

В. Е. АРХИПОВ, А. Ф. ЛОНДАРСКИЙ, кандидаты технических наук, Г. В. МОСКВИТИН, д-р техн. наук, М. С. ПУГАЧЕВ (ИМАШ РАН), e-mail: vearkhi.pov@mail.ru

## Структура и свойства покрытия на основе частиц меди и цинка, нанесенного газодинамическим напылением

Показано наличие процесса диффузии меди в цинк при газодинамическом напылении покрытия на основе смеси частиц меди и цинка с формированием  $\eta$ -фазы. Последующая термическая обработка в печи при температуре  $405\div 415$  °С сопровождается формированием покрытия "многокомпонентной латуни" на основе  $\beta$ -фазы CuZn и  $\gamma$ -фазы  $Cu_5Zn_8$  твердостью до  $\approx 290$  HV и  $\alpha$ -твердого раствора твердостью до  $\approx 120$  HV.

**Ключевые слова:** газодинамическое напыление, покрытие, структура, твердость, фазы, электронное соединение, латунь.

The presence of the process of diffusion of copper into zinc during gas-dynamic spraying of a coating based on a mixture of copper and zinc particles with the formation of the  $\eta$  phase is shown. Subsequent heat treatment in the furnace at temperature  $405\div 415$  °C is accompanied by the formation of a "multicomponent brass" coating based on  $\beta$ - phase CuZn and  $\beta$ - phase  $Cu_5Zn_8$  phases with hardness up to  $\approx 290$  HV and  $\alpha$ -solid solution with hardness up to  $\approx 120$  HV.

**Keywords:** gasdynamic spraying, coating, structure, hardness, phases, electronic connections, brass.

Медь и ее сплавы (латунь, бронза) широко используют в машиностроении, в частности, для изготовления подшипников трения скольжения. Для получения металлов и сплавов применяют металлургические процессы с последующей механической и пластической обработкой полуфабрикатов до получения конечных изделий [1]. В настоящее время в России и за рубежом уделяют большое внимание исследованию структуры и свойств покрытий из меди, латуни и их композиций, нанесенных на изделия из железоуглеродистых сплавов газодинамическим напылением (ГДН) [2].

Китайские ученые изучали свойства порошковых покрытий, нанесенных ГДН, из меди разной зернистости. Порошки из частиц меди, полученных криопомолом и распылением расплава в газо-

вой среде, напыляли на алюминиевую подложку. Изучали трибологические свойства нанокристаллических слоев меди и сравнивали их с покрытиями из меди, полученными напылением порошков традиционных размеров. При напылении порошков меди после криопомола получали плотные покрытия повышенной твердости и износостойкости с зернами порядка 30 нм.

В ряде работ исследовали трибологические показатели в режиме сухого трения двух покрытий, полученных методом ГДН: из Cu и композитное покрытие на основе Cu—MoS<sub>2</sub>. Было установлено, что небольшая добавка MoS<sub>2</sub> ( $1,8 \pm 0,99$  мас. %) существенно уменьшает коэффициент трения: для меди  $f = 0,7$ , для композитного покрытия  $f = 0,14$ . При этом интенсивность изнашивания в начале скольжения была высокой; за первые 100 циклов износ составил  $8,61\div 12,8$  нм. За каждый последующий цикл изнашивалось  $0,12\div 0,22$  нм, что объясняется притиркой и постепенным выделением MoS<sub>2</sub> на изношенных участках [2, 3].

Часто повышения эксплуатационных показателей покрытий добиваются оптимизацией технологических режимов. Так, были оптимизированы режимы ГДН при нанесении медных покрытий и покрытий из Cu + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при концентрациях оксида алюминия в смеси  $C = 10; 20; 30$  мас. %. Добавление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволило получить покрытия с небольшим повышением твердости и более высокой износостойкостью по сравнению с покрытиями из чистой меди [4].

Интересные исследования покрытий из латуни проведены японскими и другими учеными по оценке возможности использования ГДН для напыления латуни сложного химического состава [2].

Производители оборудования ДИМЕТ, используемого для ГДН покрытий разного назначения, предлагают для получения покрытия механическую смесь из частиц меди, цинка и оксида алюминия (корунда) [5].

