

УДК 621.793.74:621.762.2: 544.778.4

МИКРОПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ Ti/HfV₂

© 2024 г. М. Е. Гошкодеря^{1, *}, Т. И. Бобкова¹, Н. А. Сердюк¹,
А. А. Каширина¹, М. В. Старицын¹, М. В. Хроменков¹

¹НИИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”,
Шпалерная ул., 49, 191015 Санкт-Петербург

*e-mail: mail@crism.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 31.01.2024 г.

Принята к публикации 01.02.2024 г.

В работе представлены результаты по напылению металлокерамических покрытий с использованием композиционных порошков титан/дифборид гафния. Композиционные порошки синтезировались методом высокоэнергетического механосинтеза. В качестве исходных компонентов использовали порошок титана марки ПТОМ-1 в качестве матричного и порошок дифборида гафния как армирующий. У композиционных порошков были исследованы морфология и фракционный состав. При исследовании морфологии было выявлено, что с увеличением содержания армирующего компонента в смеси для механосинтеза возрастает количество внедренных частиц дифборида гафния на поверхности порошка титана. Определение фракционного состава показало, что максимальная объемная доля частиц находится в диапазоне 7–10% и соответствует размеру 10–60 мкм. На основе покрытий, сформированных в результате напыления, были изготовлены поперечные микрошлифы, у которых было определено значение микротвердости. РЭМ-изображения показали, что с увеличением содержания дифборида гафния в исходных смесях возрастает его количество в напыляемых покрытиях. На всех исследуемых микрошлифах покрытие плотно прилегает к материалу подложки, сквозные поры отсутствуют. При увеличении содержания дифборида гафния от 10 до 60 мас. % пропорционально растет микротвердость. При 60 мас. % дифборида гафния в композиционном порошке Ti/HfV₂ зарегистрировано максимальное значение микротвердости 1076 HV.

Ключевые слова: композиционные порошки титан/дифборид гафния, механосинтез, микроплазменное напыление, защитные и восстановительные покрытия

DOI: 10.31857/S0002337X24030179, **EDN:** LJKYYF

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений разработки новых композиционных материалов является адаптация существующих методов синтеза и оптимизации нанесения функциональных покрытий на поверхности конструктивных элементов [1, 2].

Защитное покрытие может быть получено путем модификации поверхности самой детали или же нанесения на подложку покрытия из другого материала [3, 4]. Необходимость применения покрытий для материалов, работающих в условиях высоких контактных нагрузок, корро-

зионной среды и высоких температур, обусловлена трудностью существенного улучшения эксплуатационных характеристик узлов и деталей даже в случае использования новых конструктивных материалов [5].

В качестве функциональных покрытий (в том числе термобарьерных) на поверхности трубопроводов, запорных арматур, элементов газотурбинных двигателей рассматривается композит титана и дифборида гафния [6–9]. За счет индивидуальных свойств выбранных компонентов, таких как высокая коррозионная стойкость, сопротивление усталостному разрушению, высокая удельная прочность, малая плотность,

