

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова

О.М. ДУБОВИЙ, А.М. СТЕПАНЧУК

ТЕХНОЛОГІЯ НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ

*Затверджено Міністерством освіти і науки України
як підручник для студентів вищих навчальних закладів*

Миколаїв 2007

УДК 621.791.9 (075.8)

ББК 30.61 я7

Д 79

Затверджено Міністерством освіти і науки України як підручник для студентів вищих навчальних закладів, лист № 1.4/18-Г-128 від 29.05.2006 р.

Рецензенти:

О.І. Сошко, д-р техн. наук, проф., Херсонський національний технічний університет;

Ю.М. Лебедєв, д-р техн. наук, проф., Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова;

Е.Б. Хачатуров, канд. техн. наук, доц., директор ВАТ «Завод "Кристал"»

ISBN 966–321–066–4

Дубовий О.М., Степанчук А.М.

Д 79 Технологія напилення покриттів: Підручник. – Миколаїв: НУК, 2007. – 236 с.

У підручнику розглянуто процеси газотермічного та вакуумно-конденсаційного напилення покриттів. Висвітлено загальні питання технології та основні організаційно-технологічні завдання проектування виробництва напилених покриттів. Детально розглянуто матеріали для напилювання покриттів, технологічні параметри та їх вплив на якість покриттів. Наведено приклади математичного моделювання та комп'ютерної оптимізації процесів напилення покриттів. Подано описи схем, принципів побудови основних типів технологічного обладнання. Розглянуто наукові аспекти та проблеми розвитку процесів напилення покриттів.

Підручник призначений для студентів спеціальності 8.090103 "Композиційні та порошкові матеріали, покриття", придатний для використання у процесі підготовки фахівців за спеціальностями 8.092301 "Технологія та устаткування зварювання", 8.092303 "Технологія і устаткування відновлення та підвищення зносостійкості машин і конструкцій" і може бути корисним інженерно-технічним працівникам, які займаються розробленням і застосуванням напилених покриттів.

УДК 621.791.9 (075.8)

ББК 30.61 я7

ISBN 966–321–066–4

© Дубовий О.М., Степанчук А.М., 2007

© Видавництво НУК, 2007

ЗМІСТ

Передмова	7
1. Загальні питання технології газотермічного і вакуумного конденсаційного напилення покриттів	9
1.1. Призначення покриттів і їх значення для сучасної техніки	9
1.2. Огляд історії розвитку напилених покриттів	10
1.3. Покриття. Поняття, визначення та класифікація	11
1.4. Призначення та класифікація обладнання для газотермічних процесів напилення	15
1.5. Схема процесу, основні параметри напилення	17
1.6. Вплив параметрів газотермічного напилення на ефективність процесу	19
1.7. Вибір типу, складу покриття і його товщини. Конструювання покриттів	23
1.8. Застосування підшарів	26
1.9. Вибір методів і способів напилення покриттів	27
1.10. Основні деталі та вузли обладнання, для яких ефективно застосування методів напилення покриттів	28
1.11. Основні організаційно-технологічні завдання проектування виробництва напилених покриттів	29
2. Матеріали для покриттів та методи їх подачі в зону напилення	31
2.1. Порошки для газотермічного напилення покриттів	31
2.1.1. Вимоги до порошоків	31
2.1.2. Порошки металів	38
2.1.3. Порошки сплавів	67

2.1.4. Порошки безкисневих тугоплавких сполук	85
2.1.5. Порошки оксидів	105
2.1.6. Композиційні порошки	107
2.2. Подача матеріалу в зону напилення за допомогою дротів, стрижнів, порошкових дротів та гнучких поро- шкових шнурів	120
2.2.1. Дроти	121
2.2.2. Стріжні	122
2.2.3. Порошкові дроти	127
2.2.4. Гнучкі порошкові шнури	129
2.3. Загальні рекомендації щодо вибору матеріалу для на- пилення покриттів газотермічними методами	139
3. Підготовка поверхні під напилення	140
3.1. Очищення і миття виробів	140
3.2. Механічний, струминно-абразивний та інші способи під- готовки	141
3.3. Методи оцінки підготовки поверхні деталей під газо- термічне напилення	144
4. Обладнання і технологія газополуменевого напилення покриттів	148
4.1. Газополуменеві установки та пальники для напилен- ня	149
4.2. Особливості експлуатації обладнання і вимоги з техніки безпеки	150
4.3. Матеріали для газополуменевого напилення	151
4.4. Технологічні особливості газополуменевого напилен- ня. Технологічна схема напилення	151
4.5. Вибір технологічних параметрів газополуменевого на- пилення та їх вплив на ефективність процесу	152
4.6. Перспективи розвитку газополуменевого напилення покриттів	154
5. Обладнання і технологія електродугового напилення покриттів	156
5.1. Апаратура і обладнання для електродугового напилен- ня покриттів	156
5.2. Способи і технологічні особливості електродугового напилення покриттів	157
6. Обладнання і технологія плазмового напилення покриттів	164

6.1. Обладнання для плазмового напилення покриттів	164
6.2. Матеріали для плазмового напилення	169
6.3. Способи і технологічні особливості плазмового напилення	172
6.4. Технологічна схема плазмового нанесення покриттів	173
6.5. Вибір оптимального режиму плазмового напилення	174
6.5.1. Математичне моделювання процесу плазмового напилення	174
6.5.2. Експериментальна перевірка адекватності узагальненої математичної моделі	179
6.5.3. Комп'ютерна оптимізація параметрів режиму плазмового напилення покриттів	182
6.6. Вплив технологічних параметрів плазмового напилення на структуру і властивості покриттів	184
6.7. Галузі застосування і перспективи розвитку плазмового напилення. Переваги й недоліки методу	186
7. Обладнання і технологія детонаційного напилення покриттів	188
7.1. Установки для детонаційного напилення	188
7.2. Технологічні особливості способів детонаційного напилення	190
7.3. Параметри детонаційно-газового напилення та їх вплив на ефективність процесу	190
7.4. Галузі застосування, переваги, недоліки та перспективи розвитку детонаційного напилення покриттів	191
8. Газодинамічне напилення покриттів	193
9. Обладнання і технологія вакуумного конденсаційного напилення (осадження) покриттів	196
9.1. Технологічні особливості вакуумних конденсаційних методів нанесення покриттів	196
9.2. Обладнання для вакуумного конденсаційного напилення покриттів	197
9.3. Матеріали для вакуумного конденсаційного напилення покриттів	200
10. Процеси додаткової обробки покриттів	201
10.1. Зміцнювальна обробка напилених покриттів. Зняття залишкових напружень	201
10.2. Механічна обробка напилених покриттів	203

11. Властивості напилених покриттів, методи їх випробування та контроль якості	204
11.1. Визначення міцності зчеплення покриттів	204
11.2. Визначення пористості та інших властивостей покриттів	206
11.3. Властивості газотермічних покриттів як показники якості	207
11.4. Спеціальні властивості напилених покриттів	212
12. Оптимізація технологічних процесів	217
12.1. Поняття про оптимізацію	217
12.2. Моделювання технологічних процесів	218
12.3. Методи оптимізації технологічних процесів	220
13. Типові технологічні процеси нанесення покриттів. Проектування діляниць для наплення покриттів	225
13.1. Типові технологічні процеси	225
13.2. Проектування діляниць для наплення покриттів ...	226
14. Проблеми розвитку процесу наплення покриттів	232
Список літератури	235

ПЕРЕДМОВА

Основними факторами, які визначають експлуатаційну надійність і термін роботи деталей та конструктивних елементів машин, інших виробів є властивості матеріалів їх робочих поверхонь. Тому створення зносостійких, корозійностійких, жаростійких, хімічно стійких, електроізоляційних, теплозахисних та інших видів покриттів дає можливість суттєво скоротити втрати часто дефіцитних матеріалів і дозволяє підвищити якість та надійність машин, обладнання, споруд.

Застосування багатофункціональних покриттів відкриває можливість реалізувати принципово новий підхід до створення матеріалів та виробів з них. Механічна міцність виробу гарантується матеріалом основи, а опір впливу зовнішніх факторів (зносу, корозії, термічним та радіоактивним навантаженням та ін.) досягається локальним формуванням на поверхні широкого спектра (за складом і призначенням) тонких шарів покриттів з іншого матеріалу.

