

УДК 629.113-2.004.67:621.793

Основные результаты экспериментального исследования формирования газодинамического покрытия на стальной подложке

В. В. Алмазов, А. Ф. Васильев

Ключевые слова: адгезия, восстановление изделий, газодинамическое покрытие, интерметаллиды.

В последнее время все более широкое применение для восстановления деталей автомобильной техники находит холодное газодинамическое напыление [1, 2]. Такой интерес обусловлен высокой производительностью метода (до 20 кг/ч), низким температурным воздействием на деталь (до 100–150 °С), отсутствием опасных газов и излучения, низкими затратами на потребление электроэнергии. Для работы с оборудованием допускается персонал, не имеющий высокой квалификации. Анализ работ [3, 4] показывает, что прочность сцепления газодинамических покрытий достаточно высока (до 60 МПа), однако основная номенклатура деталей, подлежащих восстановлению, изготовлены из алюминиевых и медных сплавов (блоки двигателей, головки блоков цилиндров, радиаторы и т. д.). В то же время опыт восстановления стальных трубопроводов показывает, что адгезионная прочность газодинамических покрытий на стали не превышает 25 МПа [4]. В процессе эксплуатации происходит отслоение газодинамического покрытия.

Для повышения прочности сцепления и увеличения срока службы восстановленных трубопроводов был разработан способ ремонта [5]. Его сущность состоит в том, что внутри муфты соединяются обработанные концы трубопровода, после чего по краям муфта обрабатывается мелкодисперсным электроко-

рундом и наносится газодинамическое покрытие из порошка Al-Sn-Zn.

Цель исследования — определение влияния подготовки поверхности мелкодисперсным корундом с последующим напылением порошка Al-Sn-Zn на микроструктуру, элементный состав и фазовое состояние границы раздела, от которых зависит адгезионная прочность газодинамических покрытий.

Для проведения экспериментального изучения технологического процесса восстановления деталей методом холодного газодинамического напыления (ХГДН) подготавливались четыре группы образцов (табл. 1). По ГОСТ 11017–80 «Трубы стальные бесшовные высокого давления», трубопроводы высокого давления, применяемые в системе питания дизельных двигателей, изготовлены из углеродистой стали марки 20, образцы длиной 100 мм и диаметром 8 мм вырезались из трубопроводов системы питания автомобиля КамАЗ-740.10. Подготовку поверхности к напылению и само напыление осуществляли на профессиональном оборудовании ДИМЕТ-403К (Обнинский центр порошкового напыления).

Образцы группы 1 подготавливали и напыляли в соответствии с режимом, рекомендуемым Обнинским центром порошкового напыления для получения максимальной адгезионной прочности. В группу 2 вошли образцы с напылением согласно рациональному

Таблица 1

Режимы нанесения покрытий

Материал, основной режим	Группа образцов			
	1	2	3	4
Напыляемый материал	Al-Zn	Al-Sn-Zn	Al-Zn	Al-Sn-Zn
Время обработки поверхности абразивом, с	30	39	20	30
Температура рабочего газа, °С	300	600	300	300
Диаметр частиц абразива, мкм	150	15	15	150

Химический состав наносимых порошков

Таблица 2

Состав, % вес.	Al	Sn	Zn	Al ₂ O ₃
А-80-13	55	—	15	30
Al-Sn-Zn	75	6	6	10

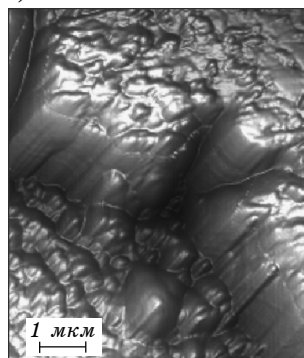
технологическому режиму: поверхность обрабатывали абразивом с размером фракций 15 мкм в течение 39 с, после этого с помощью установки ДИМЕТ-403К наносили покрытие (алюминий-оловяно-цинковый порошок Al-Sn-Zn), температура рабочего газа составила 600 °С.

