

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 61.05.cp, 62.20.Qp, 68.35.Gy, 68.37.Hk, 81.07.Wx, 81.15.Cd

### Влияние нанодисперсных ингредиентов на свойства плазменных покрытий

И. В. Смирнов, А. В. Черный, В. И. Копылов

*Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,  
просп. Победы, 37,  
03056 Киев, Украина*

В работе рассмотрены физико-механические характеристики многофазных плазменных покрытий на основе композиций из смесей, включающих металлокерамические макропорошки NiAl, NiCrBSi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и микро-составляющие на основе аэросила SiO<sub>2</sub> и алюмоаэросила Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>. Исследовались физико-механические характеристики самофлюсующихся покрытий на основе системы ПГ-CP2, модифицированных нанодисперсными порошками TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> механохимическим способом, в условиях абразивного изнашивания. Представленные в работе покрытия многофазной структуры, благодаря наличию ультрадисперсных ингредиентов, характеризуются повышенными параметрами трещиностойкости, прочности, упругости, износостойкости. Установлено, что добавление наноксида TiO<sub>2</sub> к порошку оксида алюминия приводит к повышению прочности сцепления керамических покрытий на 15–20%. Добавление наноксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к порошку ПГ-CP2 приводит к увеличению микротвёрдости плазменных покрытий на 25–40%, при этом износостойкость повышается в 2,5–3 раза.

**Ключевые слова:** плазменное покрытие, многофазная композиция, нанодисперсные составляющие, модуль упругости, прочность, разрушение,

---

Corresponding author: Andrey Vyacheslavovich Chorny  
E-mail: Black803@gmail.com

*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',  
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Citation: I. V. Smyrnov, A. V. Chorny, and V. I. Kopylov, Effect of Nanodispersed Ingredients on the Properties of Plasma Coatings, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 6: 797–814 (2020) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.06.0797](https://doi.org/10.15407/mfint.42.06.0797).

износостойкость.

В роботі розглянуто фізико-механічні характеристики багатофазних плазмових покриттів на основі композицій із сумішей, що включають металокерамічні макropорошки NiAl, NiCrBSi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і мікроскладові на основі аеросилу SiO<sub>2</sub> і алюмоаеросилу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>. Досліджувалися фізико-механічні характеристики самофлюсівних покриттів на основі системи ПГ-СР2, модифікованих нанодисперсними порошками TiO<sub>2</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> механохімічним способом, в умовах абразивного зношування. Представлені в роботі покриття багатофазної структури, завдяки наявності ультрадисперсних інгредієнтів, характеризуються підвищеними параметрами тріщиностійкості, міцності, пружності та зносостійкості. Встановлено, що додавання наноксидів TiO<sub>2</sub> до порошку оксиду алюмінію приводить до підвищення міцності зчеплення керамічних покриттів на 15–20%. Додавання наноксидів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до порошку ПГ-СР2 призводить до збільшення мікротвердості плазмових покриттів на 25–40%, при цьому зносостійкість підвищується в 2,5–3 рази.

**Ключові слова:** плазмове покриття, багатофазна композиція, нанодисперсні складові, модуль пружності, міцність, руйнування, зносостійкість.

The physical-mechanical characteristics of multiphase plasma coatings based on compositions from mixtures that include ceramic-metal macropowders NiAl, NiCrBSi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and microcomponents based on aerosil SiO<sub>2</sub> and aluminaerosil Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> are considered in the paper. The physical-mechanical characteristics of self-fluxing coatings based on the PG-SR2 system, modified by nanodispersed TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders by a mechano-chemical method, are studied under abrasive wear. The presented coatings of a multiphase structure, due to the presence of ultrafine ingredients, are characterized by increased parameters of crack resistance, strength, elasticity, wear resistance. As found, the addition of TiO<sub>2</sub> nanooxide to alumina powder leads to an increase in the adhesion strength of ceramic coatings by 15–20%. The addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanooxide to the PG-SR2 powder leads to an increase in the microhardness of plasma coatings by 25–40%, while the wear resistance increases by 2.5–3 times.

**Key words:** plasma coating, multiphase composition, nanodispersed components, elastic modulus, strength, fracture, wear resistance.

*(Получено 2 сентября 2019 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Применяемые в настоящее время технологии нанесения различного рода пленок и покрытий позволяют создавать на поверхности твердого тела слои определенных макро- и микроструктур, фазового и химического составов, обеспечивающие необходимые свойства композиционного материала в целом [1–3].

В области разработки функциональных покрытий широкое рас-

пространение получили методы газотермического (плазменного) напыления. При этом в качестве исходных материалов для покрытий применяют многокомпонентные смеси порошков, содержащих, в том числе, наноразмерные ингредиенты в виде оксидов, нитридов, карбидов, боридов и др. [3–8].

Напыление металлических, металлокерамических порошков, содержащих ультрадисперсные и наноразмерные составляющие, приводит к формированию многофазных покрытий с повышенным комплексом физико-механических характеристик системы «основа–покрытие», обеспечивающих повышение износостойкости, жаропрочности и жаростойкости. Важными являются вопросы, связанные с исследованиями взаимосвязи таких свойств композиционного материала, полученного в процессе плазменного напыления многофазного композиционного покрытия. В общем случае введение в матрицу покрытий нанодисперсных включений (фаз) и порошков позволяет значительно повысить их эксплуатационные характеристики.

Тем не менее, имеет место недостаточность и расхожимость у разных исследователей полученных результатов, необходимых для формирования баз данных по свойствам таких покрытий, а также проведения расчетов и моделирования процессов их формирования [7–9]. Управление процессом газотермического напыления, а, следовательно, и создание покрытий с комплексом функциональных свойств системы «твердое тело–покрытие» являются актуальными задачами исследований в этой области.