В останні роки значного поширення набули процеси нанесення багатофункціональних покриттів напиленням, серед яких найбільш перспективними є газотермічні та вакуумно-конденсаційні методи. До газотермічних належать газополуменевий, електродуговий, плазмовий та детонаційний методи напилення покриттів. Висока ефективність та універсальність цих методів визначається їх особливостями: можливістю нанесення покриттів з різних матеріалів на різноманітні конструкції і матеріали; незначним термічним впливом на напилювану поверхню, невеликою потребою у матеріалах для покриттів; високими продуктивністю газотермічних методів і чистотою покриттів, отриманих вакуумно-конденсаційним напиленням. Переваги і темпи розширення галузей застосування покриттів обумовлюють зростання обсягу ринку технологій газотермічного напилення у найближчому майбутньому.

При створенні покриттів з наперед заданими властивостями важливе значення має вибір первинних матеріалів, які в переважній більшості використовують у вигляді порошків, методів напилення покриттів, їх енергетичних та технологічних параметрів. Різноманітність призначення покриттів потребує наявності широкого кола первинних матеріалів. При цьому спосіб нанесення покриття визначається здебільшого видом матеріалу. Саме тому вміння раціонально вибрати первинні матеріали, методи нанесення, отримати задані властивості покриттів є важливою характеристикою фахівців.

У зв'язку з цим також актуальним є випуск навчальної і технічної літератури для студентів, фахівців та наукових працівників.

Дотепер відсутня науково-методична література, яка б у достатньо сконцентрованому і деталізованому вигляді висвітлювала основи тех-

нології напilenня покриттів у поєднанні з питаннями математичного моделювання та комп'ютерної оптимізації, зокрема процесів плазмового напilenня. Те саме стосується важливої проблеми щодо особливостей отримання і застосування порошкових та інших видів матеріалів для нанесення покриттів, наукових аспектів та проблем розвитку напilenня. Ці та інші прогалини автори намагались заповнити у даному підручнику.

Викладений у підручнику матеріал відповідає навчальній програмі дисципліни "Технологія напilenня покриттів", яка входить до переліку дисциплін професійної підготовки нормативної частини освітньо-професійної програми підготовки спеціалістів, магістрів спеціальності 8.090103 "Композиційні та порошкові матеріали, покриття", і охоплює характеристики процесів отримання первинних матеріалів та їх властивості, утворення покриттів газотермічними та вакуумно-конденсаційними методами напilenня, будову та принципи роботи установок для напilenня покриттів, вплив технологічних параметрів нанесення на властивості покриттів.

Поданий у підручнику матеріал містить результати нових науково-технічних розробок, викладений у проблемному стилі та орієнтований на самостійну роботу студентів.

Підручник написаний спільно доктором технічних наук, завідувачем кафедри матеріалознавства і технології металів Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова Дубовим Олександром Миколайовичем і кандидатом технічних наук, професором, завідувачем кафедри високотемпературних матеріалів і порошкової металургії Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" Степанчуком Анатолієм Миколайовичем.

Хоча автори під час роботи над підручником тісно і плідно співпрацювали, наприклад передмова написана спільно, але вважають за потрібне вказати, що Дубовим О.М. визначена загальна структура підручника і написані розділи 1, 3–14; Степанчуком А.М. – розділ 2.

Автори висловлюють свою глибоку вдячність директору з персоналу і науково-технічної інформації НВКГ "Зоря"–"Машпроект" Чернову С.К. за допомогу і підтримку при написанні і виданні цієї книги. Автори будуть вдячні за зауваження та побажання, спрямовані на покращення змісту підручника, які можна надсилати за адресою: 54025, м. Миколаїв, прос. Героїв Сталінграда, 9, видавництво НУК. E-mail: publishing@usmtu.edu.ua.

1. ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ГАЗОТЕРМІЧНОГО І ВАКУУМНОГО КОНДЕНСАЦІЙНОГО НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ

1.1. Призначення покриттів і їх значення для сучасної техніки

Властивості робочих поверхонь деталей та конструктивних елементів машин, споруд є визначальними факторами їх експлуатаційної надійності і терміну роботи. Наприклад, будинки і споруди зазнають дії дощу, вітру і сонячних променів, судна – морської води; хімічне обладнання постійно зношується в результаті агресивної дії різних хімікатів, рідин і газів; будівельні машини – від абразивної дії ґрунту і піску; деталі машин загального призначення зношуються в результаті взаємного тертя їх робочих поверхонь.

Подальша інтенсифікація режимів роботи обладнання, підвищення його продуктивності супроводжуються погіршенням умов роботи його вузлів і механізмів. Збільшення терміну експлуатації деталей машин можна забезпечити шляхом створення на поверхні цих деталей покриттів, які захищають їх від корозії та ерозії, зносу, високотемпературної дії агресивних середовищ та ін.

Покриття – це шар або декілька шарів матеріалу певного складу і структури, які штучно створюються на поверхні, що покривається, і служать для функціональних і декоративних цілей.

Підвищення надійності і довговічності машин унаслідок зменшення інтенсивності їх зносу, зокрема й через застосування зносостійких покриттів – одне з центральних завдань у сучасному розвитку техніки. В більшості випадків вихід її з експлуатації на 85...90 % відбувається через знос деталей, що спричинює втрати, які складають, наприклад, у Німеччині, близько 1 % річного бюджету.

Нанесення зносостійких покриттів може суттєво знизити витрати матеріальних, енергетичних і трудових ресурсів для забезпечення експлуатації машин і механізмів, скоротити простій обладнання, збільшити випуск продукції, поліпшити її якість. Крім того, застосування зносостійких покриттів дозволяє значно зменшити витрати легованих сталей і сплавів.

Іншою важливою науково-технічною та економічною проблемою є захист металів від корозії. Сьогодні близько 45 % машин і споруд експлуатуються в дуже агресивних середовищах, 30...40 % – у слабоагресивних і тільки близько 15 % – у неагресивних. Близько 30 % щорічної виплавки металів витрачається на відновлення втрат на знос та корозію. Аналогічна ситуація щодо втрат від зносу і корозії склалась у всіх країнах. Це обумовлює важливість проблеми захисних покриттів як

раціонального шляху підвищення довговічності деталей машин, механізмів і металоконструкцій.

Наявність функціональних захисних покриттів дає змогу реалізувати принципово новий підхід до створення конструкційних матеріалів. Механічна міцність деталі гарантується за рахунок матеріалу основи, а опір дії зовнішніх факторів (корозії, зносу, термічним і радіаційним навантаженням та ін.) досягається локальним формуванням на поверхні широкого спектра (за складом і призначенням) тонких шарів покриттів з іншого матеріалу.

1.2. Огляд історії розвитку напилених покриттів

Першим винахідником способу металізації розпиленням є М. Шооп (швейцарець). Він мав патенти у Німеччині, Швейцарії, Франції та Англії (1900–1912 рр.).

М. Шоопу після численних дослідів у 1912 р. вдалося разом з Ханкенратом отримати металевий шар, напилений ручним пістолетом.

Принцип способу металізації був описаний ще в патенті 1882 р. Розплавлений рідкий метал розпилявся стиснутим вуглекислим газом.

М. Шооп перший запропонував електричну дугу як джерело тепла для розплавлення металу. В 1917 р. був виготовлений дрововий дуговий апарат для металізації, а в 1921 р. – створено газовий металізаційний апарат для напilenня порошків. До кінця терміну дії основного патента, взятого М. Шоопом, фундаментальних досліджень з розроблення технології і встановлення меж застосування процесу не проводили. Завдяки цьому процес дуже мало застосовували в промисловості. Це, а також недостатньо надійна і безпечна робота газових металізаційних апаратів, зумовило застій у використанні напilenня у виробництві. Безпечний принцип, за якого неможливі зворотні удари полум'я, вперше застосували для металізації у 1950 р. До цього він декілька десятиріч використовувався в обладнанні для газополуменевої обробки металів (інжекція).

Цей спосіб напilenня спочатку застосовували для захисту від корозії.

У 1956 році Центральний інститут зварювання (Галле, Німеччина) організував першу міжнародну конференцію з металізації. З точки зору автоматизації процесу перше місце тоді посіла Англія, а колишній СРСР був передовою країною із застосування електродугового напilenня.

Широкі дослідження властивостей напилених покриттів, розроблення нових технологій і способів здійснювалися у ВНПавтоген і Текстильному інституті (Москва).