Испытания в ванне с маслом покрытия, нанесенного ГДН с использованием механической сме-

си частиц меди и оксида алюминия, показали, что при нагрузке 30÷60 МПа коэффициент трения составляет  $f = 0,07 \div 0,08$ . Интенсивность изнашивания покрытий из меди в условиях жидкого и консистентного смазывания сопоставима с изнашиванием стали ШХ15 после азотирования в тлеющем разряде. При этом качество поверхности контртела в паре с медью повышается, что обусловлено эффектом массопереноса [6].

Сравнительные испытания покрытий на основе меди и механической смеси частиц меди и цинка (латуни) в условиях сухого трения выявили, что интенсивность изнашивания покрытия латуни в несколько раз ниже, чем покрытия меди, а изнашивание контртела в паре с латунью на порядок ниже [7]. Это объясняется массопереносом меди и цинка на поверхность контртела, что и приводит к высокой износостойкости сопряжения [8]. Однако повышение температуры испытания до 250 °С приводит к резкому повышению изнашивания образца с покрытием из «латуни» и контртела, что может быть обусловлено изменением фазового состава и механических свойств покрытия. В целом результаты показывают перспективность использования технологии ГДН для нанесения покрытий триботехнического назначения.

Цель настоящей работы — исследование структуры и свойств покрытия на основе меди и цинка, полученного ГДН, после напыления и последующей термической обработки.

Покрытие на подложку из стали 40Х напыляли на установке ДИМЕТ-404 при температуре  $T = 450$  °С и скорости перемещения сменного сопла относительно поверхности образца 10 мм/с. Ширина нанесенного слоя покрытия при перемещении сопла в одну сторону не превышает 5,6 мм. Поэтому напыление на всю поверхность подложки осуществляется последовательным смещением сопла относительно ранее нанесенного слоя металла на 3 мм (перекрытие  $\approx 50$  %). Механическую смесь меди, цинка и оксида алюминия (С-01-11) применяли в состоянии поставки при соотношении компонентов по объему: 35 % Cu, 35 % Zn, 30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7]. Покрытие обрабатывали шлифовальной бумагой разной зернистости и далее на полировальном станке с использованием эмульсии до получения поверхности необходимого качества.

Твердость покрытия измеряли методом Виккерса (ГОСТ 2999—75) при нагрузке 490,3 мН и времени выдержки  $t = 10$  с на твердомере SHIMADZU НМV-2. Исследование проводили по двум структурным составляющим, имеющим красный (медь) и светлый (цинк) оттенки в исходном состоянии и после термической обработки. Ввиду значительного разброса значений твердости для каждого структурного составляющего выполняли по 15—19 изме-

рений после напыления и термической обработки образцов с покрытием в печи с выдержками 3,5; 10; 20; 40; 60; 180 мин, что обеспечивало получение статистически достоверных результатов.

Металлографические исследования покрытия осуществляли на полированных шлифах с использованием металлографического микроскопа В-600 МЕТ (увеличение  $\times 1000$ ).

Термическую обработку (ТО) покрытия с подложкой проводили в лабораторной печи СНОЛ при температуре ниже точки плавления цинка ( $T = 405 \div 415$  °С) с выдержками  $t = 3; 5; 10; 20; 40; 60; 180$  мин.

Фазовый состав покрытий системы Cu—Zn исследовали на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием CuK $\alpha$ -излучения и параллельного пучка, для формирования которого применяли рентгеновскую оптику — многослойное параболическое зеркало. Дифрактограммы снимали в симметричном режиме; диапазон сканирования  $2\theta = 20 \div 120$ ° с шагом 0,05°; минимальная скорость детектора 3°.

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре Rigaku Primus II с использованием в качестве источника рентгеновского излучения рентгеновской трубки с Rh-анодом в вакууме; диапазон химических элементов от Са до U. Количественный анализ проводили после записи и расшифровки экспериментальных спектров исследуемых образцов с помощью программы фирмы Rigaku ZSX методом фундаментальных параметров SQX (без использования эталонных образцов).

