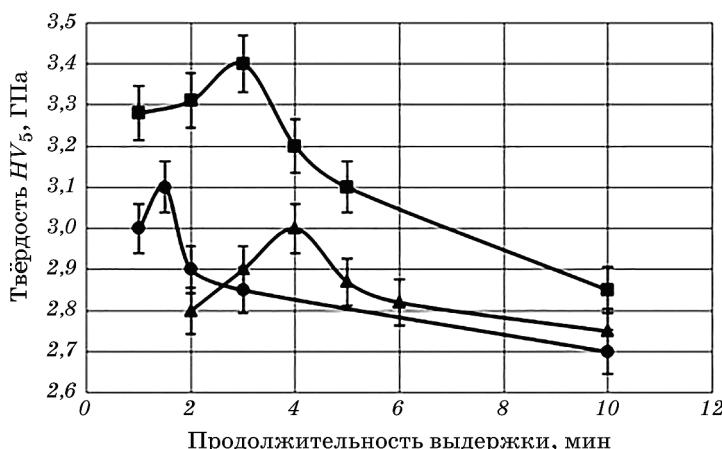


Рис. 10. Зависимость твёрдости электродуговых покрытий, полученных из проволоки 65Г, от температурно-временных параметров ПТО: ▲ — 300°C, ■ — 400°C, ● — 500°C.

Fig. 10. Dependence of hardness of electric arc sprayed coatings from wire 65G on the temperature-time parameters of PHT: ▲—300°C, ■—400°C, ●—500°C.

после напыления.

Размер ОКР определяли по формуле Шеррера и методом гармонического анализа [15], как и количество наноструктурных элементов (<100 нм) [15] и угол разориентировки субзёрен [16] для напыленных и термообработанных образцов (табл. 1).

Приведенные данные свидетельствуют, что существенное уменьшение размера ОКР и получение максимального количества наноструктурных элементов обеспечивает ПТО при температуре 400°C в течение 3 мин, что обусловлено получением наномасштабной субструктурой (около 100 нм).

Таким образом, ПТО напыленных покрытий вызывает экстремальную зависимость твёрдости (HV_5), микротвёрдости $H_{\mu 200}$ от времени выдержки. При этом максимальная твёрдость (микротвёрдость) при выдержке до 10–15 мин существенно (на 30–70%) превышает эти значения после напыления. Определение средней величины деформации напыленных покрытий по толщине ламелей показали, что плазменное напыление (плазмообразующий газ воздух) Ni_3Al вызывает деформирование частиц порошка на 83%, в динамическом вакууме Ni_3Al — 91%, детонационное (NiCr) — 94%, электродуговое напыление проволокой 65Г — 96%, газопламенное напыление NiCr — 75%.

В работе [21] приведены данные по оптимизации ПТО газопламенных покрытий из порошков ПГ-19М-01, ПРХ18Н9 и Х20Н80, обеспечивающих повышение твёрдости (HV_5) на 14 и 36% и 20% соответственно.

Применение ПТО для детонационного покрытия с Ni_3Al обеспечивает повышение твёрдости (HV_5) на 7%, а плазменного (плазмо-

ТАБЛИЦА 1. Размеры ОКР, количество наноструктурных элементов и угол разориентировки субзёрен напыленных и термообработанных покрытий из стали 65Г, определённые по формуле Шеррера и гармоническим анализом.

TABLE 1. Sizes of coherent-scattering regions (CSRs), number of nanostructured elements, and misorientation angle of subgrains of sprayed and heat-treated coatings from 65G steel determined by Scherrer's formula and harmonic analysis.

Обработка покрытия	Размер ОКР, нм		Отклонение, %	Количество наноструктурных элементов, %	Угол разориентировки субзёрен, град
	По формуле Шеррера	Гармонический анализ			
После напыления	149	121	18,8	21	0,10
300°C, 4 мин	148	118	20,3	26	0,12
400°C, 3 мин	106	85	19,8	33	0,15
500°C, 1,5 мин	124	99	20,2	27	0,13

образующий газ — воздух) на 13%. При этом следует отметить, что твёрдость напыленного детонационного покрытия составляла 4,5 ГПа, плазменного — 2,72 ГПа.