## 2. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ И ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЙ

В поликристаллических материалах одним из главных параметров структуры, контролирующих механические свойства, является размер зерна. Зависимость механических характеристик таких материалов от размера зерна  $D$  описывается соотношением Холла–Петча, и, согласно исследованиям, образцы с малым размером зерен (субзерен) имеют повышенные прочностные свойства. Для описания, например, напряжения текучести используются различные зависимости, характеризующиеся определенными параметрами и имеющие вид [10]:

$$\sigma_T = \sigma_{0п} + k/\sqrt{D}, \quad \sigma_T = \sigma_{0п} + \beta Gb/L, \quad \sigma_T = \sigma_{0п} + \alpha Gb/\lambda, \quad (1)$$

где  $\sigma_{0п}$ ,  $k$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  — постоянные величины для данного материала,  $G$  и  $b$  — соответственно модуль сдвига и вектор Бюргера матрицы с размером зерна  $D$ ,  $L$  — величина субзерен, расположенных внутри зерен, параметр дислокационной структуры,  $\lambda$  — параметры, характеризующие распределение частиц в матрице.

С другой стороны, упрочнению материала способствует также наличие в его объеме дисперсных частиц второй (упрочняющей) фазы. В этой связи, в двухфазных (многофазных) системах количество параметров структуры в уравнении (1) увеличивается.

Для плазменных покрытий наличие ультрадисперсной или наносоставляющей фазы способствует проявлению упрочняющего эффекта. Покрытия, сформированные в процессе плазменного напыления и/или модифицирования, являются многослойной композицией из хаотично распределенных и связанных между собой расплюснутых частиц (сплэтов, ламелей) с определенными прочностными и адгезионно-когезионными связями [5, 6, 11–13]. Микроструктура таких дисперсно-упрочненных композитов имеет вид микрогранул субмикрористаллического типа с большой протяженностью границ зерен и субзерен, стабилизированных наноразмерными составляющими.

Таким образом, состав и микроструктура сформированного газотермического покрытия определяют физико-механические характеристики системы «основа–покрытие», а также процесс ее разрушения под действием нагрузок. В этом случае механизм и характер разрушения обусловлен условиями зарождения и развития микротрещин, как по границам между зернами внутри самого покрытия, так и на границе покрытия с основой. При создании технологии напыления необходимо обеспечить условия для затормаживания разрушения и самого покрытия, и композиции в целом под действием приложенных нагрузок.

Среди физико-механических характеристик керамических плазменных покрытий особое место занимает их износостойкость. Процесс изнашивания зависит от сочетания физико-механических свойств элементов пары трения, характера и режимов исследования трения [1, 14, 15]. Широкое применение в жестких условиях эксплуатации находят покрытия–композиции на основе хромоникелевых порошков при введении в их состав различных добавок — ингредиентов в виде карбидов и оксидов [16–18]. Упрочняющие керамические фазы характеризуются высокими показателями твердости, упругости, температуры плавления, термической стабильности. Эти факторы способствуют повышению износостойкости снижению коэффициента трения в условиях сухого трения и при абразивном воздействии.

Перспективным и экономичным способом получения композиционного порошка для последующего формирования плазменных покрытий является диффузионное легирование и модифицирование исходного керамического порошка легирующими элементами (нанодисперсными частицами) с изменением фазового состава его поверхностных слоев [19–21].

Прогресс, достигнутый в области улучшения физико-механичес-

ких свойств защитных покрытий путем введения в его состав наносо-ставляющих, а также путем модифицирования порошковой смеси наноматериалами, свидетельствует об актуальности и перспективности данных исследований.

Целью работы являлось исследование влияния составляющих в виде ультрадисперсных фаз и порошков, модифицированных нанодобавками, на прочностные свойства системы «основа–покрытие», а также установление взаимосвязи количества нанокomпонентов в порошковой смеси с параметрами износостойкости плазменных покрытий.

### 3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 3.1. Расчетно-экспериментальная методика

Наиболее распространенными исследуемыми характеристиками являются: прочность на отрыв и изгиб ( $\sigma_B$ ,  $\sigma_{из}$ ), модуль упругости покрытия ( $E_n$ ), микротвердость ( $H_n$ ), трещиностойкость ( $K_{1C}$ ), износостойкость.

Ряд используемых методик, анализ результатов исследований, а также решения для определения физико-механических характеристик при испытаниях образцов с покрытием на микроиндентирование, при одноосном растяжении, на 3-х и 4-х точечный изгиб представлены во множестве работ [22–26].

Механические свойства зависят от полученной слоистой структуры плазменных покрытий, характеризующейся определенными атомно-молекулярными связями между частицами в самом покрытии и в межфазной зоне [12]. При этом кинетика, транскристаллитное или межкристаллитное распространение трещины определяются соотношением первоначального диаметра и толщины расплюснутых частиц, их площади фактического контакта с основой, связанным с этим изменением модуля упругости и микроструктурными параметрами в различных участках покрытия [12, 13, 27, 28].

На рисунке 1 изображены возможные варианты возникновения трещин в системе «основа–покрытие». На рисунке 2, а схематически представлен дискретный контакт частиц газотермического покрытия с основой, а на рис. 2, б представлена модель, применяемая для расчета адгезионных характеристик покрытия.

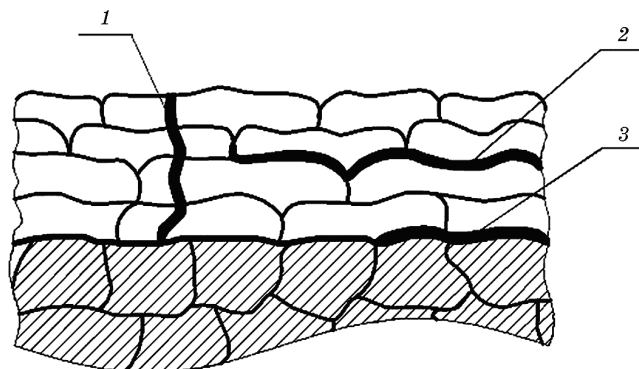
Рассматривается отрыв отдельного пятна фактического контакта радиусом  $a$  от поверхностных слоев основы. При этом радиус расплюснутой частицы  $R$  определяется в зависимости от исходного диаметра ( $d$ ) и скорости ( $V$ ) частиц порошка в потоке.

На базе такой микроструктурной модели взаимодействия газотермического покрытия и поверхностных слоев основы по фактической площади контакта  $F_\phi$  рассчитана межфазная прочность (проч-

ность сцепления).