В группы 3 и 4 вошли образцы, отражающие изменение физико-химических свойств поверхности основы и режимов напыления. Поверхности образцов из группы 3 обрабатывалась электрокорундом дисперсностью 15–20 мкм в течение 20 с, для тех образцов, что вошли в группу 4, эти параметры составили 150 мкм (корунд марки К-00-04-16) и 30 с. После этого на очищенную поверхность образцов групп 3 и 4 наносили газодинамическое покрытие в соответствии с режимами, указанными в табл. 1. Для покрытия образцов из группы 3 использовали напыление из алюминий-цинкового порошка (А-80-13), для образцов из группы 4 — напыление из алюминий-оловяно-цинкового порошка (Al-Sn-Zn). Химический состав наносимых порошков приведен в табл. 2.

Исследование микроструктуры проводили с помощью атомно-силового микроскопа «Супер НаноСкан» (ФГУП «Тиснум», Троицк, Московская обл.). Анализ микроструктуры приграничной области образцов групп 1 и 2 (рис. 1) согласуется с известными данными.

Так, в результате анализа образцов выявлена граница раздела между основой и металлопокрытием. У образцов из групп 3 и 4 обнаружена четкая граница раздела, при этом покрытие достаточно плотно прилегает к поверхности основного металла и копирует его

а)



б)

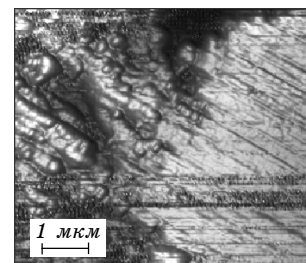
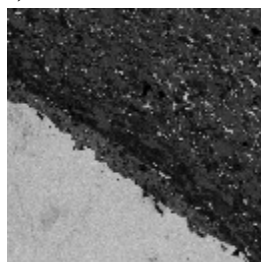


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения образцов из группы 1 (а) и 2 (б)

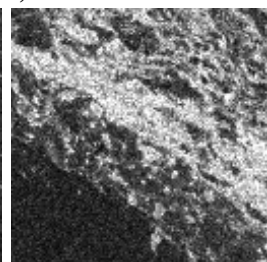
рельеф. Согласно данной работе, это позволяет утверждать, что связь покрытия с основным металлом осуществляется за счет механического взаимодействия. Размытость изображений пограничного слоя образцов групп 1 и 2 (рис. 1) позволяет предположить возможность возникновения химической связи. Вместе с тем окончательный вывод об осуществлении химического взаимодействия возможен после рентгенофазового анализа. В покрытиях, полученных холодным газодинамическим напылением, не выявлено дефектов в виде окислов, раковин и посторонних включений. Напыленное покрытие имеет структуру мелкодисперсного строения. В микроструктуре образцов из группы 1 (рис. 1) заметно наличие электрокорунда, который входит в химический состав порошка А-80-13.

Методом рентгеноспектрального микроанализа установлена общая картина распределения химических элементов в поверхностном слое. Сопоставление изображений пограничной области в отраженных электронах и характеристическом излучении элементов (рис. 2–5) и результаты изучения диффузионного слоя (табл. 3) позволили установить при перпендикулярном сечении всех групп образцов, кроме второй (использован рациональный режим напыления), четкую грани-

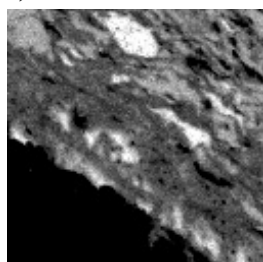
а)



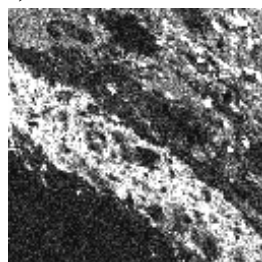
б)



в)



г)



д)

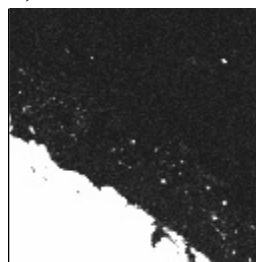


Рис. 2. Алюминий-цинковое покрытие. Стандартный режим. Образцы из группы 1. $\times 1000$: а — в отраженных электронах; б–г — в характеристическом излучении: б — ОКа; в — AlKa; г — ZnKa; д — FeKa