Плазмове напilenня покриттів застосовують приблизно з 1958 р.

Газотермічні методи нанесення покриттів (газополуменеве, елект-

родугове, детонаційне, плазмове) у період з 1970 по 1990 р. розвивалися на основі створення високопродуктивного автоматизованого обладнання і прогресивних технологічних процесів. За даними японських спеціалістів у 1985 р. кількість діючих установок плазмового напилення у США складала понад 1500 штук, у європейських країнах – 500...600, у Японії – понад 400. Фірма "Плазма Технік" (Швейцарія) з 1970 по 1985 р. випустила 300 автоматизованих комплексів плазмового напилення.

Однією з основних технологічних новин у галузі газотермічного напилення є плазмове напилення у динамічному вакуумі, що дозволяє різко підвищити якість покриттів.

1.3. Покриття. Поняття, визначення та класифікація

Газотермічне напилення – це одержання покриття з використанням високотемпературного газового струменя та нагрітих ним і прискорених частинок напилюваного матеріалу, які під час зіткнення з основою або напиленим матеріалом з'єднуються з ним унаслідок зварювання, адгезії та механічного зчеплення.

Під час газотермічного напилення на поверхню матеріалу переносяться частинки диспергованого матеріалу розміром 10...150 мкм у рідкому або пластичному стані. Сутність процесів полягає у тому, що за високих температур відбуваються процеси плавлення, змочування, адгезії, зчеплення, спікання, які перетворюють механічний конгломерат у міцну суцільну масу. У разі використання компактного матеріалу, наприклад дроту, це роздрібнення на частинки і розпилення відбувається у процесі його плавлення та газотермічного напилення.

Газотермічні процеси напилення можна класифікувати за енергетичними ознаками або функціональним призначенням.

Газотермічне напилення за енергетичними ознаками поділяють на такі види:

газополуменеве напилення – газотермічне напилення, за якого для напилення використовується струмінь продуктів горіння суміші газів, які спалюються за допомогою пальника;

детонаційне напилення – газотермічне напилення, за якого для напилення використовується струмінь продуктів детонації;

електродугове напилення – газотермічне напилення, за якого метал у вигляді дроту, стрижня або стрічки нагрівається електричною дугою, а диспергується – струменем стиснутого газу (повітря);

плазмове напилення – газотермічне напилення, за якого для напилення використовується плазмовий струмінь.

Плазмове напилення може бути плазмодуговим, за якого плазмовий струмінь утворюється за допомогою електричної дуги, та високочастотним, за якого плазмовий струмінь утворюється за допомогою високочастотного розряду;

"холодне" газодинамічне напилення – напилення, за якого для утворення покриття використовується кінетична енергія високошвидкісного (надзвукового) газового струменя, розігрітого до температури, значно меншої від температури плавлення напилюваного матеріалу;

лазерне напилення – напилення, за якого для утворення покриття використовується лазерний промінь, що дозволяє точно контролювати теплове випромінювання носія енергії. Співвісно з променем подається захисний газ (аргон, гелій, їх суміші або азот) з витратою 1,2...3,0 м³/год. Порошок подається у зону фокуса лазерного променя. Найпоширеніші газолазерні установки (СО₂-лазери).

Газотермічне напилення, за якого в об'ємі робочої камери підтримуються задані склад і тиск газового середовища, називають *напиленням у контрольованій атмосфері*.

Газотермічне напилення у контрольованій атмосфері, за якого безперервно підтримується задане розрідження газового середовища, називають *напиленням у динамічному вакуумі*.

Покриття, одержане газотермічним напиленням, називають *газотермічним*.

Залежно від виду використаної для напилення енергії розрізняють *газополуменеве, електродугове та детонаційне плазмове або плазмодугове покриття*.

Крім перелічених процесів, останнім часом застосовують так звані гібридні процеси, за яких для нагрівання напилюваного матеріалу використовують декілька джерел, наприклад: детонацію та плазму, лазерний промінь та плазму і т. ін.

Також поширюються процеси з використанням надзвукових струменів: плазмового та струменя продуктів горіння для газополуменевого напилення.

Залежно від функціонального призначення газотермічні покриття класифікують таким чином:

1. *Ущільнювальне газотермічне покриття*, яке забезпечує необхідну стабільність зазорів у виробі або конструкції під час їх експлуатації.
2. *Термостійке газотермічне покриття*, яке має необхідну працездатність у випадку багаторазових різких змін температури.
3. *Кіркове покриття*, сформоване на основі для набуття її форми та зняте з основи для самостійного використання.
4. *Терморегуляційне покриття*, яке забезпечує регулювання поглинання та випромінювання поверхнею теплових потоків.

Терморегуляційне газотермічне покриття, яке знижує дію теплових потоків на поверхню, називають *теплозахисним газотермічним покриттям* (теплозахисним покриттям).

5. *Захисне газотермічне покриття* захищає поверхню від зовнішньої дії.

Захисні газотермічні покриття поділяють на такі:

5.1. *Ерозійностійке покриття* – знижує вплив високошвидкісних струменів на поверхню.

5.2. *Корозійностійке покриття* – збільшує опір поверхні корозійному руйнуванню.

Корозійностійке газотермічне покриття, яке збільшує опір поверхні руйнуванню за високих температур, називають жаростійким покриттям.

5.3. *Зносостійке покриття* – збільшує опір поверхні різним видам спрацьовування.

Зносостійкі покриття, в свою чергу, поділяються на такі:

5.3.1. *Антифрикційне покриття* – знижує коефіцієнт тертя у робочій парі.

5.3.2. *Фрикційне покриття* – збільшує коефіцієнт тертя.

5.3.3. *Антиадгезійне покриття* – знижує схильність контактуючих поверхонь до адгезійної взаємодії або зчеплення.

6. *Функціональні покриття зі специфічними вимогами* – біосумісні, радіаційні, композиційні (з наперед заданим складом, вмістом компонентів), з регульованою структурою (пористі, шарові, мікрокристалічні, аморфні, нанотекстуровані) та ін.

Газотермічне покриття з двох або більше послідовно розташованих шарів, відмінних за складом, називають *багатошаровим газотермічним покриттям*.

Багатошарове газотермічне покриття, в якому кожний проміжний шар має декілька компонентів з градієнтом, спрямованим від основи до зовнішнього шару, називають *градієнтним покриттям*.

Частина газотермічного покриття, яка безпосередньо прилягає до основи і виконує функції зв'язку між зовнішньою частиною покриття та основою, називають *підшаром* або *прошарком газотермічного покриття*.

Частина газотермічного покриття, яка розташована над прошарком та виконує робочу функцію покриття, називають *основною частиною газотермічного покриття*.

Розрізняють також зовнішній шар газотермічного покриття, поверхня якого контактує із зовнішнім середовищем, та проміжні шари газотермічного покриття, розташовані між основою або прошарком та зовнішнім шаром.

Вакуумно-конденсаційне напilenня – це отримання покриттів за рахунок конденсації на поверхні атомів та іонів первинного матеріалу, який випаровується або розпилюється у вакуумі під час нагрівання.

Цей процес останніми роками дедалі ширше застосовують як метод надання поверхневим шарам деталей машин і конструкцій спеціальних функціональних властивостей.

В англomовній літературі процеси, які використовують такі фізичні

явища, як випаровування металів, фізичне осадження корпускулярного потоку речовини або сполук металу з газом (нітридів, карбідів, боридів, силіцидів, оксидів), отриманих з використанням електричних явищ, на поверхню холодної або незначно підігрітої основи, називаються *PVD-процесами* (*Physical Vapour Deposition Processes*).

Наслідком взаємодії корпускулярного потоку речовини на рівні атомів, молекул, іонів з поверхнею твердого тіла може бути або конденсація – осадження речовини на поверхню, нанесення покриття у вакуумі, – або хімічна взаємодія й осадження з парової (газової) фази, в ході яких стійкі тверді продукти реакції утворюються і ростуть на поверхні основи в середовищі, де відбуваються хімічні реакції (дисоціація, відновлення і т. ін.). В англомовній літературі останні процеси відносяться до *CVD-процесів* (*Chemical Vapour Deposition Processes*).