Напыленное на стальную подложку покрытие имеет незначительный красноватый оттенок, а после термической обработки приобретает желтый оттенок, насыщенность которого возрастает при увеличении времени термической обработки.

В структуре покрытия наблюдаются участки красного и светлого оттенков (частицы меди и цинка), расположение которых в целом носит регулярный характер. Однако в структуре покрытия также присутствуют и скопления частиц меди с незначительным вкраплением светлых участков и наоборот (рис. 1, а, см. обложку). Также в структуре наблюдаются поры (темные участки), которые образовались при механической обработке поверхности в результате отделения (выкрашивания) корунда из поверхности металлической матрицы. В некоторых порах можно наблюдать частицы корунда незначительного размера.

При таком неравномерном распределении исходных компонентов процессы, проходящие в покрытии при термической обработке, могут способствовать формированию структур с сочетанием исходных составляющих и фаз, присущих латуни, например, электронных соединений.

Массовые доли меди и цинка в покрытии составляют соответственно 64,8 и 35,0 %, что значительно отличается от соотношения компонентов в исходном составе смеси порошков (табл. 1). Если смесь металлов в данном соотношении расплавить, то в результате металлургического процесса должен получиться сплав по механическим свойствам близкий к двойной латуни Л68 [1].

В исходной структуре покрытия твердость красных участков варьируется от 58,3 *HV* (что близко к твердости меди) до 105 *HV*. Средняя твердость красной структурной составляющей (меди)  $\approx 88$  *HV*.

При напылении покрытия на основе смеси частиц меди с корундом при  $T = 450$  °С твердость нанесенного слоя составляет  $\approx 140$  *HV* [6]. Высокая твердость газодинамического покрытия обусловлена деформацией частиц металла при соударении с подложкой и частицами корунда, искажением решетки с повышением микродеформаций. При минимальной температуре напыления (180 °С) микродеформации и твердость имеют максимальные значения. При повышении температуры напыления нагретый поток воздуха повышает температуру наносимого слоя металла и при нагревании покрытия до температуры рекристаллизации, например меди, в структуре происходят изменения (процессы возврата, т. е. отдыха), при которых микродеформации снижаются в 2 раза, что влияет на твердость покрытия [6].

При одинаковой температуре напыления более низкая твердость меди в покрытии на основе Cu—Zn обусловлена наличием цинка в механической смеси порошков, который снижает скорость и энергию потока частиц и тем самым приводит к другим условиям деформации частиц меди. Экспериментально установлено, что давление потока частиц меди на поверхность при аналогичных параметрах напыления выше, чем потока частиц цинка [6].

Измерения твердости светлых участков также показали значительный разброс результатов (от 94 до 120 *HV*). Твердость данной структурной компоненты составила 105 *HV*, что выше твердости покрытия, напыленного только с использованием цинка; при аналогичной температуре напыления его твердость не превышает 70 *HV* [6].

Таблица 1

Содержание химических элементов в покрытии Cu—Zn

Химический элемент	Интенсивность линий	C, %
Хром	0,1070	0,0435
Железо	0,9679	0,1630
Никель	0,2134	0,0278
Медь	359,2806	64,8000
Цинк	247,6064	35,0000

Рентгеноструктурный фазовый анализ позволяет выявить в исходной структуре покрытия наличие меди, цинка и твердого раствора на основе цинка с параметрами решетки: 0,361, 0,266 и 0,275 нм соответственно.

В твердом состоянии в сплавах меди и цинка могут образоваться шесть фаз:  $\alpha$ -твердый раствор Zn в Cu;  $\beta'$ -твердый раствор электронного типа на базе соединения CuZn;  $\gamma$ -твердый раствор электронного типа на базе  $Cu_5Zn_8$ ;  $\varepsilon$ -твердый раствор электронного типа на базе  $CuZn_3$ ;  $\delta$ -твердый раствор (природа не установлена);  $\eta$ -твердый раствор Cu в Zn. При нормальной температуре применяемые на практике латуни могут быть однофазными и состоят из  $\alpha$ -твердого раствора или  $\beta'$ -фазы, а также могут быть двухфазными на основе  $\alpha$ - и  $\beta'$ -фаз [9].