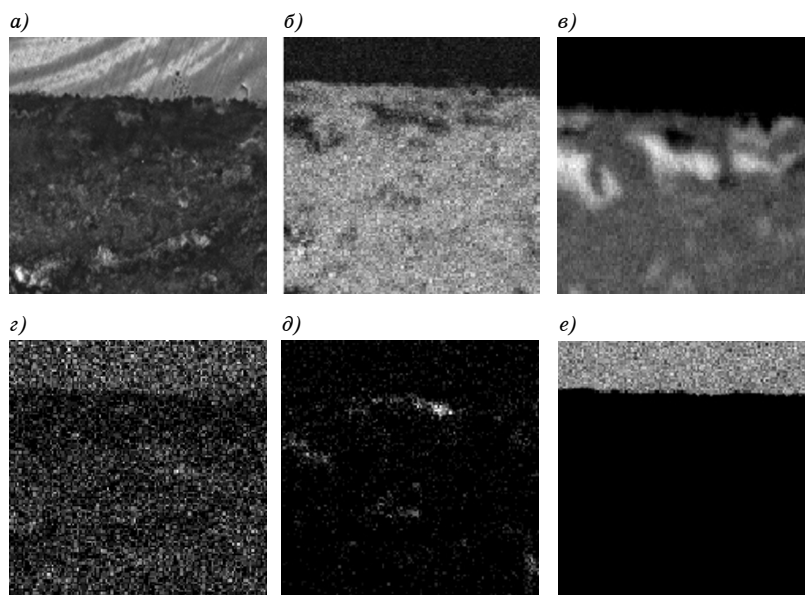


Рис. 3. Алюминий-олово-цинковое покрытие. Рациональный режим. Образцы из группы 2. $\times 1000$: *a* — в отраженных электронах; *б-г* — в характеристическом излучении: *б* — OKα; *в* — AlKα; *г* — SnKα; *д* — ZnKα; *е* — FeKα

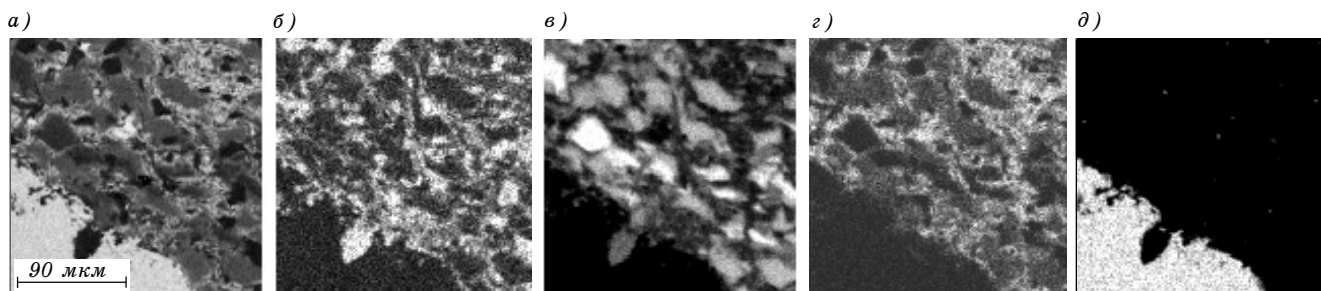


Рис. 4. Алюминий-цинковое покрытие (подготовка поверхности электрокорундом 15 мкм). Образцы из группы 3. $\times 1000$: *a* — в отраженных электронах; *б-г* — в характеристическом излучении: *б* — OKα; *в* — AlKα; *г* — ZnKα; *д* — FeKα

цу раздела между газодинамическим покрытием (ГДП) и стальной основой. Кроме того, анализ изображений образцов первой группы указывает на образование переходного слоя (рис. 2), это говорит о том, что на подложке первоначально закрепляются частицы цинка (рис. 2, *г*), обеспечивающие неоднородность поверхности, достаточную для закрепления остальных частиц, формирующих плотный слой покрытий

Наличие четкой границы раздела позволяет предположить, что зацепление покрытия со стальной основой (группы 1, 3, 4) произошло за счет механических сил. В группе 2 (образцы, напыленные с использованием рационального технологического режима) (см. рис. 4) в характеристическом излучении химических элементов возникает размытость изображений (рис. 4, *в-д*). По данным работ Л. И. Тушинского, А. В. Плохова и др., раз-

мытость границы раздела позволяет предположить возможное химическое взаимодействие. Подтверждением этого служат количественный анализ образцов и исследование диффузионного слоя (см. табл. 3). Наличие химических элементов основы (Fe, Sn, Zn, Si) и покрытия (Al, Sn, Zn, Si) в переходном слое в образцах групп 1–4 свидетельствует о возможном химическом взаимодействии покрытия с основой. Вместе с тем окончательный вывод о химическом взаимодействии возможен лишь после проведения рентгено-фазового анализа (РФА). Таким образом, получена общая картина границы раздела, в то же время остается неясным, по сегрегациям каких элементов произойдет разрыв между покрытием и основой.