Техніка вакуумно-конденсаційного напилення покриттів передбачає використання корпускулярного потоку речовини на рівні атомів, молекул, іонів і взаємодію цього потоку з поверхнею твердого тіла. Наслідком цієї взаємодії є або конденсація – осадження речовини на поверхню, нанесення покриття, – або насичення речовиною поверхневого шару – модифікування поверхневого шару легуванням, імплантацією. Всі ці процеси відбуваються у вакуумі.

Імплантація іонів металів і неметалів полягає в іонізації парів металів або газів та прискоренні позитивних іонів за допомогою електричних полів до швидкості, за якої їх кінетична енергія стає достатньою для занурення у метал або неметал на глибину декількох атомних шарів (імплантація первинних іонів) і проникнення вторинних іонів в основу оброблюваного матеріалу. Імпантовані іони змінюють структуру та хімічний склад поверхневого шару матеріалу, що обробляється. Імплантацію іонів іноді називають *іонним легуванням*.

Процеси вакуумно-конденсаційного напилення покриттів (*PVD*) можна класифікувати за такими ознаками:

1. За способами отримання корпускулярного потоку металів та сполук, що напилюються на поверхню виробу:

термічне випаровування металів або сполук безперервною або імпульсною дією джерела нагрівання;

іонне розпилення металів і сполук.

2. За способом нанесення парів металу:

конденсація з пари (*evaporation – E*) – нанесення неіонізованих або незначно іонізованих (частки відсотка) парів металу або сполуки, які отримують термічними методами шляхом випаровування. Отримання пари та її іонізація відбувається у різних зонах;

іонно-плазмове напилення (*ion plating – IP*) – нанесення парів металів або сполук шляхом випаровування та термічної сублімації, значно іоні-

зованих вакуумною дугою або іншим джерелом іонізації, порівняно з конденсацією з пари;

розпилення (sputtering – S) – нанесення іонізованих парів металів, отриманих шляхом розпилення металу іонами інертного газу, які виникають внаслідок іонного розряду.

3. За способами активації процесів нанесення покриття:

без активації процесу нанесення покриття;

реактивний метод, який дозволяє внаслідок реакції реактивних газів (азоту, кисню, аміаку, вуглеводневих газів) з парами металів отримати сполуки (нітриди, оксиди, карбіди тощо) на поверхні, що покривається;

активування процесу іонізації газів та парів металу шляхом використання додаткових фізичних процесів: жевріючого розряду, постійних або змінних електричних або магнітних полів тощо.

Переміщення електронейтральних частинок у напрямі напилюваного виробу відбувається завдяки різниці у парціальних тисках парової фази. Найбільший тиск пари, який досягає 133 Па і більше, спостерігається поблизу поверхні випаровування (розпилення). Це й зумовлює переміщення частинок у напрямі виробу, де тиск пари мінімальний. Якщо частинка перебуває в іонізованому стані, то можна сформувати потік дією на нього електродинамічних сил. Напилення покриттів з іонізованих парових потоків більш прийнятне, оскільки частинки мають більшу енергію і це полегшує утворення покриттів.

Процес реактивного термовакuumного випаровування, в якому корпускулярний потік частинок активується у зоні між джерелом випаровування речовини та поверхнею, на яку наноситься покриття, називається *активованим реактивним випаровуванням (Activated Reactive Evaporation – ARE)*.

Процес реактивного осадження покриття за рахунок активування потоку частинок, отриманих іонним розпиленням при енергійному супутньому бомбардуванні зростаючої плівки, називається *реактивним іонним напиленням (Reactive Ion Plating – RIP)*.

Процеси іонного розпилення, активованого реактивного випаровування (*ARE*) та реактивного іонного напилення (*RIP*) отримали загальну назву *іонно-плазмового напилення (Plasma-Assisted (Activated) Physical Vapor Deposition (PA PVD))*.

1.4. Призначення та класифікація обладнання для газотермічних процесів напилення

Виробництво деталей з газотермічним покриттям можна поділити на два основні напрями: виготовлення нових деталей і відновлення спрацьованих.

Для першого напрямку характерні багатосерійне та серійне вироб-

ництво, розміщення обладнання для нанесення покриття у загальному виробничому циклі, жорсткі вимоги до стабільності якості покриття. Для другого напрямку характерні малі серії або одиничне виробництво, відносна самостійність обладнання для нанесення покриття без жорсткого зв'язку з будь-яким виробничим циклом.

Основними стадіями виробництва є технологічні процеси виробництва та підготовки газів, матеріалів для нанесення покриття, газотермічне нанесення покриття, обробка деталей з покриттям і технічний контроль на всіх стадіях виробництва.

Виконання кожного окремого технологічного процесу забезпечується відповідним обладнанням, яке може бути виготовлено у вигляді окремої установки (модуля), що реалізує конкретну операцію технологічного процесу, наприклад струминно-абразивну підготовку поверхні деталей, або системи механізмів та установок (модулів). Наприклад, технологічна операція плазмового напилення покриття забезпечується напівавтоматизованим комплексом для плазмового напилення 15В-Б, який укомплектовано установкою (модулем) плазмового напилення "Київ-7" (функція нагрівання та прискорення напилюваних частинок), механізмом кріплення та переміщення деталі, механізмом переміщення плазмотрона відносно деталі, системою вентиляції для видалення газів та пилу, звукоізолювальною камерою.

Обладнання для підготовчих операцій (установки для очищення, миття, механічної, струминно-абразивної та термічної обробки) комплектуються у загальну технологічну лінію або може бути виділено в окрему виробничу дільницю.

Будь-яка установка для газотермічного нанесення покриття складається з розпилювача, механізму подачі розпилюваного матеріалу (дроту, порошку, прутків або гнучкого шнура), джерела енергопостачання, системи, по якій подається розпилювальний газ, пульта керування.

Функціональну схему узагальненої установки для газотермічного напилення показано на рис. 1.1.

У зв'язку з багатофакторністю процесу газотермічного напилення основною умовою високої якості та стабільності властивостей покриття є контроль за підтриманням усіх технологічних параметрів процесу на певних оптимізованих рівнях.

Для цього на сучасних установках для газотермічного напилення використовують системи комп'ютерного керування та фіксації параметрів процесу і роботи.

Сучасні установки газотермічного напилення комплектуються системою охолодження деталі у процесі напилення.

Установки для напилення класифікуються за методом напилення залежно від виду використаної енергії: газополуменового; детонаційного; плазмового; електродугового; газодинамічного напилення.

Залежно від форми матеріалу, який використовується для напилення, установки поділяють на такі, що використовують дріт, порошок, пруток, гнучкий шнур.

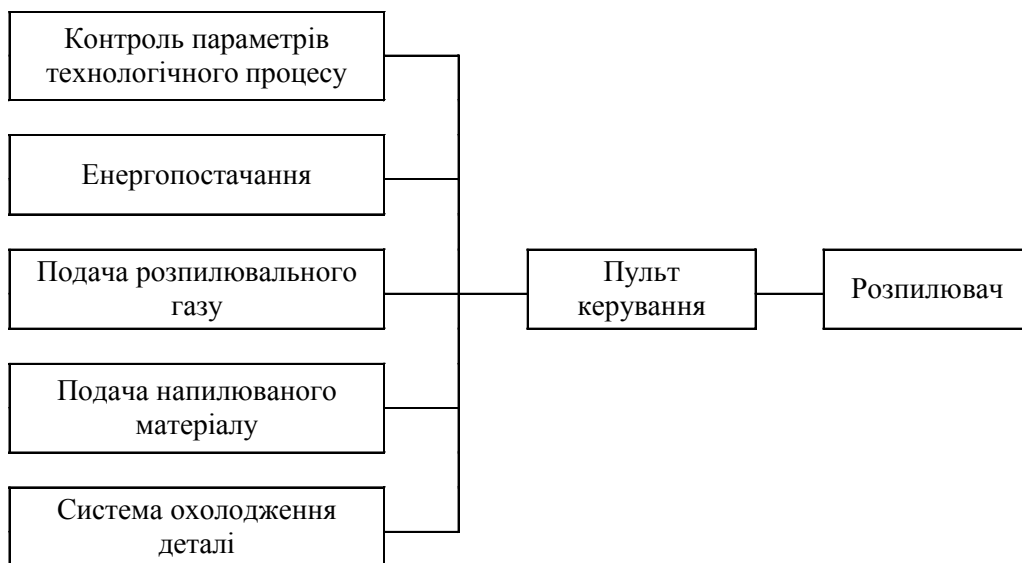


Рис. 1.1. Узагальнена схема установки для газотермічного напилення

За рівнем механізації установки можуть бути ручними, механізованими, автоматизованими.