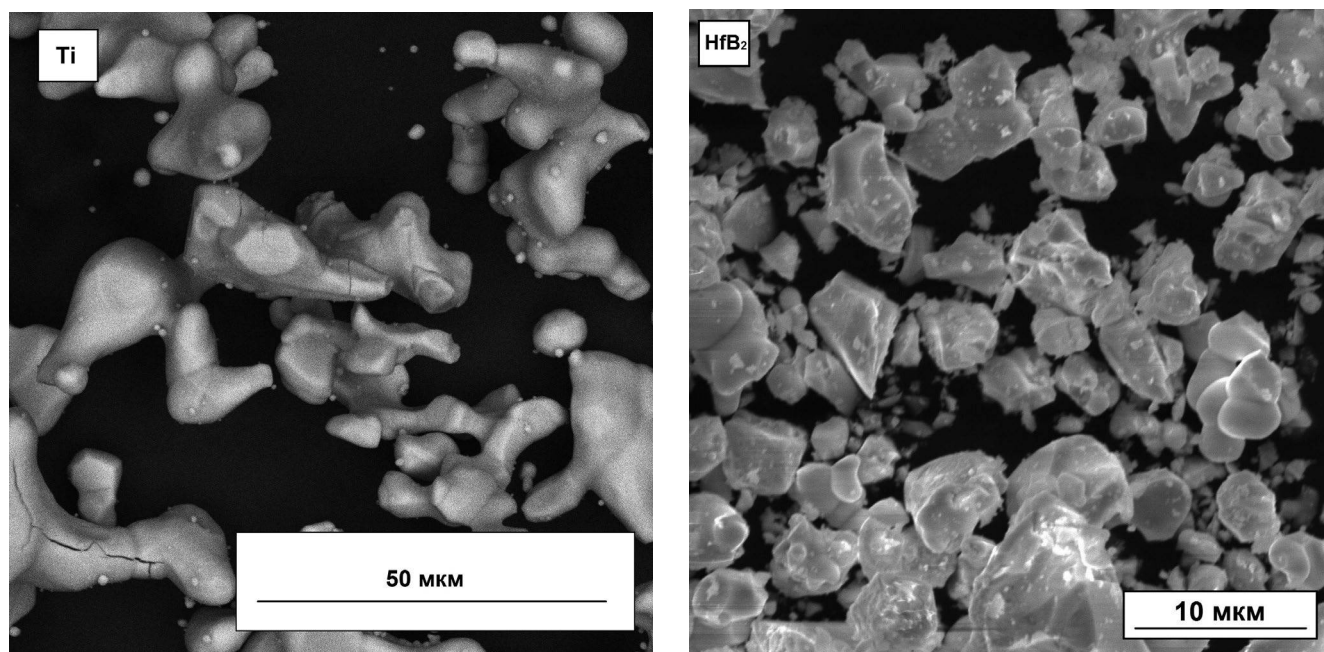


Рис. 1. Морфология исходных порошков.

хладостойкость у титана и высокая тугоплавкость, теплопроводность, твердость, а также металлоподобность у диборида гафния, появляется возможность создать материал, свойства которого будут удовлетворять современным требованиям машиностроения [10–14].

Цель настоящей работы – механосинтез композиционного порошка Ti/HfB_2 для напыления металлокерамических покрытий микроплазменным методом и исследование их свойств. При реализации микроплазменного напыления необходимо определить оптимальный режим, который позволит формировать покрытие с высокой твердостью, равномерным распределением армирующего компонента, отсутствием сквозных пор и плотным адгезионным контактом с подложкой. Высокоэнергетический механосинтез позволяет внедрять в объем и на поверхность пластичного матричного порошка частицы более твердого армирующего компонента [15–17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовались порошок титана ПТОМ-1 (АО “ПОЛЕМА”) и порошок диборида гафния HfB_2 с чистотой 99.8% (гафний – основа; бор – 29%).

У исходных порошков исследовали морфологию, фракционный и фазовый составы. Для исследования морфологии использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) Vega

3 фирмы Tescan с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) Oxford X-Act.

РЭМ изображения исходных порошков титана и диборида гафния представлены на рис. 1. Частицы порошка титана иррегулярной формы с развитой поверхностью. Частицы диборида гафния имеют поверхность, характерную для геометрически правильных кристаллитов (плоские грани, расположенные друг к другу под разными углами). Порошок диборида гафния склонен к агломерации ввиду присутствия в пробе мелкой фракции.

Фракционный состав порошков определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора Malvern Mastersizer 2000, состоящего из оптического модуля, двух модулей диспергирования (Hydro S и Scirocco 2000) и персонального компьютера с программным обеспечением Mastersizer 2000. Результаты исследования фракционного состава исходных порошков титана и диборида гафния представлены на рис. 2 и 3. Диаметр частиц порошка титана находится в диапазоне от 1 до 95 мкм. Максимальная объемная доля, равная 10% соответствует диаметру частиц порядка 32–36 мкм. Порошок диборида гафния мелкодисперсный и склонен к агломерации. Его максимальная объемная доля в пробе (4.7%) приходится на диапазон 6–10.5 мкм.