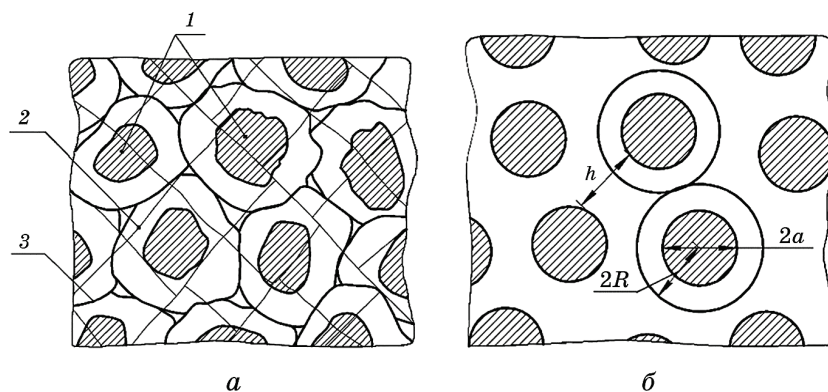
Плазменное напыление реализовывалось на промышленной установке УПНС-304 с модернизированным плазмотроном, обеспечивающим ламинарное истечение плазменного потока.

Физико-механические свойства, как самого покрытия, так и



**Рис. 1.** Схематическое изображение фрагмента системы основа–покрытие для различных вариантов возникновения трещин: 1 — трансламеллярная трещина, 2 — межламеллярная трещина, 3 — трещина на границе раздела (межфазная трещина).

**Fig. 1.** Schematic representation of a fragment of the base–cover system for various crack initiation variants: 1—translamellar crack, 2—interlamellar crack, 3—crack at the interface (interfacial crack).



**Рис. 2.** Идеализированная модель взаимодействия расплюснутых частиц в соответствующих участках покрытия: 1 — пятно контакта, 2 — вертикальные микротрещины, 3 — несцепленные участки.

**Fig. 2.** Idealized model of the interaction of flattened particles in the corresponding areas of the coating: 1—contact patch, 2—vertical microcracks, 3—unlinked areas.

композиции «основа–покрытие», определялись по результатам механических испытаний на изгиб на установке модели KOGEL (Германия), согласно разработанному расчетно-экспериментальным методикам [8, 29].

Испытания проводились на образцах размером  $100 \times 10 \times 1$  с плазменными покрытиями толщиной 50–150 мкм, нанесёнными на одну сторону образца.

Микроструктуру и химический состав плазменных покрытий определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным микроанализатором РЕМ 106. Дифрактометрический анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV.

Микротвёрдость полученных покрытий определяли на микротвердомере ПМТ-3. Прочность сцепления покрытия с основой определяли с помощью испытаний на отрыв в соответствии со стандартом ASTM C 633.

Процесс изнашивания исследовали в условиях сухого трения на машине трения СМЦ-2 по схеме ролик (контртело — закаленная сталь У8)–плоский образец с покрытием при нагрузке 3 кг. Толщина плазменных покрытий в условиях этих экспериментов составляла 250–300 мкм.

### 3.2. Используемые материалы

Для исследований в качестве основы использовались армко-железо и малоуглеродистая сталь с плазменными покрытиями из порошковых материалов NiAl, NiCrBSi (ПГ-10Н-01, ПГ-СР2),  $Al_2O_3$  и композиций из смесей, включающих микро-составляющие на основе аэросила —  $SiO_2$  и алюмоаэросила —  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  [5, 6, 8].

Также для плазменного напыления использовали модифицированные никель-хромовые порошки (системы Ni–Cr–B–Si) и порошок оксида алюминия с размерами частиц 40–63 мкм. В качестве модификатора использовали нанопорошки  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  соответственно с размером частиц 40–50 нм, которые вводили в количестве от 0,5 до 5,0% об. Приготовление гомогенной порошковой смеси из микро- и наночастиц проводили в планетарной шаровой мельнице ХQM-2, где происходит формирование модифицированного порошка с необходимым гранулометрическим составом.

## 4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 4.1. Прочностные и упругие свойства

Наиболее продуктивными являются испытания на изгиб по расчет-

но-экспериментальной методике, в основе которой лежат положения классической теории прочности. Исследованиями процессов при испытаниях на изгиб представляется возможность определить упругие, деформационные, прочностные характеристики покрытий, в том числе и когезионную прочность [8, 29–31].

Так, решение для определения модуля упругости покрытия после соответствующих преобразований может быть представлено в виде:

$$E_{\text{п}} = \frac{-A + \sqrt{A^2 + C}}{2R^3} E_c, \quad (2)$$

где  $R = h/H$ ,  $A = 4R^2 + 6R + 4 - F$ ,  $C = 4R^2(F - 1)$ ,  $F = (1 + R)^3 E_o/E_c$  — соотношение прогибов основы к прогибу композиции «основа–покрытие»,  $E_o$ ,  $E_{\text{п}}$ ,  $E_c$  — модули упругости основы, покрытия и композита «основа–покрытие»,  $h$ ,  $H$  — толщины покрытия и основы.

Значение прочности материалов с покрытиями при испытании на трёхточечный изгиб имеет вид:

$$\sigma_p = \frac{P_p l (e - h) E_c}{4 J_o + J_{\text{п}} E_{\text{п}}}, \quad (3)$$

где  $P_p$  — нагрузка, которая вызывает либо растрескивание, либо отслоение покрытия, определяется по диаграмме,  $l$  — расстояние между опорами,  $J_o$ ,  $J_{\text{п}}$  — моменты инерции основы и покрытия,  $e$  — расстояние нейтральной линии от поверхности основы.

Для конкретных условий испытаний получены значения критических напряжений, при которых покрытие, в одном случае, растрескивается (разрушается) или, в другом случае, отслаивается, что наблюдается для различных типов систем «основа–покрытие» [7, 8, 29].

Данные по прочности на изгиб и растяжение ( $\sigma_{\text{из}}$ ,  $\sigma_{\text{в}}$ ) для ряда систем «основа–покрытие» при соответствующих режимах напыления и обработки приведены в табл. 1.