Загальні вимоги до установок для напилення такі:

отримання стабільного потоку напилюваних частинок;

можливість регулювання потоку частинок за продуктивністю, температурою, швидкістю;

забезпечення високих значень енергетичних коефіцієнтів розпилення та напилення;

невисокі загальні витрати енергії;

максимальний коефіцієнт використання матеріалу;

можливість механізації та автоматизації процесу;

великий ресурс роботи та надійність установки;

безпека та зручність у використанні;

високі продуктивність процесу та питома продуктивність апаратури;

мінімальна матеріаломісткість та невелика вартість установки.

1.5. Схема процесу, основні параметри напилення

Не зважаючи на суттєву різницю процесів газотермічного і вакуумного конденсаційного напилення покриттів, у їх технології є загальні елементи. Наприклад, підготовка напилюваної поверхні; отримання рівномірних за товщиною покриттів; наступна обробка напилених ви-

робів та ін. Доцільно також розглядати з єдиних позицій технологію газотермічного і вакуумного напilenня покриттів із різних груп матеріалів. Аналізуючи узагальнену схему газотермічного і вакуумного конденсаційного методів напilenня (рис. 1.2), можна виділити однакові параметри процесів.

У першому наближенні – це дистанція напilenня L , кут розкриття потоку частинок ϕ_c , тиск навколишнього середовища P_c , кут зустрічі

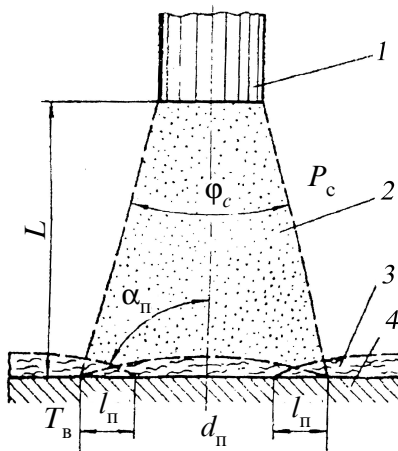


Рис. 1.2. Узагальнена схема процесу напilenня покриттів:

1 – генератор напильованих частинок;
2 – потік напильованих частинок; 3 –
напильоване покриття; 4 – напильований
виріб

потоку з поверхнею напilenня α_{π} , діаметр плями напilenня d_{π} , величина перекриття проходів l_{π} , температура напильованого виробу T_v .

Найбільш доцільно розглядати вплив параметрів на ефективність процесу при їх розподілі на такі групи:

1. Конструктивні параметри розпилювача.
2. Параметри, які характеризують режим роботи розпилювача.
3. Параметри, пов'язані з розпилюваним матеріалом.
4. Параметри, які характеризують умови напильовання покриттів.
5. Параметри потоку під час напильовання покриттів.

Перелічені групи параметрів особливо суттєво відрізняються у газотермічних і вакуумних конденсаційних методах напильовання.

Конструктивні параметри розпилювача характеризують вплив конструктивних елементів розпилювача на процес напilenня. Для більшості газотермічних методів напilenня найбільш важливим конструктивним параметром є геометрія сопла або ствола розпилювача; в установках для вакуумного напilenня – форма і розміри камери розпилювача, основних і допоміжних електродів.

Параметри, які характеризують режим роботи розпилювача, – це переважно енергетичні параметри, які визначають процес розпилення матеріалу: потужність дуги, електронного променя, жевріючого електричного розряду, вид і витрати розпилювальних і горючих газів.

Параметри, пов'язані з розпилюваним матеріалом. Найбільший вплив на стан процесу здійснюють параметри розпилюваного матеріалу: діаметр і форма частинок порошку, дроту, геометрія мішеней при вакуумному розпилюванні та ін. Велике значення мають також параметри введення матеріалу в зону розпилювання, його фізико-хімічні властивості

(температура плавлення, теплоємність, густина та ін.) і початкова температура.

Параметри, які характеризують умови напилення покриттів. Загальними параметрами для газотермічного і вакуумного конденсаційного методів напилення є: дистанція напилення L , тиск навколишнього середовища P_c , кут зустрічі потоку з поверхнею напилення α_n , діаметр плями напилення d_n , величина перекриття проходів l_n , температура напилюваного виробу T_v , швидкість переміщення плями та ін.

Параметри потоку у разі напилення покриттів. Потоки, які утворюються під час напилювання, поділяють на дві групи. Однофазні потоки, які складаються тільки із напилюваних частинок, характерні для вакуумних конденсаційних методів напилювання. Під час газотермічного напилювання утворюються в основному двофазні потоки. Напилювані частинки рухаються в струмені розпилювального газу.

Параметри однофазних потоків оцінюються за енергією, густиною та іншими параметрами напилюваних частинок. У двофазних потоках необхідно враховувати і параметри струменя: ентальпію, температуру, швидкість тощо, які інколи кардинально впливають на стан напилюваних частинок.

1.6. Вплив параметрів газотермічного напилення на ефективність процесу

Конструктивні параметри розпилювача. Ці параметри мають забезпечувати максимальне використання підвідної енергії, можливість регулювання ентальпії і швидкості напилюваних частинок. Найбільш відповідальними параметрами є конструктивні особливості і розміри соплового пристрою. Не зважаючи на суттєву відмінність соплових пристроїв, методів напилення, у них необхідно, в першу чергу, враховувати діаметр та довжину сопла (ствола), а також його профілювання. Вказані параметри визначають, головним чином, швидкість потоку розпилювального газу і, відповідно, швидкість напилюваних частинок. Конструктивні параметри значно впливають на тепловий коефіцієнт корисної дії (ККД) розпилювача, який визначають за виразом

$$\eta_{т.р} = \frac{W_t}{W_p},$$

де W_t , W_p – потужність джерела теплоти (дуги, газового полум'я і т. ін.) і потужність, яка підводиться до розпилювача, відповідно.

Залежно від методу і способу напилювання $\eta_{т.р}$ лежить у межах 0,3...0,9. Конструкція розпилювача значною мірою визначає і параметри введення розпилюваного матеріалу. Наприклад, введення порошку у газове полум'я, плазмовий струмінь, детонаційну камеру та ін.

Уведення або подача напилюваного матеріалу здійснюється вздовж осі струменя, під кутом до осі (назустріч), усередину сопла чи на його зріз.

Параметри, які характеризують режим роботи розпилювача. Найбільший вплив на ефективність процесу розпилювання здійснює потужність (енергія), яка підводиться, W_p та витрата розпилювального газу $G_{p.g}$.

Енергія, яка підводиться, є джерелом теплоти для нагрівання розпилюваного матеріалу: електрична дуга, що безпосередньо плавить матеріал, плазма, газове полум'я та ін. Ступінь використання енергії визначається величиною $\eta_{т.р}$. Від теплової потужності джерела нагрівання залежить продуктивність процесу. Треба враховувати, що тільки частина теплової потужності джерела нагрівання використовується на нагрівання розпилюваного матеріалу. Вона визначається ефективним ККД:

$$\eta_{\text{еф}} = \frac{\Delta H_{\text{н.ч}}}{W_{\text{т}}},$$

де $\Delta H_{\text{н.ч}}$ – ентальпія потоку напилюваних частинок.

Ефективний ККД газотермічних методів напилення становить 0,05...0,90. Зі збільшенням W_p , $W_{\text{т}}$, $\eta_{т.р}$ і $\eta_{\text{еф}}$ зростає продуктивність напилювання, збільшується температура напилюваних частинок і, відповідно, якість покриттів.

Витрата розпилювального газу визначає швидкість газового потоку і впливає на ефективність розпилювання матеріалу. У разі великих витрат зменшується температура напилюваних частинок, а їх швидкість може перебільшити допустимі значення.

Якісні залежності впливу W_p , $W_{\text{т}}$, $G_{p.g}$ на деякі показники ефективності процесу подано на рис. 1.3.

Параметри, пов'язані з розпилюваним матеріалом. Найбільш важливими параметрами, пов'язаними з розпилюваним матеріалом, є: фізико-хімічні властивості розпилюваного матеріалу, діаметр дроту (стрижня) і порошкових частинок, а також швидкість їх подачі у зону нагрівання і розпилення. Осьова подача порошку у більшості методів напилення є кращою, оскільки зростають температура напилюваних частинок і їх швидкість. Також суттєво може бути підвищена компактність потоку частинок.