Фазовый состав определяли при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance, Bruker (рис. 4). Все рефлексы дифрактограмм

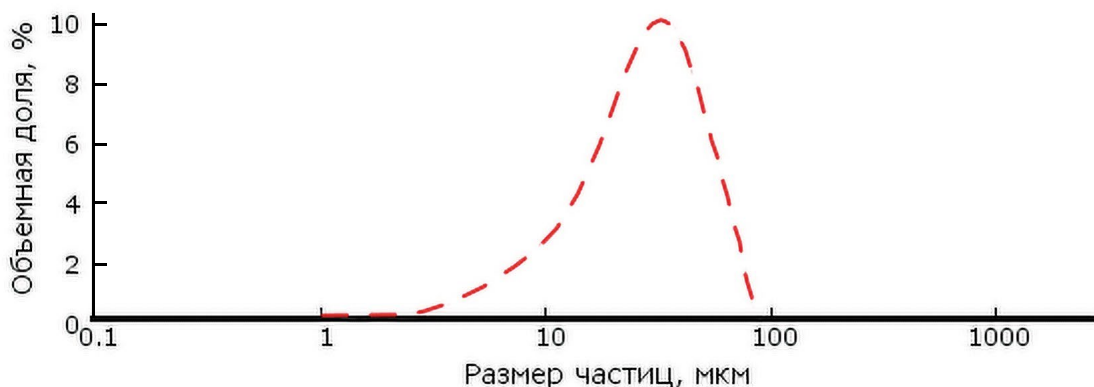


Рис. 2. Дифференциальное распределение по размерам частиц порошка титана.

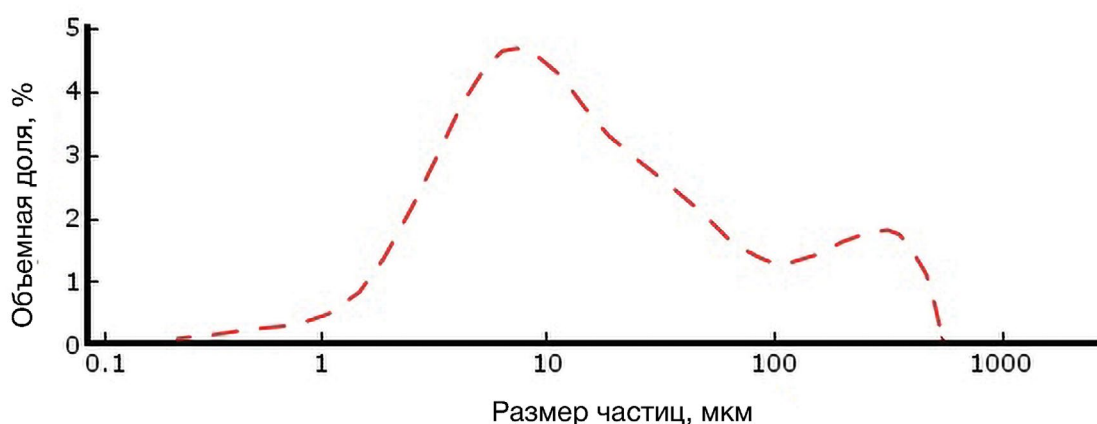


Рис. 3. Дифференциальное распределение по размерам частиц порошка диборида гафния.