Таким образом, можно утверждать, что в процессе напыления покрытия на основе смеси частиц меди и цинка при  $T = 450$  °С в наносимом слое металла происходят начальные процессы диффузии, что приводит к формированию  $\eta$ -твердого раствора Cu в Zn и соответственно оказывает влияние на твердость светлой структурной составляющей.

Процесс диффузии и формирование новой фазы за короткий промежуток времени напыления можно объяснить повышением в наносимых металлах числа вакансий в результате их деформации [6].

Покрытие в процессе напыления нагревается до температуры, близкой к температуре потока воздуха ( $\approx 450$  °С) с незначительным понижением к подложке [6]. В таком случае частицы цинка должны находиться в расплавленном состоянии. Однако времени (0,6 с), при котором покрытие находится под непосредственным воздействием потока воздуха, недостаточно для расплавления цинка, и он находится в состоянии близком к расплавлению. Известно, что при повышении температуры энергия атомов значительно повышается, амплитуда колебаний возрастает, а связи между атомами ослабевают. Узлы решетки освобождаются от атомов, что приводит к значительному повышению числа вакансий [10]. Так, у меди равновесная концентрация вакансий при температуре несколько ниже температуры плавления (1060 °С) и составляет  $16 \cdot 10^{-5}$  [11]. Такое состояние металлов двухкомпонентного покрытия может способствовать эффективному прохождению диффузии по вакансионному механизму [12].

При исследовании структуры и свойств двухкомпонентного покрытия на основе алюминия и цинка был выявлен эффект переноса микрообъемов цинка частицами корунда и внедрения их в частицы алюминия. При сканировании зондом ( $\leq 5$  мкм) по частицам алюминия обнаружено наличие локальных зон, в которых массовая доля цинка составляет от 8 до 78 ат. %. [6]. При напылении покрытия на

основе меди и цинка нельзя исключить наличие такого же механизма переноса цинка частицами корунда и внедрения его в частицы меди, что должно способствовать увеличению границ соприкосновения металлов и соответственно диффузии.

Незначительная (3 мин) выдержка покрытия на основе меди и цинка сопровождается началом формирования твердого раствора на основе меди с периодом, отличающимся от периода чистой меди ( $\alpha$ -фаза; 0,372 нм), уменьшением содержания чистого цинка (до 7 %) и отсутствием твердого раствора на основе цинка ( $\eta$ -фаза). Кроме того, рентгеноструктурный фазовый анализ показал наличие электронного соединения —  $\gamma$ -фазы  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ , массовая доля которого составляет 44 % (табл. 2). Из диаграммы состояния медь—цинк видно, что при нормальной температуре область существования этого электронного соединения соответствует содержанию цинка 50÷78 ат. % ( $\beta'$  +  $\gamma$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$  +  $\varepsilon$ ) [9]. В этом случае после термической обработки покрытия в течение 3 мин формируется четырехфазная структура на основе меди ( $\approx$ 48 %), цинка ( $\approx$ 7 %),  $\gamma$ -фазы ( $\approx$ 44 %) и  $\alpha$ -фазы ( $\approx$ 1 %).

Термическая обработка покрытия в течение 5 мин сопровождается уменьшением содержания меди с 48 до 38 % и повышением содержания твердого раствора на основе меди до 14 %. Количество  $\gamma$ -фазы не изменяется, но появляется оксид цинка (4 %) (см. табл. 2). Газодинамическое покрытие из меди или цинка имеет открытую пористость (3÷4 %), что может способствовать окислению цинка по глубине нанесенного слоя металла при нагревании в печи [6].

Увеличение времени термической обработки исходного покрытия до 10 мин приводит к дальнейшему снижению содержания меди с 38 до 26 % и незначительному повышению количества твердого раствора на основе меди (до 16 %). За это же время выдержки содержание  $\gamma$ -фазы снижается в 2 раза (22 %) при повышении количества оксида цинка до 8 %. При этом рентгеноструктурный фазовый ана-

лиз показывает наличие нового электронного соединения  $\beta$ -фазы  $\text{CuZn}$  (28 %) (см. табл. 2).