Для газотермічного напилювання використовують дріт діаметром 0,5...5,0 мм. Швидкість подачі дроту вибирають максимальною для заданих режимів роботи розпилювача.

Газотермічне напилювання порошками здійснюється із застосуван-

ням частинок діаметром 10...125 (200) мкм. У разі збільшення розмірів порошкових частинок для їх прогрівання необхідно підвищувати потужність розпилювача (рис. 1.4).

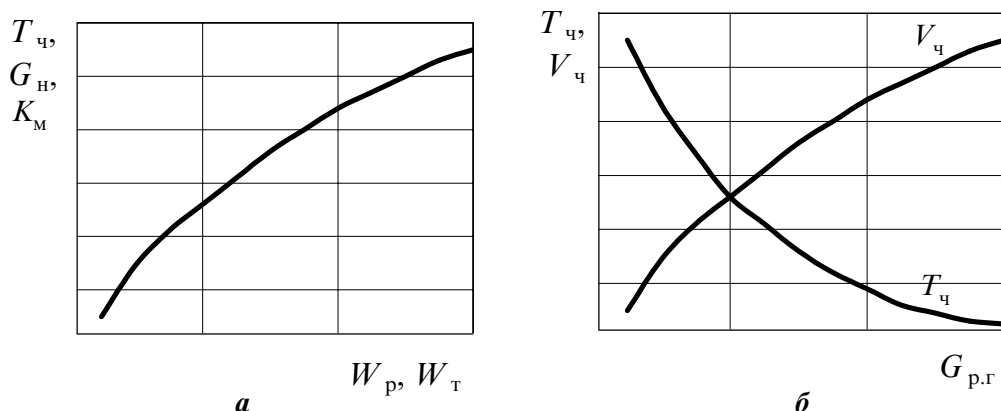


Рис. 1.3. Вплив W_p, W_t (а) та $G_{p.r}$ (б) при газотермічному напилюванні на температуру T_q і швидкість V_q напилюваних частинок, а також на продуктивність напилювання G_n і коефіцієнт використання матеріалу K_m

Такий самий вплив здійснює підвищення температури плавлення та зниження густини порошку.

Тонкодисперсні порошки важко подавати до розпилювача. Крім того, вони мають малу інерційність. Швидкість подачі порошку (масову витрату) вибирають за умови несуттєвого зниження ентальпії джерела теплоти експериментальним методом за максимальним значенням коефіцієнта використання матеріалу K_m .

До параметрів, пов'язаних з розпилюваним матеріалом, також входить форма і морфологія частинок порошку.

Параметри, які характеризують умови напилювання. Найбільш значущими параметрами цієї групи є: дистанція L і кут напилювання α_p , температура виробу у процесі нанесення покриттів T_b , його форма і розміри, швидкість переміщення плями напилювання v_p та ін.

Зі збільшенням дистанції зменшуються температура і швидкість напилюваних частинок поблизу по-

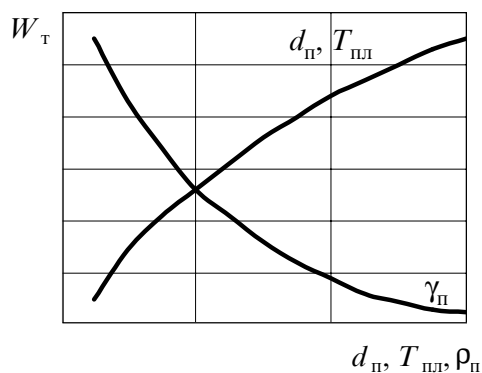


Рис. 1.4. Залежність потужності джерела теплоти W_t від діаметра частинок порошку d_p , температури його плавлення $T_{пл}$ і густини ρ_p при газотермічному напилюванні

верхні. Крім того, це приводить до збільшення можливості їх окиснення і насичення газами. Термін перебування напилюваних частинок у потоці сприяє закінченню екзотермічної металотермічної реакції. При цьому досягається максимальне значення ентальпії потоку напилюваних частинок. Зі збільшенням L зростає діаметр плями напилювання. Зростання L знижує ймовірність перегрівання напилюваних виробів.

Підвищення температури виробу приводить до збільшення температури у плямі напилювання і в контакті частинок, при цьому зростає також і термін їх активної взаємодії. У більшості випадків напилювання покриттів на відкритому повітрі перегрівання виробів недопустиме, оскільки це може спричинити відшаровування покриття. Звичайно температура нагрівання виробу не повинна перевищувати 200...300 °С.

Кут зустрічі потоку з поверхнею напилення $\alpha_{\text{п}}$ для газотермічного напилення вибирають у межах 45...90 °, кращі результати отримують при $\alpha_{\text{п}} = 90$ °.

Зі збільшенням швидкості переміщення плями напилювання $v_{\text{п}}$ утворюється більш рівномірне за товщиною покриття, зменшується ймовірність перегрівання виробу. Зазвичай $v_{\text{п}}$ вибирають у межах 0,1...0,5 м/с. Величина перекриття проходів $l_{\text{п}}$ становить близько $1/3 d_{\text{п}}$.

Суттєво впливає на ефективність напилювання у разі газотермічного напилення форма поверхні і особливо розміри напилюваних виробів. За невеликих розмірів значно зменшується $K_{\text{м}}$, спостерігається перегрівання та ін.

Параметри потоку для напилювання покриттів. Ця група параметрів залежить від попередньої і безпосередньо впливає на ефективність напилювання. До неї належать: температура, ентальпія і швидкість газового струменя по осі та в перерізах, кут розкриття потоку частинок (струменя); температура, ентальпія і швидкість потоку частинок, особливо поблизу поверхні напилювання, кут розкриття і густина потоку частинок.

Газовий струмінь може виконувати одну функцію, пов'язану тільки з розпиленням розплавленого матеріалу, або, частіше, дві. У другому випадку газовий струмінь виконує функцію нагрівання частинок. В обох випадках швидкість напилюваних частинок визначається швидкістю газового струменя. Під час нагрівання високотемпературним газовим струменем важливе значення мають температура і ентальпія частинок. Ефективність процесу зростає з підвищенням їх температури. Тому необхідно намагатися нагрівати частинки до температури плавлення і вище. При цьому їх швидкість має бути оптимальною і становити 100...300 м/с. Недостатня швидкість зумовлює невисокі властивості міцності покриттів і велику кількість пор. Високі швидкості призводять до розбризкування частинок під час удару. Для формування покриттів з нерозплавлених частинок у в'язкопластичному стані потрібні високі

швидкості – 800...1200 м/с. Завдяки цьому буде забезпечена висока ефективність процесу. Продуктивність значною мірою визначається густиною потоку напилюваних частинок. Зазвичай густину оцінюють за кількістю напилюваних частинок [част./($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)] або за їх масою [$\text{г}/\text{см}^2$]. Для газотермічних методів напилення інтегральна густина потоку становить 103...105 част./($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) або $10^{-2} \dots 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^2$.

Кут розкриття потоку частинок визначає фігуру і рівномірність їх напилення. Часто кут (конус) розкриття становить 12...20°.

1.7. Вибір типу, складу покриття і його товщини. Конструювання покриттів

Тип покриття вибирають за умови експлуатації напилюваного виробу та інших специфічних вимог. За функціональним призначенням їх поділяють на захисні, конструкційні, технологічні і декоративні. Найбільшу групу складають захисні покриття. Із цієї групи виокремлюють такі типи покриттів: зносо-, корозіє- і жаростійкі, теплозахисні, електроізоляційні та ін.

Під час вибору зносостійких покриттів необхідно враховувати характер взаємодії пар, які зазнають тертя. Найкращі для цього покриття з мінімальним коефіцієнтом тертя у парі. На знос добре працюють покриття, які містять тверді частинки і пластичну основу та мають високу міцність зчеплення (близько 250 МПа). Вимоги до пористості не однозначні. Покриття, які працюють в умовах змащування (поршневі кільця, гільзи циліндрів та ін.) можуть мати значну пористість, до 10...15 %. Покриття на інструменті, особливо різальному, доцільно напиляти з мінімальною пористістю.