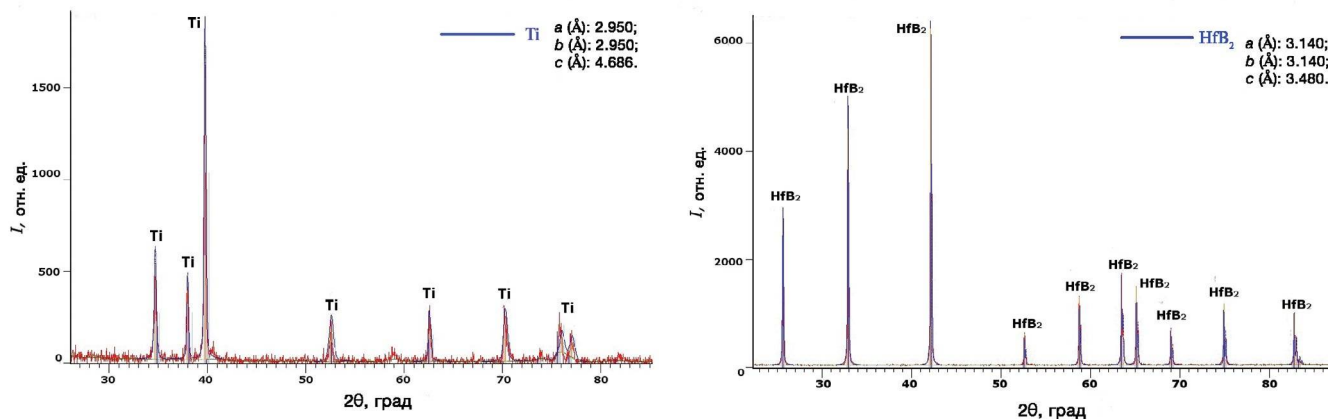


Рис. 4. Дифрактограммы исходных порошков.

исходных порошков коррелируют с базой данных известных соединений, что говорит о высокой чистоте материалов.

После исследования свойств исходных порошков готовили смеси с содержанием армирующего компонента от 10 до 60 мас. % (с шагом 10%) для механосинтеза композиционных

порошков в высокоэнергетическом атриторе ИВЧ-3 (истиратель вибрационный чашевый). Предварительно подготовленные смеси гомогенизировали в течение 60 мин в лабораторном смесителе Мiхer-0,5. В колбу смесителя загрузилось 150 г смеси порошков (навеска в 150 г определена устройством ИВЧ-3, состоящего из