Наибольший эффект повышения твёрдости после ПТО наблюдается при электродуговом напылении, что объясняется тем, что этот метод обеспечивает высокую величину деформации благодаря формированию покрытия с расплавленных частиц и наименьшее значение ОКР и значительное количество наноструктурных элементов.

Приведенные результаты исследований, а также данные [1, 17] свидетельствуют, что ПТО напыленных покрытий позволяет повысить предел прочности, твёрдость, усталостную прочность, демпфирующие свойства и снизить теплопроводность с одновременным незначительным повышением пластичности. Но этот способ повышения физико-механических свойств имеет недостаток — время выдержки при температуре, соответствующей или несколько ниже температурного порога первичной рекристаллизации, составляет не более 15 мин, что лишает возможности обрабатывать крупногабаритные массивные детали. Для решения этой проблемы предлагается использование дополнительной деформации после напыления с целью торможения миграции субграниц.

Проведено исследование влияния различной степени дополнительной деформации и ПТО на изменение размера ОКР электродугового покрытия из проволоки Св-08.

Образцы покрытия размером $1 \times 6 \times 8$ мм³ деформировали прессованием, после чего проводили ПТО в течение 3, 5, 10, 30 и 90 мин при температуре 500°C и измеряли их твёрдость (рис. 11).

После чего определяли размер ОКР полученных образцов и прирост твёрдости после термической обработки. Полученные результаты приведены в табл. 2.

На основе данных, приведенных в табл. 2, можно сделать вывод, что с увеличением величины деформации уменьшается размер ОКР, которое сопровождается повышением твёрдости. Это свидетельствует о том, что повышение показателей твёрдости происходит за счёт измельчения субзерна, которые, в свою очередь, становятся более мелкими при увеличении величины деформации. ОКР после ПТО при температуре 500°C и соответствующей выдержки, которая обеспечивает максимальное значение твёрдости, уменьшается относительно напыленного состояния образца без дополнительной обработки. При дополнительной деформации более 30% увеличение времени выдержки при следующей термической обработке не приводит к значительному росту субзерна, что позволяет стабилизировать показатели твёрдости на 35–45% больше по сравнению с состоянием после напыления. При дополнительной деформации на 20% данный эффект не наблюдается, ОКР приобретает большее значение по сравнению с деформированным состоянием.

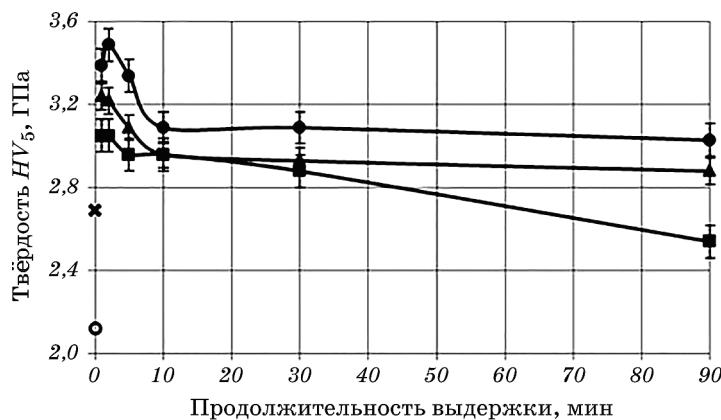


Рис. 11. Зависимость твёрдости электродуговых покрытий из проволоки Св-08 от продолжительности выдержки при термической обработке: ○ — после напыления, × — деформация, ■ — деформация 20% + ПТО 500°C, ▲ — деформация 30% + ПТО 500°C, ● — деформация 40% + ПТО 500°C.