После исследования методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и рентгено-структурного микроанализа (РСМА) про-

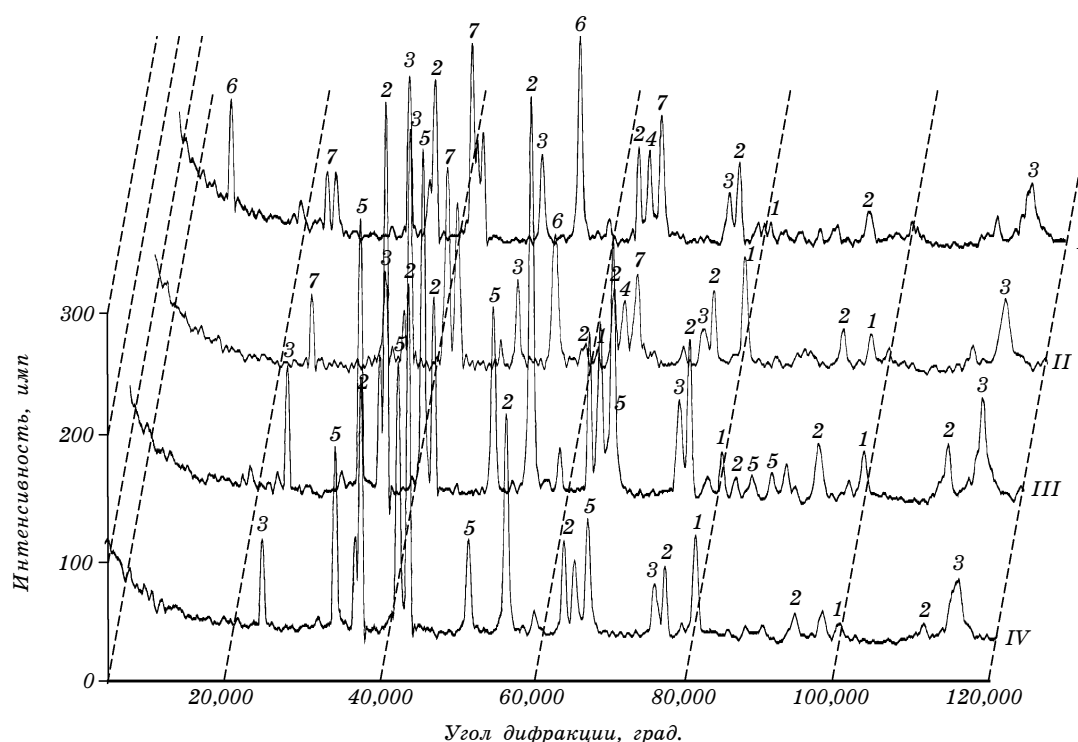


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ образцов: I, II — группа 2; I — покрытие; II — основа; III, IV — группа 1: III — покрытие; IV — основа;
1 — Fe; 2 — Al; 3 — Al_2O_3 ; 4 — Sn; 5 — Zn; 6 — $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$; 7 — Fe_5Sn_3

водили испытания на адгезионную прочность отрывом на сдвиг, покрытий образцов всех групп. В результате установлено, что среднее значение адгезионной прочности образцов из группы 1, напыленных при стандартном режиме, составило 28,9 МПа. Максимальной адгезионной прочностью (69,5 МПа)

обладают покрытия образцов из группы 2, для напыления которых использовался рациональный технологический режим.