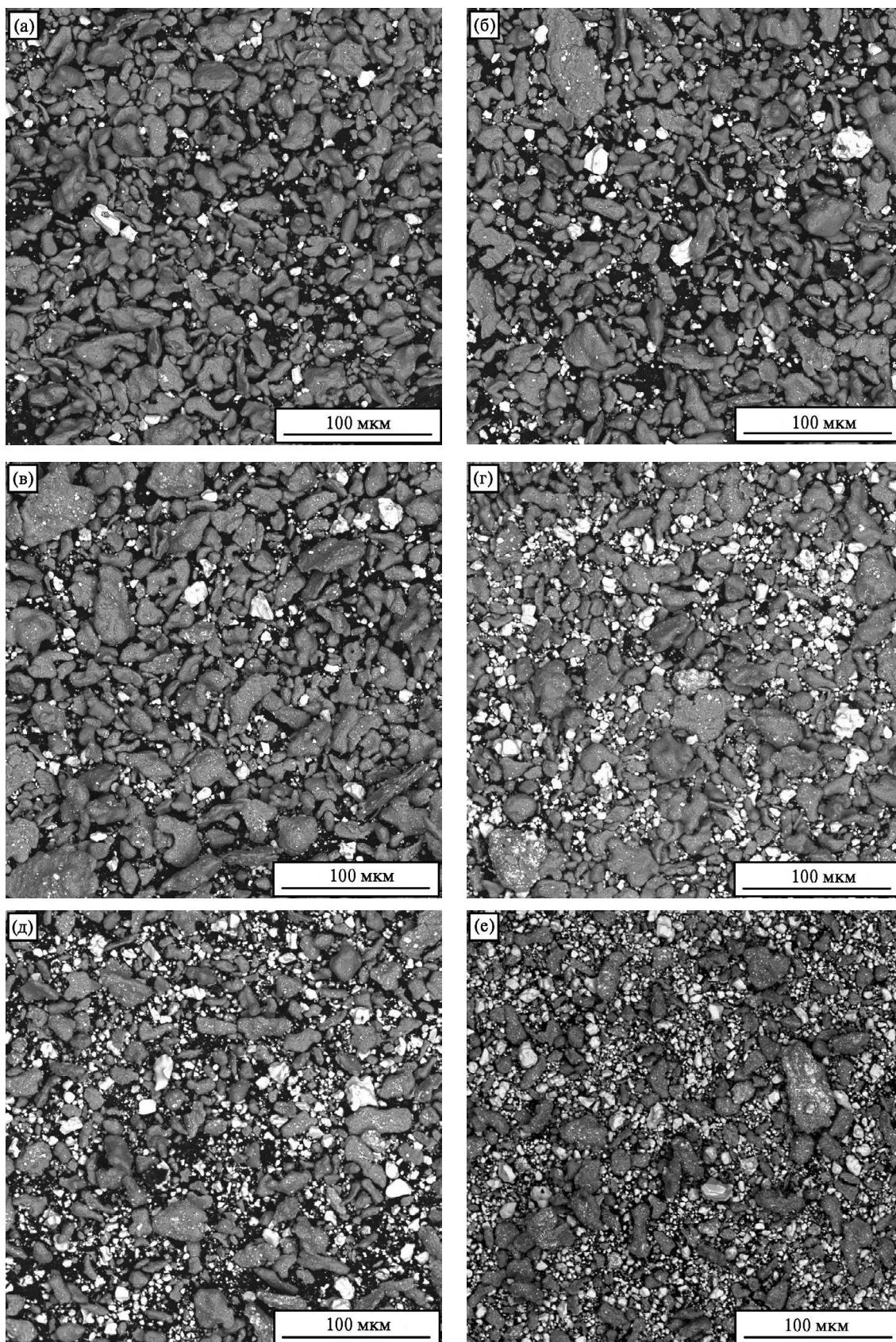


Рис. 5. Микрофотографии композиционного порошка Ti/HfV_2 с содержанием HfV_2 (мас. %): а – 10, б – 20, в – 30, г – 40, д – 50, е – 60.

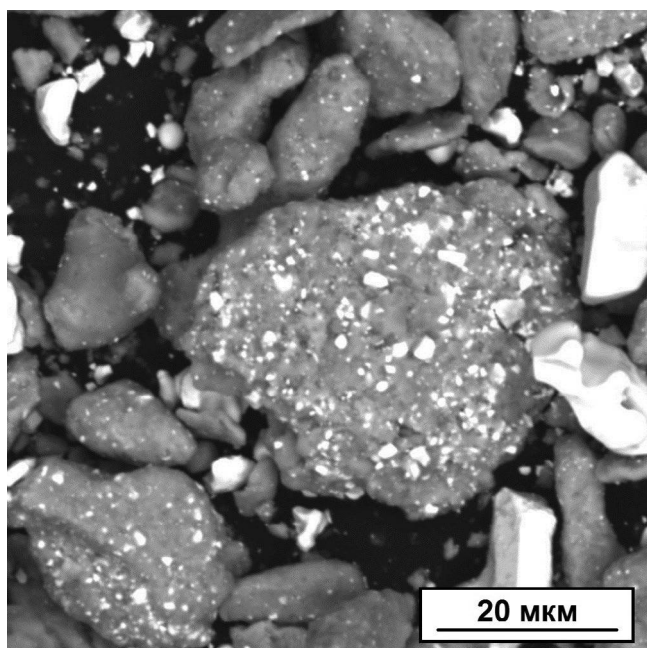


Рис. 6. Характерное РЭМ-изображение композиционной частицы Ti/HfB₂.

трех чаш, в каждой из которых должно быть одинаковое количество синтезируемого материала). Массовое соотношение навесок порошков представлено в табл. 1.

ИВЧ-3 состоит из платформы с закрепленными на ней чашами, которые совершают круговые колебания в горизонтальной плоскости. При этом внутренние элементы чаш, такие как кольцо и ролик, совершают обкатку по стенкам чаши и по стенкам кольца. Синтез композиционных порошков на основе титана и диборида гафния проводился в течение 6 мин.