Fig. 11. Dependence of hardness of electric arc sprayed coatings from wire Sv-08 on the exposure time during heat treatment: ○—after spraying, ×—deformation, ■—deformation 20% + PHT 500°C, ▲—deformation 30% + + PHT 500°C, ●—deformation 40% + PHT 500°C.

Таким образом, определена возможность увеличения времени выдержки до 90 мин при температуре 500°C без значительного падения твёрдости (на 12% по сравнению с максимальной твёрдостью при 2 мин выдержки). При этом твёрдость по сравнению с напыленным покрытием увеличилась на 35–45%.

ТАБЛИЦА 2. Зависимость значений твёрдости и ОКР электродугового покрытия из проволоки Св-08 от режима деформационно-термической обработки.

TABLE 2. Dependences of the hardness and CSR values of the electric arc coating from wire Sv-08 on the deformation-heat treatment mode.

Образец	Твёрдость HV_5 , ГПа	Прирост твёрдости в сравнении с напыленным образцом, %	ОКР, нм
После напыления	2,12	—	221
После деформации 30%	2,69	27	163
Деформация 30% + т.о. 2 мин	3,22	52	82
Деформация 30% + т.о. 90 мин	2,88	36	111
Деформация 40% + т.о. 2 мин	3,49	64	71
Деформация 40% + т.о. 90 мин	3,03	42	104
Деформация 20% + т.о. 90 мин	2,54	19	179

Влияние деформации и ПТО на субструктурную напыленных электродуговых покрытий из проволоки 65Г оценивали по изменению размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Согласно приведенным данным, средний размер ОКР электродуговых покрытий из проволоки 65Г уменьшается после деформации и ПТО. Размер ОКР стабилизированной субструктуры меньше на 40–45% от размера напыленных покрытий. Стоит отметить, что прирост твёрдости данных покрытий после проведения деформации и ПТО составляет 35–45% по сравнению с состоянием после напыления. Размер ОКР электродугового покрытия из Св-08Г2С после стабилизации субструктуры уменьшился на 40%. При этом прирост твёрдости составляет около 30%.

На основании полученных дифрактограмм рассчитано относительное количество наноструктурных элементов и угол разориентировки субзёрен электродуговых покрытий методом гармонического анализа (табл. 4).

Согласно приведенным данным, после дополнительной деформации и ПТО наблюдается повышение количества наноструктурных элементов с 18% до 32–35%. Увеличивается и средний угол разориентировки, тогда как максимальное значение угла разориентировки остается постоянным. Это означает, что стабилизация субструктуры осуществляется благодаря увеличению углов разориентировки и, вероятно, что это обеспечивается за счёт увеличения количества наноструктурных элементов. При деформации металла возникает ячеистая структура с определенным углом разориентировки между ячейками. С увеличением степени деформации происходит образование дислокационных сплетений, которые постепенно заполняют весь объём [13]. То есть, с увеличением степени деформации уменьшается средний размер ячеек и уменьшается угол их разориентировки.

Во многих случаях повышенные свойства поверхностного слоя можно достичь именно путём поверхностной пластической дефор-

ТАБЛИЦА 3. Размер ОКР электродуговых покрытий (нм).

TABLE 3. Size of CSRs for electric arc coatings (nm).

Покрытия из проволоки 65Г после прессования			
После напыления	25%	25%+ПТО (400°C, 5 мин)	30%+ПТО (400°C, 5 мин)
104	92	58	66
Покрытие из проволоки Св-08Г2С после обкатки			
После напыления	20%+ПТО (400°C, 8 мин)		
121	72		

мации (ППД) (например, для деталей типа тел вращения). В результате упрочняется поверхностный слой, повышается износостойкость, удается повысить запас прочности при переменных нагрузках в 1,5–3 раза [18]. Как метод ППД в работе использовали дробеструйную обработку, что объясняется простотой реализации, технологичностью и эффективностью данного способа. Обработке подвергали электродуговые покрытия из проволоки 65Г, поскольку именно они вызывают практический интерес из-за широкого применения в качестве износостойких [19]. Микротвёрдость измеряли с помощью твёрдомера ПМТ-3 по глубине наклепанного слоя от поверхности образца при нагрузке на индентор 50 г.