Полученная адгезионная прочность образцов из группы 2, исследованных методами СЗМ и РСМА, подтверждает предположение о возможном химическом взаимодействии

Таблица 3

Результаты исследования диффузионного слоя

Компонент слоя	Содержание химических элементов, %					
	Al	Fe	Zn	O	Si	Sn
Группа 1						
Покрытие	69,59	—	19,45	10,96	—	—
Переходный слой	54,49	3,24	18,87	21,35	2,06	—
Основной металл	0,09	98,24	0,08	—	1,59	—
Группа 2						
Покрытие	75,08	0,89	10,19	12,65	0,92	0,26
Переходный слой	6,46	3,49	2,67	10,08	0,61	76,68
Основной металл	0,61	85,76	0,07	—	13,41	0,15
Группа 3						
Покрытие	46,49	0,51	4,05	48,40	0,54	—
Переходный слой	61,93	0,40	21,12	15,46	1,15	—
Основной металл	0,35	98,09	0,04	1,02	0,50	—
Группа 4						
Покрытие	58,82	—	8,76	21,64	—	10,78
Переходный слой	50,75	1,22	3,12	40,80	—	4,10
Основной металл	—	98,33	—	0,08	1,59	—

покрытия с основой. Для дальнейшего изучения поверхности излома и механизма формирования физико-химических свойств поверхности с помощью РФА и метода масс-спектрометрии с использованием вторичных ионов (МСВИ) были отобраны образцы из групп 1, 2 как обладающие большей адгезионной прочностью.

Рентгенодифрактограммы основы и покрытия образцов из групп 1 и 2 (рис. 5) подтверждают результаты РСМА. При этом в контактной области группы 1 (покрытие наносилось в стандартном режиме) составляющие фаз не изменились. На поверхности основы также присутствуют элементы цинка, алюминия и фазы (Al_2O_3).

В то же время во второй группе образцов, где покрытие наносили после подготовки поверхности предлагаемым способом (рис. 6), на границе раздела кроме Al, Sn, Zn и Fe обнаружены оксиды алюминия (Al_2O_3) и образовавшиеся интерметаллиды ($\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, Fe_5Sn_3). Сопоставление результатов испытаний адгезионной прочности групп образцов с разным элементным и фазовым составом позволило установить, что присутствие сегрегаций Al, Sn, Zn на границе раздела между основой и покрытием увеличивает адгезионную прочность, а наличие фазы Al_2O_3 снижает ее. Вместе с тем окончательный вывод возможен после подтверждения полученных результатов методом МСВИ.

Таким образом, применение предлагаемого способа подготовки стальной поверхности к напылению и использование порошка Al-Sn-Zn приводит к значительному увеличению прочности сцепления. Это позволяет предположить изменение количественного и фазового состава элементов на поверхности

основы и распределение примесей по глубине. Однако окончательный вывод можно сделать при проведении исследования границы раздела образцов обеих групп методом МСВИ.

В результате послойного анализа с использованием МСВИ (рис. 7) поверхностей излома после отделения покрытия от основы на границе раздела основы и покрытия в образце из группы 1 обнаружены линии O (с энергией $3,6 \cdot 10^5$ кВ), Al_1 ($4,2 \cdot 10^5$ кВ), Fe ($3,8 \times 10^5$ кВ).

При этом значения концентрации Fe, Al, Sn, Zn, O существенно отличаются от точки к точке на границе раздела и со временем травления на глубину до 2 мкм сильно не изменяются. Это подтверждает предположение, что на границе раздела присутствуют элементы как чистого Al, так и абразивного материала электрокорунда (Al_2O_3), которые дают разную интенсивность излучения. При этом профили Al, O в точке на границе раздела, как правило, выше по сравнению с точкой соприкосновения в покрытии. Этот факт свидетельствует о том, что поверхность основы насыщена электрокорундом (Al_2O_3) на глубину более 3 мкм, при этом его концентрация высока.

На образце из группы 2 на границе раздела основных элементов (Fe, Al, Sn, Zn, O) меньше, чем «внутри» металла подложки, точки соприкосновения на границе раздела совпадают.

Таким образом, результаты МСВИ подтверждают результаты СЗМ, РСМА и РФА, а также обеспечивают новую дополнительную информацию о создании адгезионных связей в ГДП и основание для формирования модели процесса газодинамического напыления. Проведенные исследования и полученные ре-