В таблице 2 представлены усредненные данные для модуля упругости и когезионной прочности многофазных покрытий ( $\sigma_{\text{ког}}$ ), полученные при испытаниях по различным расчетно-экспериментальным методикам — на изгиб, растяжение, индентирование, а также внутренне трение (ВТ) [7, 32]. Как видно, наблюдается большой разброс данных, полученных на основании различных методик и экспериментов.

#### 4.2. Межфазное разрушение (отслоение покрытия от основы)

Межфазная зона дискретного контакта плазменного покрытия



**ТАБЛИЦА 1.** Физико-механические характеристики системы основа–плазменное покрытие.**TABLE 1.** Physical-mechanical characteristics of system base–plasma coating.

Композиция	Режим обработки	$\sigma_{из}$ , МПа	$\sigma_{в}$ , МПа
AlNi–(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> )	н	363	524
(ПГ-10Н-01)–(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> )	н	315	477
	о	330	510
Ni–Cr–B–Si	н	413	480
AlNi	н	412	500

**ТАБЛИЦА 2.** Значения параметров упругости ( $E$ ) и прочности ( $\sigma_{кор}$ ) плазменных покрытий.**TABLE 2.** Values of elasticity ( $E$ ) and strength ( $\sigma_{кор}$ ) parameters of plasma coatings.

Покрытие	$E$ , ГПа	$\sigma_{кор}$ , МПа
NiAl	80–130	236–284
ПГ-10Н-01 (NiCrBSi)	55–120	82–154
AlNi–(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> )	119–157	374–438
ПГ-10Н-01–(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> )	86–193	472–536

(расплюснутые частицы, ламели) и поверхности твердого тела может быть представлена моделью материала, ослабленного трещинами в его объеме (рис. 2, б) [12, 28, 29]. Нагрузка, необходимая для разрушения отдельного пятна контакта при испытании на разрыв в зависимости от коэффициента трещиностойкости и геометрических параметров площади контакта, согласно рис. 2, б, оценивается выражением [12]:

$$p' = 2a\sqrt{2a}K_{1C} \left[ 1 - 1,36(a/h)^2 \right], \quad (4)$$

где  $h$  — расстояние между пятнами контакта радиуса  $a$ .

В случае отслоения покрытия, выражение для коэффициента трещиностойкости  $K_{1C}$  в уравнение (4) с учетом того, что рассматривается межфазная трещина, может быть записано в виде:

$$K_{1C} = \left[ \bar{F}_\phi^2 \frac{\sigma_b^{очн} d(1 - \nu^2)}{8\pi} \sigma_\pi \right]^{1/2}, \quad (5)$$

**ТАБЛИЦА 3.** Расчетные параметры трещиностойкости системы основа–покрытие.**TABLE 3.** Calculated parameters of crack resistance of the base–coating system.

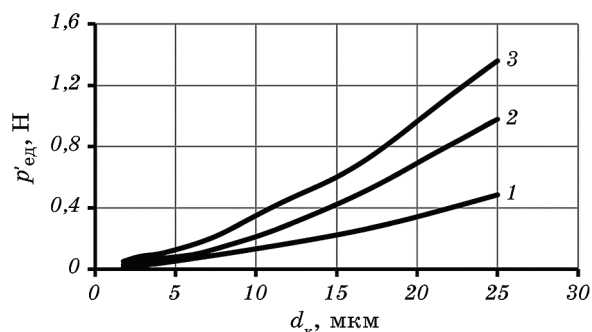
Состав покрытия	Суммарное для системы	Для покрытия (растрескивание)	Для межфазной зоны
	$K_{1C}$ , МПа/м <sup>2</sup>	$K_{1C}^n$ , МПа/м <sup>2</sup>	$K_{1C}^{мф}$ , МПа/м <sup>2</sup>
NiAl–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,84	1,80	0,47
NiAl	6,44	6,04	2,74
NiAl–(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> )	12,42	11,1	6,83
NiCr–(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> )	18,93	16,24	11,93

где  $d = 2a$ ,  $\sigma_b^{осн}$ ,  $\sigma_n$  — напряжения в поверхностных слоях основы и в покрытии,  $F_\phi$  — относительная площадь физического контакта (относительная прочность сцепления) между частицами и основой.

Значения коэффициентов интенсивности напряжений  $K_{1C}$ , необходимые для расчетов и анализа расслоения или растрескивания покрытия, приведены в табл. 3.

На рисунке 3 представлена зависимость нагрузки  $p'$ , согласно уравнению (4), необходимой для разрушения единичного пятна контакта частицы радиусом  $R_c$  с поверхностью основы от диаметра этого пятна  $d_k \approx 2R_c F_\phi$ .

Представленные данные свидетельствуют о роли состава покрытий и технологии их нанесения в упрочняющем эффекте на основ-

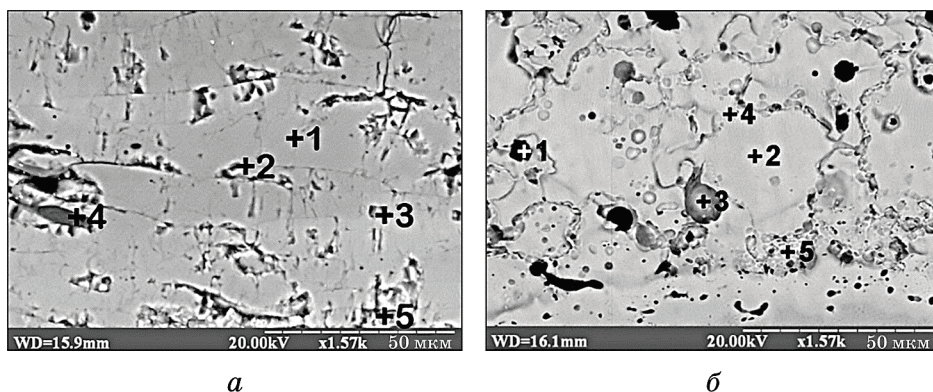
**Рис. 3.** Зависимость усилия, необходимого для разрушения единичного пятна контакта, от площади этого контакта ( $d_k$ ) для ряда покрытий: 1 — NiAl, 2 — NiAl–(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>), 3 — NiCr–(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>).**Fig. 3.** Dependence of the force required to destroy a single contact spot on the area of this contact ( $d_k$ ) for a number of coatings: 1—NiAl, 2—NiAl–(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>), 3—NiCr–(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>).