Установлено, что микротвёрдость электродугового покрытия повышается при выдержке 2 мин с 3,25 ГПа после напыления до 4,1 ГПа и остаётся достаточно высокой до 25–30 мин и существенно выше, чем после напыления.

Для определения эксплуатационных свойств получаемых покрытий проведены испытания на прочность их сцепления с основанием и износостойкость. Основные параметры экспериментов приведены в работе [20].

Проведение ПТО покрытий обеспечивает повышение прочности сцепления на 30% по сравнению с покрытиями после напыления вероятно за счёт уменьшения внутренних напряжений. Следующая дробеструйная обработка снижает прочность сцепления покрытий на 15% по сравнению с покрытиями после напыления, вероятно, за счёт возникновения дополнительных значительных внутренних напряжений в поверхностном слое покрытия. Термическая обработка дополнительно деформированных покрытий обеспечивает

ТАБЛИЦА 4. Количествоnanoструктурных элементов и средний угол разориентировки субзёрен напыленных и обработанных покрытий.

TABLE 4. The number of nanostructured elements and the average misorientation angle of subgrains of sprayed and treated coatings.

Вид обработки	Угол разориентировки, град	Максимальное значение углов разориентировки, град	Относительное количество nanoструктурных элементов, %
Покрытие из проволоки 65Г			
Напыление	0,34		18
Деформация 25%	0,32		22
25% + ПТО 5 мин	0,37	0,44	35
30% + ПТО 5 мин	0,37		32
Покрытие из проволоки Св-08Г2С			
Напыление	0,28		16
20% + ПТО 8 мин	0,29	0,43	26

повышение прочности сцепления на 20% по сравнению с термообработанными покрытиями без деформации за счёт большей продолжительности выдержки и снятия внутренних напряжений, возникших в процессе формирования покрытий и их ППД. ПТО покрытий обеспечивает повышение износостойкости на 45% по сравнению с состоянием после напыления. Износ контроллера обратно пропорционален износу покрытия: чем больше твёрдость и износостойкость покрытия, тем больше изнашивается контроллер, но менее динамично. Так, например, при повышении износостойкости покрытия из проволоки 65Г после ППД и термической обработки на 68% по сравнению с состоянием после напыления, износостойкость контроллера уменьшилась лишь на 10%.

4. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что ПТО способна существенно повысить физико-механические свойства газотермических напыленных покрытий формированием измельченной и наноразмерной субструктуры. При этом наибольший эффект проявляется на электродуговых покрытиях за счёт большей деформации напыляемых частиц (96% из проволоки 65Г) по сравнению с другими методами.
2. Доказано, что ПТО плазменного никелевого покрытия с выдержкой 5 мин при 480°C вызывает прирост твёрдости по сравнению с напыленным состоянием на 70%, снижение теплопроводности на 30%, теплозащитного покрытия (ZrO_2 –7% Y_2O_3) соответственно микротвердость — на 13%, снижение теплопроводности — на 15%.
3. Установлено, что статическое деформирование напыленного покрытия повышает термическую устойчивость полигонизационной субструктуры. Показано, что оптимальное значение деформации для электродугового покрытия из проволоки 65Г составляет 30%. При этом выдержка в течение 20 мин обеспечивает прирост твёрдости на 38%; для покрытия из проволоки Св-08Г2С — деформация 20% (выдержка 15 мин), прирост твёрдости — 26%. Показано, что средний размер ОКР электродуговых покрытий уменьшается при деформации, что повышает термическую стабильность субструктуры на 40–45% по сравнению с покрытиями после напыления. Проведение дополнительной деформации и ПТО обеспечивает повышение количества наноструктурных элементов с 18% до 32–35% и увеличение среднего угла разориентировки субзёрен. Дробеструйная обработка электродугового покрытия обеспечивает стабилизацию полигонизационной субструктуры при термической обработке до 40 мин. В этом диапазоне выдержек не происходит значительно снижения твёрдости и увеличения среднего размера субзёрен по сравнению с состоянием после деформирования.
4. Установлено, что проведение ПТО покрытий из проволоки 65Г