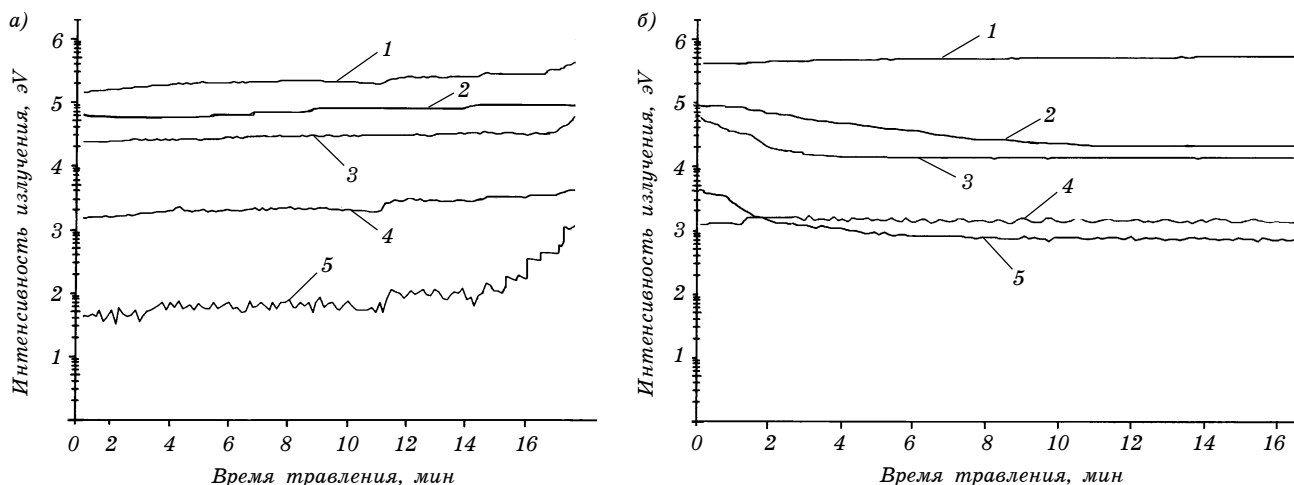


Рис. 6. Послойный анализ образцов группы 1 с использованием метода МСВИ: а — покрытие; б — основа; 1 — углерод; 2 — алюминий; 3 — цинк; 4 — железо; 5 — кислород

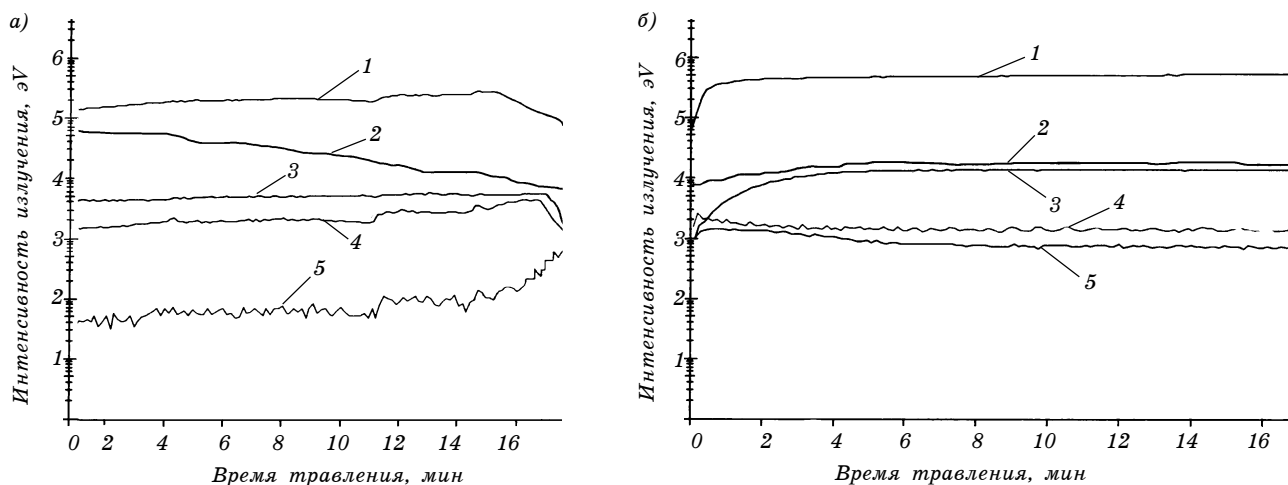


Рис. 7. Послойный анализ образцов из группы 2 с использованием метода МСВИ: а — покрытие; б — основа: 1 — олово; 2 — алюминий; 3 — цинк; 4 — железо; 5 — кислород

результаты позволили изучить изменение элементного состава и фазового состояния покрытия, основы и границы раздела при напылении ГДП на стальную основу. Методом СЗМ доказано наличие в переходном слое электрокорунда (Al_2O_3) при использовании порошка А-80-13, что приводит к снижению адгезионной прочности. Методом РСМА установлено наличие элементов напыляемого порошка в покрытии, на поверхности основы и на границе раздела, что позволяет сделать предположение о наличии в переходном слое интерметаллических соединений, повышающих прочность сцепления.