Корозієстійкі і жаростійкі покриття вибирають з урахуванням мінімальної взаємодії з агресивним середовищем. Покриття повинні мати невисоку пористість, особливо відкритого типу. Для жаростійких покриттів часто ставлять підвищені вимоги до термоциклічної стійкості.

Теплозахисні покриття напилюють із матеріалів з низьким коефіцієнтом теплопровідності. У багатьох випадках до них ставлять високі вимоги до термоциклічної стійкості. Наявність розгалуженої пористості у теплозахисних покриттях підвищує їх ефективність.

Конструкційні покриття на виробі виконують роль конструктивного елемента. Типовим прикладом конструкційних покриттів може бути тонкоплівковий шар, який наноситься на багато виробів у мікро- і радіоелектроніці, наприклад, на інтегральні схеми, напівпровідникові елементи і т. ін. Вимоги до таких покриттів, особливо щодо складу, мікроструктури, напруженого стану, дуже високі. В електротехнічній промисловості часто використовують напилення для створення резисторів з широким діапазоном опору. У виробництві газотурбінних дви-

гунів на статорні поверхні компресорної турбіни напилюють конструкторські покриття у вигляді спрацьовуваних ущільнень. У разі високої адгезії і теплостійкості міцність таких покриттів повинна бути невисокою.

Як конструктивний елемент можуть виступати і цілі вироби, які отримують методами напилення. На практиці їх часто називають "кірковими" виробами.

Технологічні напилені покриття призначені для спрощення іншого основного технологічного процесу, наприклад зварювання або паяння. Суттєво спрощується процес паяння під час напилювання шару припою або матеріалу, який може добре паятися.

Відповідно до типу покриття та умов експлуатації вибирають його склад, товщину, метод і спосіб напилення та інші технологічні особливості.

Вибір складу покриття і його товщини. Для напилення покриттів різних типів використовують багато груп неорганічних матеріалів як в однокомпонентному варіанті, так і в суміші з іншими компонентами (композиційні). Під час вибору складу покриття необхідно поряд з експлуатаційними вимогами враховувати і їх сумісність з матеріалом напилюваного виробу.

Під сумісністю треба мати на увазі принципову можливість адгезійної взаємодії матеріалів покриття і напилюваного виробу. Крім того, у сумісних покриттях фізико-хімічні процеси на межі поділу під час експлуатації не призводять до порушення стабільності первинного стану композиції. Наприклад, виключається утворення гальванічних пар, крихких фаз і т. ін.

Склад матеріалів покриттів доцільно розбити на такі групи: метали, металеві сплави, неметалеві та металідні з'єднання і сплави на їх основі, оксиди, складні композиції, які складаються із різних груп матеріалів.

Для напилення різних типів покриттів можуть бути використані матеріали одної або декількох груп. Так, наприклад, для напилення зносостійких покриттів придатні матеріали всіх перелічених груп. У групі чистих металів часто для напилення зносостійких покриттів використовують молибден і хром, у групі металевих сплавів – прості та складні системи. Як прості напилюють сплави системи Fe – C; складні – Ni – Cr – B – Si – C та ін. Із матеріалів усіх груп формують корозіє- і жаростійкі покриття. Для теплозахисних покриттів найбільш доцільно використовувати оксидну або композиційну групу матеріалів з обов'язковим включенням оксидного компонента.

Роль композиційних матеріалів у певних типах покриттів особливо велика. Так, наприклад, до складу покриттів часто вводять твердий і

пластичний компоненти. Завдяки цьому підвищується пластичність напилюваного матеріалу і, відповідно, його експлуатаційні властивості.

Товщину покриттів вибирають залежно від типу, складу, призначення і методу напилення, яка у більшості випадків становить від 0,1 до 1,0 мм, інколи до 3 мм і більше.

Основні типи конструкцій покриттів показано на рис. 1.5.

Для цих типів покриттів важливе значення має товщина.

Вибір товщини здебільшого визначають умовами експлуатації напилюваного виробу. Під час нанесення відновлювальних покриттів напилюванням товщина покриття визначається величиною зносу. Теоретичні дослідження, практика напилювання і наступна експлуатація напилених виробів вказує на те, що зі збільшенням товщини покриття збільшується ймовірність його відшарування. На межі поділу формується напружений стан, який сприяє руйнуванню покриття. Міцність зчеплення σ_v зі збільшенням товщини покриття δ_n зменшується. Тому у всіх випадках, вибираючи товщину покриття, треба його мінімізувати (рекомендована товщина до 1 мм, середня – 300...500 мкм).

Вимоги, які ставлять до покриття, визначаються його призначенням. Інколи виникають суперечності, однак завжди потрібні достатня міцність зчеплення, рівномірність за товщиною, відсутність різного типу локальних відшарувань. Не допускаються тріщини, сколи, відшарування, розшарування та інші поверхневі дефекти. Поряд з цим контролюється пористість покриттів, а в деяких випадках і інші показники якості.

Спеціальні властивості покриттів (зносостійкість, корозійна стійкість тощо) повинні відповідати вимогам конструкторської документації.

Основні правила приймання. Вироби з напиленими покриттями пред'являються до здачі партіями. За партію приймають яку завгодно кількість одного типорозміру виробів, напилених за однією технологією і оформлених одним документом якості.

Вироби з покриттями піддають приймально-здавальним типовим випробуванням. Типові випробування проводять у разі відпрацювання

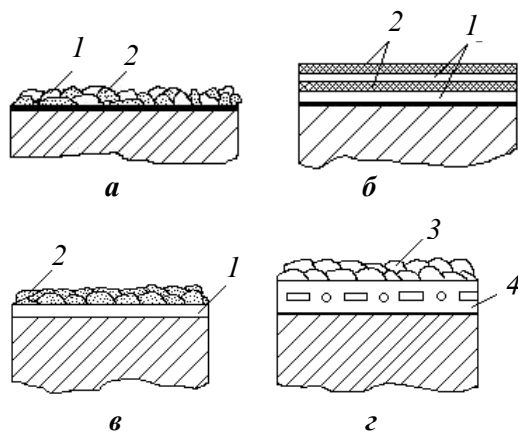


Рис. 1.5. Основні типи конструкцій:

а – покриття, напилене одночасно двома компонентами; *б* – багатошарове покриття; *в* – покриття з проміжним шаром (підшарком); *г* – покриття із закріпленою сіткою; 1 – метал; 2 – оксид; 3 – покриття; 4 – сітка

ня і зміни технології напилювання покриттів і під час перевірних випробувань. Для цього зазвичай використовують стандартні методи і зразки. Прийнятно-здавальні випробування передбачають 100%-й контроль стану поверхні напиленого покриття і його товщини.

1.8. Застосування підшарів

Для підвищення якості покриттів напилюють підшари. Потреба в цьому виникає у разі незадовільної сумісності матеріалів покриття з напилюваним виробом. Найчастіше несумісність виявляється у низькій міцності зчеплення; утворенні на межі поділу проміжних фаз, що знижують експлуатаційні властивості напилених виробів; великій різниці у температурних коефіцієнтах лінійного розширення (КТР) матеріалу покриття і виробу. Виходячи з цього, вибирають матеріал проміжного шару (підшару) і способи його створення.

В усіх випадках під час вибору матеріалу проміжного шару необхідно, щоб його КТР займав проміжне значення у системі виріб – покриття. Різниця між КТР підшару і зовнішнього шару, що забезпечує достатню довготривалість, становить $2,0...2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Завдяки цьому зменшується напружений стан на межі їх поділу. Правильно підібраний матеріал підшару значно підвищує термоциклічну стійкість напилених покриттів.

Іншим важливим показником підшару є ентальпія напилюваних частинок.

Зі збільшенням ентальпії ($Q_p = \Delta H; dH = dU + PdV$), як відомо, підвищується контактна температура і, відповідно, міцність зчеплення. На практиці напилюють підшар з Мо (ентальпія 105 Дж/моль), а також композиційними терморегулюючими порошками. Це можуть бути, наприклад, плаковані або конгломеровані частинки Ni і Al, температура яких під час напилювання досягає 3460 K і більше.

Товщина підшарів сягає 0,1...0,2 мм. У разі вакуумно-конденсаційного напилення також наносять проміжні шари. Наприклад, для нанесення нітриду титану на інструментальні сталі напилюють підшар із титану товщиною 0,1...0,3 мкм, а потім наносять нітрид титану до 16 мкм.