Напыление покрытий проводили с помощью микроплазменного метода, реализуемого

Таблица 1. Массовое соотношение смесей титана и диборида гафния

№ смеси	Порошок титана		Порошок диборида гафния	
	%	г	%	г
1	90	135	10	15
2	80	120	20	30
3	70	105	30	45
4	60	90	40	60
5	50	75	50	75
6	40	60	60	90

Таблица 2. Микротвердость покрытий Ti/HfB₂

№	1	2	3	4	5	6
Твердость, HV	940	950	985	961	1020	1076

на установке УГНП-7/2250, оснащенной роботом-манипулятором Kawasaki FS003N. Рабочий ток дуги плазмотрона составлял 35–40 А, напряжение 40 В. В качестве транспортирующего и плазмообразующего газов использовали аргон с расходом 2 л/мин.

После напыления покрытий изготавливали поперечные микрошлифы для исследования морфологии (наличие сквозных пор, плотность прилегания к подложке, наличие армирующих фаз в покрытии) и микротвердости. Микротвердость покрытия изучали на микротвердомере ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии синтезированных порошков Ti/HfB₂ показало, что с увеличением содержания армирующего компонента в смеси



Рис. 7. Дифференциальное распределение по размерам композиционного порошка Ti с диборидом гафния.

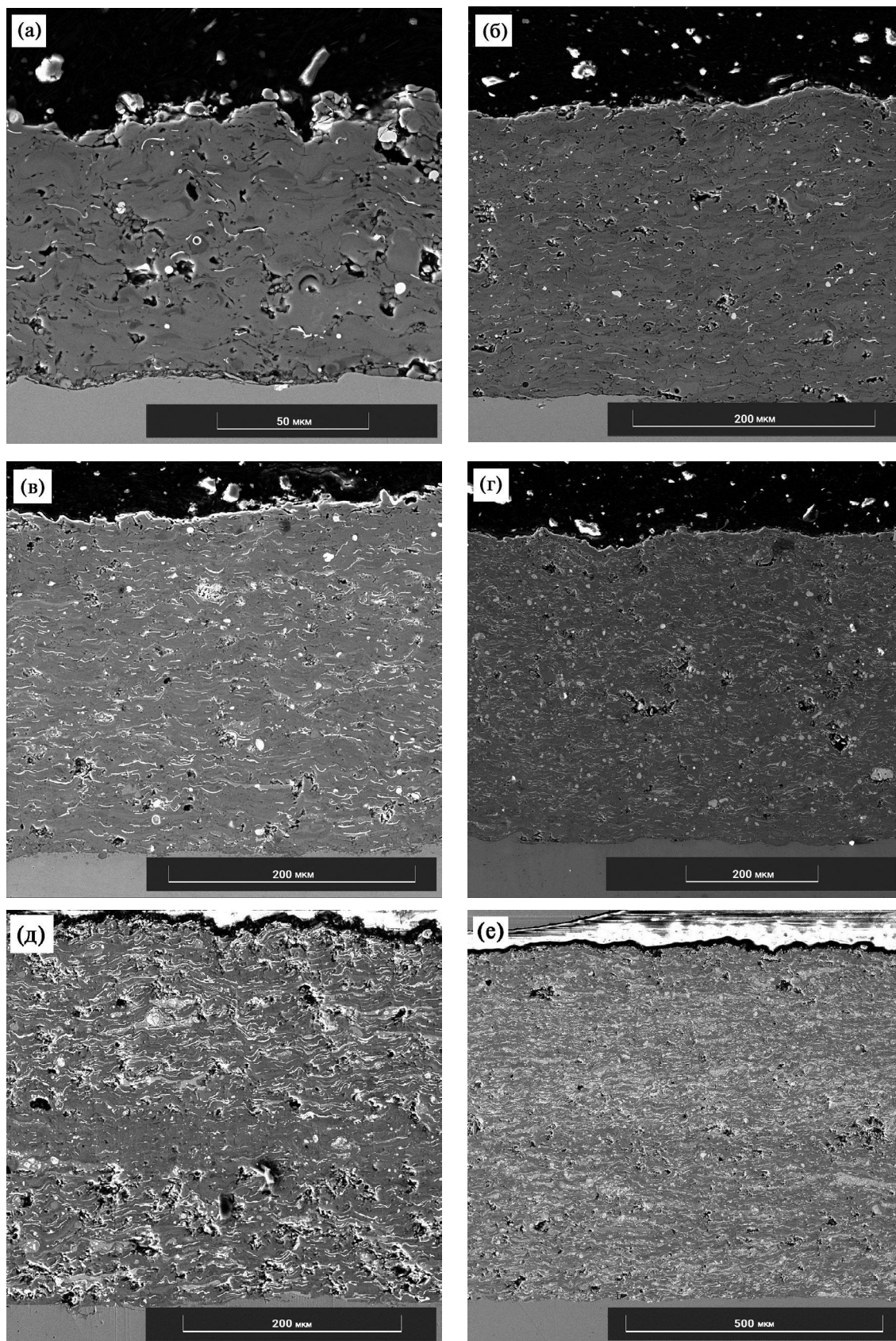


Рис. 8. Микрофотографии композиционных покрытий Ti/HfB_2 с содержанием HfB_2 (мас. %): а – 10, б – 20, в – 30, г – 40, д – 50, е – 60.

для механосинтеза возрастает количество армирующих частиц, внедрившихся в поверхность матричных. РЭМ-изображения композиционных порошков представлены на рис. 5. Также можно заметить, что некоторые частицы диборида гафния, которые не внедрились в поверхность титановых частиц, собираются в агломераты.

Характерная композиционная частица представлена на РЭМ-снимке (рис. 6), где частицы диборида гафния отличаются светлым контрастом и значительно меньшим размером, чем частицы матричного порошка титана.

В процессе механосинтеза произошло незначительное изменение гранулометрического состава композиционных порошков: средний диаметр композиционных частиц уменьшился по сравнению со средним диаметром матричного порошка титана. Характерное распределение частиц по размерам для всех составов композиционного порошка представлено на рис. 7.