Сопоставление результатов испытаний адгезионной прочности с элементным и фазовым составом групп образцов позволило установить, что присутствие сегрегаций Al, Sn на границе раздела между основой и покрытием увеличивает адгезионную прочность, а наличие свободного углерода и фазы Al_2O_3 снижает ее. Абразивная обработка электрокорундом дисперсностью 15 мкм в течение 39 с в сочетании с последующим напылением порошка Al-Sn-Zn при температуре рабочего газа 600 °С позволило увеличить адгезионную прочность до 69,5 МПа. Методами РФА и МСВИ подтверждено и доказано формирование химической связи между Fe и Al, Fe и Sn, которая способствует образованию интерметаллидов ($\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, Fe_5Sn_3).

Таким образом, сопоставление полученных значений адгезионной прочности с результатами исследования физико-химических свойств границы раздела позволило установить зависимость между ними. Доказано, что присутствие в переходном слое сегрегации Al-Sn и образование интерметаллидной связи ($\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, Fe_5Sn_3) увеличивают адгезионную прочность

газодинамического покрытия, а фазы Al_2O_3 снижают ее. Использование нового способа ХГДН (подготовки стальной поверхности абразивно-струйной обработкой электрокорундом с размером частиц 15 мкм в течение 39 с и последующего напыления порошка Al-Sn-Zn) способствует образованию интерметаллидных связей в переходном слое между основой и покрытием и обеспечивает адгезионную прочность 69,5 МПа.

Литература

1. Каширин А. И., Клюев О. Ф., Буздыгар Т. В. и др. Технология газодинамического нанесения металлических покрытий // Сварщик. 2003. № 4. С. 25–27; № 5. С. 24–27; № 6. С. 23–25.
2. Каширин А. И., Клюев О. Ф., Буздыгар Т. В. и др. Технологии ремонта, восстановления, упрочнения и обновления машин, механизмов, оборудования и металлоконструкций // Материалы 6-й междунар. науч.-практ. конф. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. С. 185–193.
3. Косарев В. Ф. Физические основы холодного газодинамического напыления: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 2003. 292 с.
4. Shkodkin A. V., Kashirin A. I. Determination of the Parameters of the Process of Gas-Dynamic Deposition of Metallic Coatings // Welding International. 2006. Vol. 20, N 2. P. 161–164.
5. Пат. № 2372547 Российская Федерация. Способ ремонта трубопроводов / В. В. Алмазов; заявитель и патентообладатель Рязанский военный автомобильный институт. № 2008114789; заявл. 15.04.2008; опубл. 10.11.2009. Бюл. № 31, 5 с.: ил.
6. Геращенко Д. А., Васильев А. Ф., Фармаковский Б. В. Использование метода сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления для получения износ-коррозионно-стойких наноструктурированных покрытий с регулируемой твердостью // Проблемы ре-

сурса и безопасной эксплуатации материалов: Сб. ст. СПб.: СПбГУНиПТ, 2007. С. 252–259.

7. Юрков М. А., Васильев А. Ф., Геращенко Д. А. Разработка технологических процессов сверхзвукового гетерофазного переноса для получения наноматериалов в виде покрытий широкого спектра применения // Сборник докладов международного научно-практического симпозиума «Наноструктурные функциональные покрытия для промышленности» в рамках Харьковской нано-

технологической ассамблеи. Харьков: ННЦ «ХФТИ», ИПП «Контраст», 2006. С. 251–253.

8. Пат. № 2285746 Российская Федерация. Способ нанесения функциональных покрытий с высокими адгезионными свойствами / Б. В. Фармаковский, А. Ф. Васильев, Д. В. Джурицкий: заявитель и патентообладатель ФГУП «ЦНИИ КМ “Прометей”». № 2004123574/02(025341); заявл. 27.07.2004; опубл. 20.10.06. Бюл. № 29. 6 с.