обеспечивает повышение прочности сцепления на 30% по сравнению с покрытиями после напыления за счёт уменьшения внутренних напряжений и повышения износостойкости на 45% по сравнению с состоянием после напыления. При этом дополнительная дробеструйная обработка покрытия с последующей ПТО повышает износостойкость еще на 40% вследствие упрочнения поверхностного слоя.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. O. M. Dubovyy, A. A. Karpechenko, M. M. Bobrov, O. O. Zhdanov, T. O. Makrukha, and Yu. E. Nedelko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 2: 209 (2017) (in Ukrainian).
2. B. I. Калита, A. B. Самохин, H. B. Алексеев, *Физика и химия обработки материалов*, № 2: 37 (2007).
3. H. Zhang, *Univ. Technol. Natur. Sci.*, **1**: 21 (2006).
4. B. I. Калита, B. B. Яркин, A. B. Касимцев, G. У. Лубман, *Физика и химия обработки материалов*, № 5: 29 (2006).
5. Ю. К. Ковнеристый, *Металловедение и термическая обработка*, № 7: 14 (2005).
6. H. B. Куракова, B. B. Молоканов, B. I. Калита, *Физика и химия обработки материалов*, № 4: 36 (2007).
7. B. П. Алексин, E. A. Лесюк, A. И. Капранова, *Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и наноэлектроники* (Астрахань: МГНУ: 2006).
8. A. B. Воронов, *Физическая мезомеханика*, № 8: 113 (2005).
9. O. M. Дубовий, T. A. Янковець, A. A. Карпченко, *Спосіб нанесення покриття*, Пат. на винахід № 88755: Бюл. 21 (2009).
10. O. M. Дубовий, H. Ю. Лебедєва, T. A. Янковець, *Металознавство та обробка металів*, № 3: (2010).
11. K. A. Ющенко, Ю. С. Борисов, B. D. Кузнецов, B. M. Корж, *Інженерія поверхні* (Київ: Наукова думка: 2007).
12. C. B. Петров, *Плазменное газовоздушное напыление* (Ленинград: Машиностроение: 1986).
13. C. C. Горелик, C. B. Добаткин, L. M. Капуткина, *Рекристаллизация металлов и сплавов* (Москва: МИСИС: 2005).
14. O. M. Дубовий, T. A. Янковець, Зб. наук. праць НУК, **399**, № 6: 43 (2004).
15. C. C. Горелик, L. N. Растворгусев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСИС: 1994).
16. D. M. Задоян, L. A. Азизбекян, M. K. Валюженич, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та*, **19**: 177 (2003).
17. O. M. Дубовий, M. M. Бобров, Ю. Е. Неделько, O. B. Чечель, Зб. наук. праць НУК, № 4: 35 (2016).
18. L. G. Одинцов, *Упрочнение и отделка деталей поверхностным пластическим деформированием: Справочник* (Москва: Машиностроение: 1987).
19. B. C. Ившко, *Наука — образованию, производству, экономике* (Минск: 2016).

20. А. Н. Дубовой, А. А. Карпеченко, А. В. Чечель, М. Н. Бобров, *Науковий вісник НГУ*, № 1: 82 (2017).
21. О. М. Дубовий, А. А. Карпеченко, О. О. Жданов, М. М. Бобров, Т. О. Макруха, *Зб. наук. праць НУК*, № 3: 41 (2015).