Исследование фракционного состава синтезированных порошков показало, что максимальная объемная доля композиционных частиц находится в диапазоне 7–10% и соответствует размеру 10–60 мкм. Изготовленные механосинтезом композиционные порошки имеют узкий фракционный состав, близкий к нормальному распределению и удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к установке микроплазменного напыления.

После синтеза композиционных порошков Ti/HfB_2 было проведено их напыление на микроплазменной установке. После напыления покрытий были изготовлены поперечные микрошлифы. Результаты исследования морфологии поперечных микрошлифов покрытий на РЭМ представлены на рис. 8.

На РЭМ-снимках видно, что с увеличением содержания диборида гафния в исходных смесях соответственно возрастает его количество в напыляемых покрытиях, частицы диборида гафния отличаются наиболее светлым контрастом. На всех исследуемых микрошлифах покрытие плотно прилегает к материалу подложки, сквозные поры отсутствуют.

Результаты измерения микротвердости на поперечных микрошлифах покрытий представлены в табл. 2. Увеличение содержания диборида гафния увеличивает микротвердость покрытий, что благоприятно скажется на таких эксплуатационных свойствах покрытий, как стойкость к контактным нагрузкам и эрозионному износу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность создания композиционных порошков Ti/HfB_2 методом механосинтеза на установке ИВЧ-3 в течение 6 мин. Содержание армирующего компонента (диборида гафния) в порошках варьировалось от 10 до 60 мас. %.

При исследовании морфологии синтезированных порошков было выявлено, что с увеличением содержания армирующего компонента возрастает количество частиц, внедрившихся в поверхность матричных. При исследовании фракционного состава установлено, что максимальная объемная доля композиционных частиц находится в диапазоне 7–10% и соответствует размеру 10–60 мкм.

Из синтезированных порошков напыляли покрытия. При исследовании морфологии их поперечных микрошлифов было установлено, что покрытие плотно прилегает к материалу подложки, а сквозные поры отсутствуют.