С 15 по 17 марта 2011 года в ВЦ «Ленэкспо» (Санкт-Петербург) пройдет ежегодная Петербургская техническая ярмарка (ПТЯ)



ПТЯ — это многопрофильное мероприятие, в состав которого входят международные специализированные выставки и конференции по металлургии, металлообработке, машиностроению, автомобильной промышленности и производственным инновациям. Благодаря такой комбинации мероприятий на одной выставочной площадке экспоненты одной экспозиции являются целевыми посетителями других.

Российские и зарубежные участники специализированных выставок «Металлургия. Литейное дело», «Машиностроение», «Обработка металлов», «Современное промышленное предприятие», «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (Hi-Tech), «Автопром/ИСТА» представят на Ярмарке современные технологии, материалы, оборудование.

В 2011 году совместно с Ярмаркой пройдет «BLECH Russia 2011» — единственная в России выставка, полностью посвященная оборудованию и технологиям для обработки листового металла.

Центральным событием деловой программы Ярмарки станет Петербургский промышленный конгресс — важная дискуссионная платформа в России для обсуждения проблем и перспектив развития промышленности. Совместно с ПТЯ традиционно проводится Петербургский Партнериат «Санкт-Петербург — регионы России и зарубежья. Межрегиональное и международное сотрудничество малого и среднего бизнеса». Это дает возможность его участникам разработать меры по сохранению экономической стабильности, поддержке малого и среднего бизнеса через межрегиональную и приграничную промышленную кооперацию.

Каждый год мероприятие собирает свыше 500 компаний. Ярмарку посещают более 7000 российских и зарубежных специалистов из различных отраслей промышленности.

Значимость мероприятия подчеркивает интерес к нему со стороны федеральных и городских государственных организаций. Ярмарка проходит при поддержке Аппарата полномочного представительства Президента Российской Федерации по Северо-Западному федеральному округу, Министерства промышленности и торговли РФ, Правительства Санкт-Петербурга, Российского союза промышленников и предпринимателей, Союза промышленников и предпринимателей Санкт-Петербурга, Санкт-Петербургской торгово-промышленной палаты, Ленинградской областной ТПП, под патронатом ТПП РФ. Губернатор Санкт-Петербурга В. И. Матвиенко в приветственном слове участникам и гостям Ярмарки-2010 отметила: «Петербургская промышленная ярмарка приносит ощутимую пользу городу. Здесь генерируются идеи, разрабатываются концепции и проекты, привлекаются новые инвесторы, укрепляются взаимовыгодные экономические и научные связи северной столицы с российскими регионами и зарубежными странами».

*Подробная информация об итогах и планах ПТЯ — на сайте www.ptfair.ru
 Организатор: выставочное объединение «РЕСТЭК®».
 Тел.: (812) 320-80-92, 320-96-76, 335-89-04.
 E-mail: autopr@restec.ru*

В составе Петербургской технической ярмарки пройдет XVII Международная выставка-конгресс «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (Hi-Tech-2011)

Выставка-конференция «Hi-Tech», призванная дать новый импульс инновационной деятельности промышленных предприятий России, проводится ежегодно по Распоряжению губернатора Санкт-Петербурга от 29.12.98 № 1328-р.

Традиционно основу экспозиции составляют научные центры, научно-исследовательские институты, вузы, промышленные предприятия, технопарки и региональные экспозиции. На выставке будет представлено более 300 экспозиций — инновационные продукты, технологии и проекты. В специализированном разделе «Нанотехнологии» предприятия продемонстрируют принципиально новые материалы с уникальными потребительскими свойствами.

В рамках выставки-конференции «Hi-Tech» научно-технический совет при Правительстве Санкт-Петербурга, Республиканский исследовательский научно-консультативный центр экспертизы» (РИНЦЭ), Международный стратегический инновационно-технологический альянс и ВО «РЕСТЭК®»

проводят конкурс «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года». Конкурс был учрежден Министерством науки и технологий России в 1998 году, и за годы его проведения было награждено медалями и дипломами более тысячи разработок в различных областях народного хозяйства. В сложной для инновационных проектов финансовой ситуации многие предприятия рассматривают участие в конкурсе как наиболее эффективный способ представления своих разработок широкому кругу заинтересованных лиц.

В рамках деловой программы выставки пройдет ежегодная IV конференция «Нанотехнологии и наноматериалы», на которой поднимаются вопросы применения нанотехнологий в различных отраслях, экономического эффекта применения нанотехнологий, подготовки кадров для нанотехнологии.

Подробнее о выставке на сайте www.restec.ru/hi-tech.