ной материал. На величину когезионной прочности покрытий, а также величину адгезионного взаимодействия покрытия с основой, оказывают влияние такие факторы, как соотношение модулей упругости основного материала и второй фазы, границы между фазами.

#### 4.3. Износостойкость плазменных покрытий

Значительное количество работ по исследованию защитных свойств газотермических покрытий посвящено плазменным покрытиям на основе самофлюсующихся модифицированных порошков [33, 34]. Исследовались механические характеристики самофлюсующихся покрытий системы Ni–Cr–B–Si (ПГ-CP2), модифицированных нанодисперсными порошками  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ , в условиях абразивного изнашивания. Параллельно для создания однородной структуры и повышения прочности сцепления образцы с напыленными покрытиями на основе порошка ПГ-CP2 подвергали оплавлению в муфельной печи при температуре  $(1050 \pm 20)^\circ C$  в течение 5 мин. Микроструктура и химический состав полученных плазменных покрытий приведены на рис. 4 и в табл. 4.

Анализ микроструктуры, приведенной на рисунке 4, свидетельствует об изменениях, происходящих в покрытии из оксида алюминия и ПГ-CP2 в результате модификации наноксидами  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  соответственно. Так, при модификации нанопорошком  $TiO_2$  в



**Рис. 4.** Микроструктура плазменных покрытий из порошка оксида алюминия, модифицированного наноксидом  $TiO_2$  в количестве 1,5% об., (а) и порошка ПГ-CP2 (системы Ni–Cr–B–Si), модифицированного наноксидом  $Al_2O_3$  в количестве 0,2% об., (б) после оплавления.

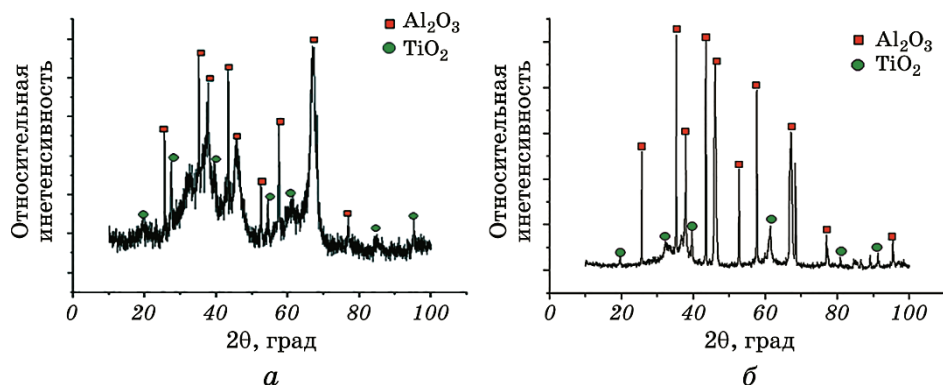
**Fig. 4.** Microstructure of plasma coatings of aluminium oxide powder modified with 1.5% vol.  $TiO_2$  nanooxide (a) and powder ПГ-CP2 (system Ni–Cr–B–Si) modified with 0.2% vol.  $Al_2O_3$  nanooxide (b) after melting.

**ТАБЛИЦА 4.** Химический состав плазменного покрытия из модифицированных наноксидами порошков.**TABLE 4.** Chemical composition of the plasma coating from powders modified with nanooxides.

Покры- тие	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,5% TiO <sub>2</sub>				ПГ-СР2 + 0,2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	Al	Fe	Ti	Ca	Ni	Cr	Fe	Si	Al
1	93,78	4,73	–	–	33,64	6,59	5,01	13,46	41,29
2	75,13	12,06	3,28	–	84,3	9,2	5,63	0,88	–
3	93,35	8,37	5,96	1,85	89,25	4,42	4,57	1,76	–
4	82,05	7,65	7,52	2,78	76,61	10,8	11,33	0,77	0,49
5	91,51	8,49	1,49	–	84,75	8,7	5,45	1,04	0,06

количестве до 1,5% об. наблюдается уменьшение пористости и сетки микротрещин. Увеличение добавки наноконпонентов свыше 1,5% об. в обоих покрытиях приводит к отслаиванию или растрескиванию в результате увеличения остаточных напряжений.

Данные химического анализа показывают наличие титана и алюминия в покрытиях при напылении порошковых смесей (табл. 4). Распределение элементов в структуре неравномерное, алюми-



**Рис. 5.** Дифрактометрический анализ исходной порошковой смеси (а) и плазменного покрытия (б) из оксида алюминия с добавкой нанопорошка TiO<sub>2</sub>.

**Fig. 5.** Diffractometric analysis of the initial powder mixture (a) and the plasma coating (b) from aluminium oxide with the addition of TiO<sub>2</sub> nanopowder.

ний, в основном сосредоточен в наплавленных участках покрытия (спектр в точке 1 на рис. 4, б), количество титана на некоторых участках достигает 7%. Как правило, это наблюдается в местах несплошностей покрытия и на границах ламелей. Это косвенно может подтверждать, что наночастицы оксида титана и алюминия при напылении переносятся в покрытие.

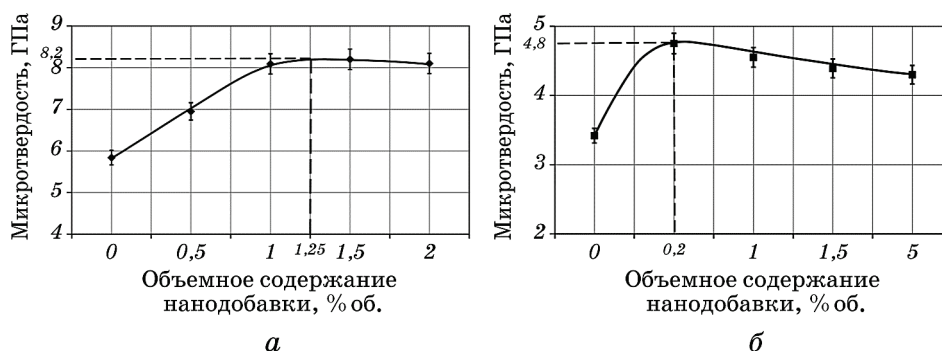
Дополнительным доказательством присутствия наночастиц  $\text{TiO}_2$  в покрытии являются дифрактограммы исходной порошковой смеси и плазменных покрытий, приведенные на рис. 5.