Определено, что наивысшее интегральное значение микротвердости покрытий составляет 1076 HV. Высокий уровень твердости благоприятно скажется на стойкости к контактным нагрузкам и эрозионному износу.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках поддержанного Российским научным фондом проекта № 21-73-30019.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов” НИЦ “Курчатовский институт” — ЦНИИ КМ “Прометей” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования — соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер — RF----2296.61321X0014.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ляшенко Б.А., Подчерняева И.А., Коневцов Л.А. и др.* Материаловедение покрытий титановых сплавов методами физикохимии и электро-искрового

- легирования. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2019. 413 с.
2. *Илларионов А.Г., Попов А.А.* Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 137 с.
 3. *Ковенский И.М., Поветкин В.В.* Металловедение покрытий. Учебник для вузов. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. 296 с.
 4. *Кудрявцев А.С., Карасев Э.А., Молчанова Н.Ф.* Титан для гражданского судостроения // *Технология легких сплавов.* 2010. № 1. С. 85–91.
 5. *Спектор Ю.Е., Еромасов Р.Г.* Технология нанесения и свойства покрытий. Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2008. 271 с.
 6. *Иванцов А.Е., Рожкова Г.А.* Бориды. Методическое указание. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2006. 19 с.
 7. *Zhao W., Xu D., Chen Y., Cheng J., You C., Wang X., Dong S., Tao Q., Zhu P.* Surface Modification towards Integral Bulk Catalysts of Transition Metal Borides for Hydrogen Evolution Reaction // *Catalysts.* 2022. V. 12. № 2. P.222–234.
 8. *Nisar A., Balani K.* Phase and Microstructural Correlation of Spark Plasma Sintered $\text{HfB}_2\text{-ZrB}_2$ Based Ultra-High Temperature Ceramic Composites // *Coatings.* 2017. V. 7. № 8. P. 110.
<https://doi.org/10.3390/coatings7080110>
 9. *Zapata-Solvas E.* Mechanical Properties of ZrB_2 - and HfB_2 -based Ultra-High Temperature Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. № 7. P. 1373–1386.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.009>
 10. *Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Рупасов С.И., Швындина Н.В., Левашов Е.А.* Получение СВС-керамики $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ для высокотемпературных областей применения // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Матер. 14-й Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси. Минск: Белорусская наука, 2020. С. 409–414.
 11. *Jayaraman S.* HfB_2 and Hf-B-N Hard Coatings by Chemical Vapor Deposition // *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 200. № 22-23. P. 6629-6633.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.040>
 12. *Ren X.* Ultra-High-Temperature Ceramic $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ Coating for Oxidation Protection of SiC -coated Carbon/Carbon Composites // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2015. V. 12. № 3. P. 560-567.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12241>
 13. *Zhou L.* High Temperature Oxidation and Ablation Behaviors of $\text{HfB}_2\text{-SiC/SiC}$ Coatings for Carbon/Carbon Composites Fabricated by Dipping-Carbonization Assisted Pack Cementation // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. V. 111. P. 88–98.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.08.092>
 14. *Zhang P.* Microstructure Evolution of In-Situ $\text{SiC-HfB}_2\text{-Si}$ Ternary Coating and Its Corrosion Behaviors at Ultra-High Temperatures // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 13. P. 6223–6237.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.058>
 15. *Гошкодеря М.Е., Бобкова Т.И., Старицын М.В.* Исследование процесса синтеза и свойств полученных металломатричных композиционных порошков системы Ti/TiB_2 // Вопросы материаловедения. 2021. № 2 (106). С. 66–73.
 16. *Гошкодеря М.Е., Бобкова Т.И., Богданов С.П., Каширина А.А., Хроменков М.В.* Использование йодотранспортного синтеза композиционного порошка и напыление функциональных покрытий системы Ti/HfB_2 микроплазменным методом // Матер. 15-й междунар. науч.-техн. конф., посвященной 50-летию основания государственного научного учреждения “Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа”. Минск. 2022. С. 165-170.
 17. *Гошкодеря М.Е., Бобкова Т.И., Богданов С.П., Каширина А.А., Хроменков М.В., Сердюк Н.А.* Йодотранспортный метод синтеза композиционного порошка для напыления функциональных покрытий системы Ti/HfB_2 микроплазменным методом // IX Всерос. молодежный науч. форум с международным участием “Open Science” 2022, Гатчина. 2022. 128 с.