Таким образом, термическая обработка в течение 10 мин при температуре ниже температуры плавления цинка позволяет в результате диффузии получить многофазную структуру на основе меди,  $\alpha$ -фазы, оксида цинка и двух электронных соединений —  $\gamma$ - и  $\beta$ -фазы. Покрытие, нанесенное газодинамическим напылением с использованием смеси из меди и цинка, приобретает золотистый оттенок (см. рис. 1, б, см. обложку).

Дальнейшее повышение времени выдержки покрытия в печи с 20 до 180 мин сопровождается уменьшением содержания меди (до 1 %) и повышением содержания  $\alpha$ -фазы (до 58 %) (см. табл. 2). Содержание  $\beta'$ - и  $\gamma$ -фаз соответственно снижаются с 22 до 14 % и с 28 до 15 %. За то же время содержание оксида цинка увеличивается с 8 до 12 %. Период решетки структурных составляющих остается без изменений за исключением меди, размер которой при выдержке в течение 180 мин увеличивается с 0,362 до 0,387 нм.

Можно предположить формирование еще одного твердого раствора цинка в меди. В структуре покрытия наблюдается небольшое количество ( $\leq$ 1 %) красноватых участков, границы которых не имеют четкого контура, с твердостью 95 HV, в то время как остальная поверхность имеет большую твердость (122 HV) (рис. 1, г, см. обложку).

Термическая обработка покрытия в течение 3 мин сопровождается незначительным повышением твердости структурной составляющей красного оттенка (до 95 HV) (рис. 2). При увеличении времени выдержки в печи твердость повышается до 108 HV, что может быть обусловлено началом формирования  $\alpha$ -фазы. Дальнейшая термическая обработка приводит к повышению твердости до 122 HV, что связано с увеличением содержания цинка в твердом растворе ( $\alpha$ -фазы). При этом покрытие имеет цвет, характерный для двойных латуней (см. рис. 1, б, в, см. обложку).

Таблица 2

Фазовый состав химических соединений покрытия на основе меди и цинка при разном времени выдержки, %

ТО, мин	Cu	$\alpha$ -фаза	$\beta'$ -фаза	$\gamma$ -фаза	Zn	ZnO	$\eta$ -фаза
0	58	—	—	—	23	—	19
3	48	1	—	44	7	—	—
5	38	14	—	44	—	4	—
10	26	16	28	22	—	8	—
20	26	17	29	20	—	8	—
40	19	30	27	14	—	10	—
60	22	34	17	17	—	10	—
180	1	58	15	14	—	12	—

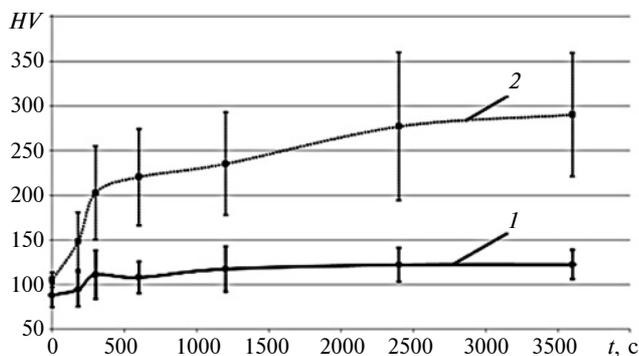


Рис. 2. Зависимости изменения твердости  $HV$  покрытия на основе меди и цинка от времени  $t$  выдержки для красных (1) и светлых (2) участков

Твердость светлых участков при выдержке в печи в течение 3÷5 мин увеличивается с 105 до 203  $HV$ , что обусловлено формированием электронного соединения  $\gamma$ -фазы (см. рис. 2).

Дальнейшая термическая обработка покрытия приводит к повышению твердости до 280  $HV$  (см. рис. 2). При термической обработке в течение 10 мин количество  $\gamma$ -фазы сокращается в 2 раза, но за это время выдержки формируется 28 %  $\beta'$ -фазы (см. табл. 2). Увеличение времени термической обработки до 40 мин практически не влияет на ее содержание, поэтому повышение твердости светлых структурных составляющих можно отнести к формированию  $\beta'$ -фазы.