При сравнении значений микротвёрдости покрытий выявлено, что с увеличением количества добавки нанодispersного порошка  $\text{TiO}_2$  до 1,5% об. происходит увеличение микротвёрдости до 8,2 ГПа (рис. 6, а). Дальнейшее увеличение количества введённого наноксидов  $\text{TiO}_2$  не приводило к повышению микротвёрдости покрытия.

Согласно полученным результатам прочность сцепления для покрытий на основе чистого оксида алюминия составляет 16 МПа. При введении наноксидов  $\text{TiO}_2$  в количестве 1,5% об. происходит увеличение прочности до 20 МПа, что коррелирует с опубликованными данными для подобных плазменных керамических покрытий [35, 36].

При введении в порошок на основе ПГ-СР2 наноксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается незначительная зависимость микротвёрдости напыленных покрытий от увеличения концентрации наноразмерных частиц. Максимальное значение микротвёрдости установлено при добавлении 0,2% об. нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и составляет 4,8 ГПа (рис. 6, б).

Результаты исследований на износостойкость плазменного покрытия на основе самофлюсующегося порошка системы Ni-Cr-B-



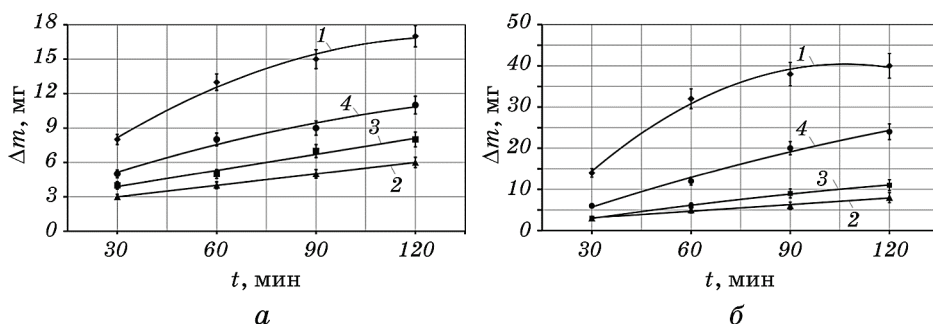
**Рис. 6.** Изменение микротвёрдости плазменного покрытия на основе ПГ-СР2 в зависимости от количества введенных в смесь наноксидов  $\text{TiO}_2$  (а) и наноксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б).

**Fig. 6.** Change in the microhardness of the plasma coating based on PG-SR2 depending on the amounts of  $\text{TiO}_2$  nanooxide (a) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanooxide (b) introduced into the mixture.

Si приведены на рис. 7.

Данные по кинетике износа свидетельствуют об увеличении износостойкости покрытий с увеличением концентрации нанодисперсного порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Диапазон оптимальных значений содержания нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  находится в пределах 0,2–1,0% об. Во многих случаях четко наблюдается корреляция между микротвердостью и износостойкостью напыленных покрытий. В целом результаты износостойкости покрытий при добавлении нанодисперсных примесей достигают уровня широко известного порошка ПС-12НВК-01.

Полученные зависимости позволили не только оценить кинетику изнашивания покрытий из самофлюсующегося порошка, но и уровень их износостойкости в целом. Этими данными было подтверждено, что при напылении, так же как и при наплавлении и сварке, введение нанодисперсных компонентов в определенном соотношении влияет на свойства литого металла и поверхности образцов. Особое состояние нанодисперсных порошков проявляется за счет их высокой дисперсности (5–41 нм), наличия на поверхности частиц развитых, свободных связей, которые активируются при высоких температурах в условиях плазменного напыления. Как следствие, увеличивается поверхностная энергия. Возможна реализация механизмов модифицирования 1-го и 2-го рода, химического взаимодействия между компонентами и дисперсионного упрочнения покрытия. Таким образом, подтверждено позитивное влияние нанодисперсных порошков  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на износостойкость самофлюсующихся покрытий системы Ni–Cr–B–Si в условиях абразивного изнашивания.



**Рис. 7.** Кинетика износа неоплавленных (*а*) и оплавленных (*б*) плазменных покрытий на основе ПГ-СР2: 1 — без нанопорошка, 2 — введение 0,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 — введение 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 — введение 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Fig. 7.** Wear kinetics of unmelted (*a*) and melted (*b*) plasma coatings based on PG-SR2: 1—without nanopowder, 2—with introduction of 0.2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3—with introduction of 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4—with introduction of 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 5. ВЫВОДЫ

С использованием расчетно-экспериментальных методов проведен анализ влияния присутствия нанофаз на физико-механические характеристики плазменных покрытий сложной структуры.

Представленные в работе покрытия многофазной структуры с наличием ультрадисперсной составляющей на основе смеси ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) в сравнении с традиционными покрытиями имеют высокие параметры упругости, а также более высокие (приблизительно в 2 раза) показатели трещиностойкости как межфазной зоны, так и покрытия.

Проведенный расчет и анализ механических испытаний образцов с плазменными покрытиями установил взаимосвязь между вязкостью разрушения самого покрытия, а также межфазной зоны с некоторыми микроструктурными и технологическими параметрами напыления. Наличие наносоставляющих в многофазном покрытии способствует формированию прочных когезионных и адгезионных связей внутри покрытия и по межфазной зоне.