REFERENCES

1. O. M. Dubovyy, A. A. Karpechenko, M. M. Bobrov, O. O. Zhdanov, T. O. Makrukha, and Yu. E. Nedelko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 2: 209 (2017) (in Ukrainian).
2. V. I. Kalita, A. V. Samokhin, and N. V. Alekseev, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, No. 2: 37 (2007) (in Russian).
3. H. Zhang, *Univ. Technol. Natur. Sci.*, **1**: 21 (2006).
4. V. I. Kalita, V. V. Yarkin, A. V. Kasimtsev, and G. U. Lubman, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, No. 5: 29 (2006) (in Russian).
5. Yu. K. Kovneristyy, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka*, No. 7: 14 (2005) (in Russian).
6. N. V. Kurakova, V. V. Molokanov, and V. I. Kalita, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, No. 4: 36 (2007) (in Russian).
7. V. P. Alekhin, E. A. Lesyuk, and A. I. Kapranova, *Perspektivnye Tekhnologii i Oborudovanie dlya Materialovedeniya, Mikro- i Nanoelektroniki* (Astrakhan': MGNU: 2006) (in Russian).
8. A. V. Voronov, *Fizicheskaya Mezomekhanika*, No. 8: 113 (2005) (in Russian).
9. O. M. Dubovyi, T. A. Yankovets, and A. A. Karpechenko, *Sposob Nanesenya Pokrytyya* [Method of Coating], Patent No. 88755: Bul. 21 (2009) (in Ukrainian).
10. O. M. Dubovyy, N. Yu. Lebedyeva, and T. A. Yankovets, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 3: (2010) (in Ukrainian).
11. K. A. Yushchenko, Yu. S. Borysov, V. D. Kuznetsov, and V. M. Korzh, *Inzheneriya Poverkhni* [Surface Engineering] (Kyiv: Naukova Dumka: 2007). (in Ukrainian).
12. S. V. Petrov, *Plazmennoe Gazovozdushnoe Napylenie* [Plasma Gas Spraying] (Leningrad: Mashinostroenie: 1986) (in Russian).
13. S. S. Gorelik, S. V. Dobatkin, and L. M. Kaputkina, *Rekrystallizatsiya Metallov i Splavov* [Recrystallization of Metals and Alloys] (Moscow: MISIS: 2005) (in Russian).
14. O. M. Dubovyi and T. A. Yankovets, *Zb. Nauk. Prats NUK*, **399**, No. 6: 43 (2004) (in Ukrainian).
15. S. S. Gorelik, L.N . Rastorguev, and Yu. A. Skakov, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Opticheskiy Analiz* [X-Ray and Electron-Optical Analysis] (Moscow: MISIS: 1994) (in Russian).
16. D. M. Zadoyan, L. A. Azizbekyan, and M. K. Valyuzhenich, *Fiz. Tverd. Tela*, **19**: 177 (2003) (in Russian).
17. O. M. Dubovyi, Yu. Ye. Nedielko, M. M. Bobrov, and O. V. Chechel, *Zb. Nauk. Prats NUK*, No. 4: 35 (2016) (in Ukrainian).
18. L. G. Odintsov, *Uprochnenie i Otdelka Detalej Poverkhnostnym Plasticheskim Deformirovaniem: Spravochnik* [Hardening and Finishing of Parts by Surface Plastic Deformation: a Handbook] (Moscow: Mashinostroenie: 1987)

- (in Russian).
- 19. V. S. Ivashko, *Nauka — Obrazovaniyu, Proizvodstvu, Ekonomike* (Minsk: 2016) (in Russian).
 - 20. A. N. Dubovoy, A. A. Karpechenko, O. O. Zhdanov, and M. M. Bobrov, *Naukovyj Visnyk NHU*, № 1: 82 (2017) (in Russian).
 - 21. O. M. Dubovyi, A. A. Karpechenko, O. O. Zhdanov, M. M. Bobrov, and T. O. Makrukha, *Zb. Nauk. Prats NUK*, No. 3: 41 (2015). (in Ukrainian).