Твердость светлой структуры, измеренная по всей площади покрытия, имеет значительный разброс (от 152 до 421  $HV$ ). При этом есть отдельные участки, на которых измерение твердости сопровождается полным или частичным разрушением поверхности и образованием трещин вокруг отпечатка. Эти участки имеют твердость 250  $HV$  и ниже. Однако измерение твердости аналогичных по цвету участков показывает большую твердость (300÷400  $HV$ ), при этом поверхность не разрушается. Можно предположить, что в одном случае процесс диффузии прошел полностью по всей частице цинка, окруженной частицами меди, из-за ее незначительного размера с формированием  $\beta'$ -фазы, имеющей высокую твердость и повышенную хрупкость. Во втором случае в значительных формированиях (по размерам) частиц цинка процесс диффузии не мог завершиться полностью, и при наличии градиента концентрации меди присутствуют промежуточные структуры превращения в соответствии с правой частью диаграммы медь—цинк, что и определяет механические свойства покрытия.

В соответствии с принятыми терминами структуру, формируемую при напылении покрытия с использованием частиц меди и цинка, нельзя обозначать как латунь из-за наличия меди и цинка. При

обозначении покрытия целесообразно использовать термин покрытие типа «латуни». Только после термической обработки, в результате которой все исходные компоненты напыления (медь и цинк) не выявляются при исследовании покрытия, а фиксируются только фазы, присущие латуни как сплаву, можно утверждать о получении покрытия «многофазной латуни». В данном случае термин «многофазная латунь» можно использовать для покрытия, полученного после термической обработки при температуре 405÷415 °С с выдержкой 180 мин.

Выявленную структуру покрытия на основе частиц меди и цинка можно обозначить как градиентную по фазовому составу и твердости, что при наличии в покрытии оксида цинка и пор может обеспечить поверхности высокие триботехнические свойства [13].

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. **Иванов В. Н.** Словарь-справочник по литейному производству. М.: Машиностроение, 1990. 384 с.
2. **Биргер Е. М., Архипов В. Е., Поляков А. Н.** Триботехнические и коррозионно-стойкие покрытия на основе меди и цинка: Состояние технологии газодинамического напыления и основные свойства покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2019. № 4 (172). С. 166—173.
3. **Tribological behavior of a cold-sprayed Cu—MoS<sub>2</sub> composite coating during dry sliding wear / Yinyin Zhang, J. Shockley, Vo Michael et al. // Tribology Letters. 2016. Vol. 62. Is. 1. P. 1—12.**
4. **Wear and corrosion characteristics of copper-based composite coatings / Calli Cagdas, Tazegul Onur, Sabri Eyup Kayali // Industrial Lubrication and Tribology. 2017. Vol. 69. Is. 2. P. 300—305. <https://doi.org/10.1108/ILT-07-2016-0146>.**
5. **ДИМЕТ.** Применение технологии и оборудования: <http://www.dimet-r.narod.ru>.
6. **Газодинамическое напыление: Структура и свойства покрытий / В. Е. Архипов, А. Ф. Лондарский, Г. В. Москвитин, М. С. Пугачев.** М.: КРАСАНД, 2017. 240 с.
7. **Модифицирование** поверхностей трибосопряженных напылением металлических покрытий как средство повышения их фреттингостойкости: Металлофизическое исследование кинетики фрикционного массопереноса напыленных мягких металлов антифрикционного назначения / Б. Я. Сачек, В. Е. Архипов, А. М. Мезрин и др. М.: Ленанд, 2018. С. 409—420.
8. **Ефремов Б. Н.** Латунь. От фазового строения к структуре и свойствам. М.: ИНФРА-М, 2016. 314 с.
9. **Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П.** Материаловедение. М.: Издательский дом Альянс, 2009. 528 с.
10. **Портной В. К., Новиков А. И., Головин И. С.** Дефекты кристаллического строения металлов и методы их анализа. М.: МИСиС, 2015. 242 с.
11. **Бокштейн Б. С.** Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
12. **Триботехническое материаловедение и трибология / Н. Е. Денисова, В. А. Шорин, И. Н. Гонтери и др. П.: Пензенский ГУ, 2006. 286 с.**