В результате проведенных исследований установлено влияние добавок нанопорошка  $\text{TiO}_2$  на микроструктуру плазменного покрытия из оксида алюминия. В модифицированном покрытии наблюдается снижение процесса трещинообразования и уменьшение пористости. Введение нанопорошка  $\text{TiO}_2$  в состав порошка оксида алюминия на уровне 1,5% об. способствует увеличению прочности сцепления покрытия на 15–20%, а микротвёрдости — на 25–30%. Рациональное количество наноксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , введенного в состав порошка марки ПГ-СР2, составляет 0,2% об. Модифицирование приводит к увеличению микротвёрдости плазменных покрытий на 25–40%, при этом износостойкость повышается в 2,5–3 раза.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о перспективности дальнейших исследований в области защитных плазменных никель-хромовых и оксидно-керамических покрытий при введении в их состав нанодисперсных ингредиентов.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Витязь, А. Ф. Ильюшенко, А. И. Шевцов, *Основы нанесения износостойких, коррозионно-стойких и теплозащитных покрытий* (Минск: Белорусская наука: 2006).
2. М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки, *Металлические и керамические покрытия* (Москва: Мир: 2000).
3. Ф. И. Пантелеенко, Ф. Г. Ловшенко, А. В. Рогачев, Н. А. Руденская. В. А. Струк, *Материалы, технологии и оборудование для упрочнения и восстановления деталей машин* (Минск: УП «Технопринт»: 2003), с. 14.
4. P. G. Thiema, A. Chorny, I. V. Smirnov, and M. Krügera, *Surface and Coatings*

- Technology*, **324**: 498 (2017).
5. В. И. Копылов, И. А. Варвус, Б. Г. Стронгин, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **1**: 65 (1991).
  6. В. И. Копылов, Ю. В. Колесников, И. В. Говоров, И. В. Гурей, Л. А. Пархоменко, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **4**: 100 (1991).
  7. V. I. Korylov, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **5**, No. 5 (83): 49 (2016).
  8. В. И. Копылов, Д. А. Антоненко, *Проблемы техники*, **2**: 72 (2014).
  9. В. А. Барвинок, В. И. Богданович, *Журнал технической физики*, **82**, № 2: 105 (2012).
  10. Б. А. Мовчан, *Автоматическая сварка*, **11**: 166 (2008).
  11. В. И. Копылов, *Проблемы прочности*, **1**: 68 (1999).
  12. В. И. Копылов, Д. А. Антоненко, *Проблемы техники*, **4**: 145 (2013).
  13. Chang-Jiu Li, Wei-Ze Wang, and Yong He, *J. Thermal Spray Technology*, **13**, No. 3: 425 (2005).
  14. И. В. Крагельский, М. Н. Добычин, В. С. Комбалов, *Основы расчетов на трение и износ* (Москва: Машиностроение: 1977).
  15. Б. М. Силаев, *Трибология деталей машин в маловязких смазочных средах* (Самара: Самарский государственный аэрокосмический университет: 2008).
  16. Ch. Guo, J. Zhou, and J. Chen, *Wear*, **270**, Iss. 7–8: 492 (2011).
  17. М. С. Гибзун, А. В. Макаров, Н. Н. Соболева, И. Ю. Малыгина, *Master's Journal*, № 1: 11 (2017).
  18. Y. Lei, R. Sun, Y. Tang, and W. Niu, *Optics and Laser Technology*, **44**: 1141 (2012).
  19. A. Gyrál, K. Berent, M. Nowak, and B. Kania, *Arch. Metall. Mater.*, **61**, No. 1: 55 (2016).
  20. L. Du, B. Xu, S. Dong, H. Yang, and Y. Wu, *Surface and Coatings Technology*, **192**, Iss. 2–3: 311 (2005).
  21. F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, and S. Steinha, *Electrochimica Acta*, **48**, Iss. 20–22: 3063 (2003).
  22. W. Tillmann and J. Nebel, *J. Thermal Spray Technology*, **20**, Iss. 1–2: 317 (2011).
  23. H. Li, K. A. Khor, and P. Cheang, *Surface and Coatings Technology*, **155**, Iss. 1: 21 (2002).
  24. H. P. Brantner, R. Pippan, and W. Prantl, *J. Thermal Spray Technology*, **12**, Iss. 4: 560 (2003).
  25. Ю. И. Головин, *Физика твёрдого тела*, **50**, № 12: 2113 (2008).
  26. А. Н. Долгов, *Порошковая металлургия*, **7–8**: 110 (2004).
  27. В. И. Копылов, И. В. Смирнов, Н. А. Долгов, *Проблемы техники*, **4**: 3 (2004).
  28. В. И. Копылов, И. В. Смирнов, Н. А. Долгов, *Вибрация в технике и технологиях*, **5** (37): 90 (2004).
  29. М. А. Долгов, I. В. Чихіра, П. Д. Стухляк, I. Б. Букетов, *Нафтова і газова промисловість*, **6**: 41 (2010).
  30. Y. Yamazaki, A. Schmidt, and A. Scholz, *Surface Coating Technology*, **201**, Iss. 3–4: 744 (2006).
  31. Y. W. Bao, Y. C. Zhou, X. X. Bu, and Y. Qiu, *Materials Science and Engineering*, **458**, Iss. 1–2: 268 (2007).
  32. В. И. Копылов, С. Л. Рево, И. В. Смирнов, Е. А. Иваненко, Ф. В. Лозовый,



- Д. А. Антоненко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **8**, № 1: 209 (2010).
33. В. И. Кузьмин, С. П. Ващенко, И. П. Гуляев, Е. В. Картаев, Д. В. Сергачёв, Е. Е. Корниенко, А. В. Долматов, *Вестник Югорского государственного университета*, **2**, № 37: 45 (2015).
34. О. П. Уманський, О. Є. Терентьев, М. С. Стороженко, *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету*, **41**, частина 2: 213 (2013).
35. Y. Li and K. A. Khor, *Surface and Coatings Technology*, **150**, Iss. 2–3: 143 (2002).
36. R. Musalek, J. Matejcek, M. Vilemova, and O. Kovarik, *Non-Linear Mechanical Journal of Thermal Spray Technology*, **19**, Iss. 1–2: 422 (2010).

## REFERENCES

1. P. A. Vityaz, A. F. Ilyushenko, and A. I. Shevtsov, *Osnovy Naneseniya Iznosostoykikh, Korrozionno-Stoykikh i Teplozashchitnykh Pokrytiy* [Fundamentals of Applying Wear-Resistant, Corrosion-Resistant and Thermal Barrier Coatings] (Minsk: Belorusskaya nauka: 2006) (in Russian).
2. M. Khoking, V. Vasantasri, and P. Sidki, *Metallicheskie i Keramicheskie Pokrytiya* [Metal and Ceramic Coatings] (Moscow: Mir: 2000) (in Russian).
3. F. I. Panteleenko, F. G. Lovshenko, A. V. Rogachev, N. A. Rudenskaya, and V. A. Struk, *Materialy, Tekhnologii i Oborudovanie dlya Uprochneniya i Vosstanovleniya Detaley Mashin* [Materials, Technologies and Equipment for Hardening and Reconstruction of Machine Parts] (Minsk: UP ‘Tekhnoprint’: 2003), p. 14 (in Russian).
4. P. G. Thiema, A. Chorny, I. V. Smirnov, and M. Krügera, *Surface and Coatings Technology*, **324**: 498 (2017).
5. V. I. Kopylov, I. A. Varvus, and B. G. Strongin, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **1**: 65 (1991) (in Russian).
6. V. I. Kopylov, Yu. V. Kolesnikov, I. V. Govorov, I. V. Gurey, and L. A. Parkhomenko, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **4**: 100 (1991) (in Russian).
7. V. I. Kopylov, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **5**, No. 5 (83): 49 (2016).
8. V. I. Kopylov and D. A. Antonenko, *Problemy Tekhniki*, **2**: 72 (2014) (in Russian).
9. V. A. Barvinok and V. I. Bogdanovich, *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, **82**, No. 2: 105 (2012) (in Russian).
10. B. A. Movchan, *Avtomaticheskaya Svarka*, **11**: 166 (2008) (in Russian).
11. V. I. Kopylov, *Problemy Prochnosti*, **1**: 68 (1999) (in Russian).
12. V. I. Kopylov and D. A. Antonenko, *Problemy Tekhniki*, **4**: 145 (2013) (in Russian).
13. Chang-Jiu Li, Wei-Ze Wang, and Yong He, *J. Thermal Spray Technology*, **13**, No. 3: 425 (2005).
14. I. V. Kragel'skiy, M. N. Dobyichin, and V. S. Kombalov, *Osnovy Raschetov na Trenie i Iznos* [Basics of Friction and Wear Calculations] (Moscow: Mashinostroenie: 1977) (in Russian).

15. B. M. Silaev, *Tribologiya Detaley Mashin v Malovyazkikh Smazochnykh Sredakh* [Tribology of Machine Parts in Low-Viscosity Lubricants] (Samara: Samarskiy Gosudarstvennyy Aerokosmicheskiy Universitet: 2008) (in Russian).
16. Ch. Guo, J. Zhou, and J. Chen, *Wear*, **270**, Iss. 7–8: 492 (2011).
17. M. S. Gibzun, A. V. Makarov, N. N. Soboleva, and I. Yu. Malygina, *Master's Journal*, No. 1: 11 (2017) (in Russian).
18. Y. Lei, R. Sun, Y. Tang, and W. Niu, *Optics and Laser Technology*, **44**: 1141 (2012).
19. A. Gyrál, K. Berent, M. Nowak, and B. Kania, *Arch. Metall. Mater.*, **61**, No. 1: 55 (2016).
20. L. Du, B. Xu, S. Dong, H. Yang, and Y. Wu, *Surface and Coatings Technology*, **192**, Iss. 2–3: 311 (2005).
21. F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, and S. Steinha, *Electrochimica Acta*, **48**, Iss. 20–22: 3063 (2003).
22. W. Tillmann and J. Nebel, *J. Thermal Spray Technology*, **20**, Iss. 1–2: 317 (2011).
23. H. Li, K. A. Khor, and P. Cheang, *Surface and Coatings Technology*, **155**, Iss. 1: 21 (2002).
24. H. P. Brantner, R. Pippan, and W. Prantl, *J. Thermal Spray Technology*, **12**, Iss. 4: 560 (2003).
25. Yu. I. Golovin, *Fizika Tverdogo Tela*, **50**, No. 12: 2113 (2008) (in Russian).
26. A. N. Dolgov, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 7–8: 110 (2004) (in Russian).
27. V. I. Kopylov, I. V. Smirnov, and N. A. Dolgov, *Problemy Tekhniki*, **4**: 3 (2004) (in Russian).
28. V. I. Kopylov, I. V. Smirnov, and N. A. Dolgov, *Vibratsiya v Tekhnike i Tekhnologiyakh*, 5 (37): 90 (2004) (in Russian).
29. M. A. Dolhov, I. V. Chykhira, P. D. Stukhlyak, and I. B. Buketov, *Naftova i Hazova Promyslovist*, **6**: 41 (2010) (in Ukrainian).
30. Y. Yamazaki, A. Schmidt, and A. Scholz, *Surface Coating Technology*, **201**, Iss. 3–4: 744 (2006).
31. Y. W. Bao, Y. C. Zhou, X. X. Bu, and Y. Qiu, *Materials Science and Engineering*, **458**, Iss. 1–2: 268 (2007).
32. V. I. Kopylov, S. L. Revo, I. V. Smirnov, E. A. Ivanenko, F. V. Lozovyy, and D. A. Antonenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **8**, No. 1: 209 (2010) (in Russian).
33. V. I. Kuz'min, S. P. Vashchenko, I. P. Gulyaev, E. V. Kartaev, D. V. Sergachev, E. E. Kornienko, and A. V. Dolmatov, *Vestnik Yugorskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, **2**, No. 37: 45 (2015) (in Russian).
34. O. P. Umans'kyi, O. Ye. Terent'yev, and M. S. Storozhenko, *Mizhvuzivkyy Zbirnyk 'Naukovi Notatky' Luts'koho Natsionalnoho Tekhnichnoho Universytetu*, **41**, Part 2: 213 (2013) (in Ukrainian).
35. Y. Li and K. A. Khor, *Surface and Coatings Technology*, **150**, Iss. 2–3: 143 (2002).
36. R. Musalek, J. Matejcek, M. Vilemova, and O. Kovarik, *Non-Linear Mechanical Journal of Thermal Spray Technology*, **19**, Iss. 1–2: 422 (2010).