Під час вибору матеріалу підшару намагаються урахувати такі вимоги: зменшення різниці КТР між основою і покриттям; напилення підшару частинками з максимальною ентальпією; зниження рівня дифузійної взаємодії на межі поділу виріб – підшар – покриття для запобігання утворенню небажаних фаз. Але задовольнити всі ці вимоги не завжди вдається.

Для підвищення термоциклічної стійкості застосовують ще укладання тонкої сітки з відповідного матеріалу, а також напилення покриттів двома дозаторами. Вакуумні конденсаційні методи дозволяють легко

керувати складом покриття, тому цю технологію широко використовують для створення покриттів зі змінним складом по товщині.

1.9. Вибір методів і способів напилення покриттів

Правильність вибору методу і способу напилення визначає, в першу чергу, якість покриття і продуктивність. Вибір доцільно здійснювати: виходячи із вимог, які ставляться до якості покриття; з урахуванням властивостей матеріалу покриття; залежно від товщини покриття; з урахуванням реалізації максимальної продуктивності та інших особливостей.

Високу якість покриттів легко отримати із застосуванням вакуумних конденсаційних методів напилення, особливо таких, де потік напилюваних частинок (пари) стимульований плазмою. У разі використання газотермічних методів найбільш високу якість покриттів забезпечує детонаційно-газове напилення. Аналогічні результати досягаються плазмовими способами напилення, наприклад, із загальним захистом у низькому динамічному вакуумі.

Вакуумні конденсаційні методи напилення надають можливість отримати покриття майже будь-якого складу. Під час газотермічного напилення виникають складності нанесення нестабільних з'єднань. У процесі нагрівання спостерігається дисоціація цих з'єднань або їх сублімація. Так ведуть себе багато нітридів (TiN, ZrN, AlN та ін.), деякі оксиди металів та інші сполуки. Склад напилюваного матеріалу може суттєво змінюватися в результаті випаровування окремих елементів з високою пружністю пари. Газотермічне напилювання на повітрі завжди пов'язане з окисненням напилюваного матеріалу. При цьому склад покриття може суттєво відрізнитися від складу напилюваного матеріалу за найбільш легко окиснюваними елементами. Зберегти початковий склад напилюваного матеріалу можна за допомогою детонаційно-газових способів напилення та напилюванням у динамічному вакуумі.

Товщина покриття суттєво впливає на вибір методу напилення. Тонкі (плівкові) покриття досягаються методами вакуумного конденсаційного напилення. Мінімальна товщина їх може бути близько 10 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). За газотермічного напилення мінімальна товщина покриття становить близько $0,1 d_{\text{ч}}$, тобто 1...10 мкм.

Продуктивність праці у разі застосування газотермічних методів значно вища, ніж вакуумних конденсаційних.

Вибираючи метод і спосіб напилення, необхідно враховувати енергоємність процесу, коефіцієнт використання матеріалу та інші фактори. У вакуумних покриттів цей коефіцієнт становить 7 %, у газотермічних – 80 %.

1.10. Основні деталі та вузли обладнання, для яких ефективно застосування методів напилення покриттів

Велика різноманітність експлуатаційних факторів, що діють на деталі машин, потребують створення покриттів, які забезпечують працездатність виробів у більшості екстремальних умов.

Розвиток техніки, з одного боку, та успіхи у створенні матеріалів, з другого, зумовлюють прогрес щодо напилення покриттів.

Напиленням наносять покриття на різноманітні деталі машин в автомобільному, сільськогосподарському, верстатобудівному машинобудуванні, в авіаційній, суднобудівній, енергетичній, радіоелектронній, металургійній та інших галузях промисловості.

Основні деталі і вузли обладнання, для яких ефективно використання газотермічних і вакуумно-конденсаційних методів напилення покриттів, такі:

1. *Насосно-компресорне і турбінне обладнання*: посадкові місця роторів; лопатки і диски парових, газових турбін і компресорів; ущільнювальні поверхні на роторі і статорі; підшипники ковзання; посадкові місця підшипників і ущільнювальних поверхонь статора; робочі поверхні коліс і лопатей; штоки і плунжери; елементи торцевих ущільнень.

2. *Трубопровідна арматура*: ущільнювальні поверхні клинових, кульових і шиберних засувок; привідних елементів; поверхні гідро- і пневмоприводів; поверхні кріпильних елементів.

3. *Електродвигуни*: ротори; посадкові місця корпусних елементів.

4. *Місткісне обладнання*: реактори, колони, апарати, резервуари (захист від корозійного й ерозійного зносу внутрішніх і зовнішніх поверхонь).

5. *Вузли і деталі обладнання для виробництва полімерних матеріалів*: шнеки; фільтри; ножі екструдерів; підшипники ковзання в гумово-технічній промисловості; каландри; вальці; змішувачі.

6. *Енергетика*: насосно-компресорне устаткування (вали, ротори, плунжери, штоки, робочі колеса, лопаті, корпусні деталі, підшипники ковзання); запірна арматура (ущільнювальні поверхні кульових, шиберних, клинових засувок, елементи приводів запірної арматури, штоки парової арматури високого тиску та ін.); теплообмінне устаткування (поверхні теплообмінників, що зазнають корозії і золистої ерозії); деталі парових і газових турбін (посадкові місця шийок роторів, дисків, лопатки (захист від парокапельної і газоабразивної ерозії); диски, бабітові підшипники, лопатки газових турбін (захист і відновлення); димососи, ротори і лопатки; вали електродвигунів; чавунні корпусні елементи (посадкові місця); корпусне устаткування (захист від корозійного й ерозійного зношування).

7. *Інструментальне виробництво*: різальний інструмент; твердо-сплавні накладки до різального інструменту.

1.11. Основні організаційно-технологічні завдання проектування виробництва напилених покриттів

Описи технологій напилення розглядають принципи виконання широкого кола організаційно-технологічних завдань, які виникають під час технологічного проектування виробництва покриттів:

- 1) аналіз службового призначення покриттів;
- 2) забезпечення і контроль якості покриттів;
- 3) забезпечення надійності технологічного процесу;
- 4) забезпечення технологічності конструкцій виробів з покриттями;
- 5) характеристика і рекомендації щодо вибору методу напилення;
- 6) вибір і характеристика вихідних матеріалів, способів їх отримання і підготовки;
- 7) характеристика і рекомендації щодо вибору способів підготовки поверхонь під покриття;
- 8) основи досягання якості покриттів;
- 9) основи зниження собівартості покриттів;
- 10) технологія напилення покриттів на типові деталі;
- 11) принципи системного підходу до технологічного проектування виробництва напилених покриттів.

В основах проектування технологічних процесів напилення мають знайти відображення такі питання:

- 1) техніко-економічні принципи і завдання проектування;
- 2) послідовність та основні етапи проектування;
- 3) вибір способу попередньої обробки заготовок;
- 4) установа маршруту обробки поверхонь з покриттями;
- 5) погодження маршруту обробки заготовки з технологією напилення;
- 6) проектування технологічного контролю напилення;
- 7) проектування операцій підготовки поверхонь напилення і їх обробки;
- 8) встановлення технологічних режимів обробки і норм часу;
- 9) оформлення технологічної документації;
- 10) техніко-економічна оцінка та порівняння варіантів технологічних процесів напилення;
- 11) уніфікація, типізація, організація групового виробництва напилених покриттів;
- 12) автоматизація проектування технологічних процесів напилення.

Теоретичні основи технології напилення мають розвиватися у комплексі та в тісному взаємозв'язку із суміжними галузями технології машинобудування (технологією отримання заготовок, термічною оброб-

кою, складанням), оскільки технологію напилення покриттів не можна застосовувати ізольовано, без урахування проявів технологічної спадковості на всіх етапах виготовлення виробу з покриттям та його експлуатації.

2. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПОКРИТТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ПОДАЧІ В ЗОНУ НАПИЛЕННЯ

Напилення покриттів газотермічними методами використовують з метою відновлення та зміцнення деталей машин та механізмів, надання їм зносо-, корозійно- та жаростійкості, спеціальних властивостей. Різноманіття призначення покриттів потребує використання багатьох матеріалів. При цьому вид матеріалу визначає метод нанесення з нього покриттів, який вибирають залежно від призначення покриття, властивостей матеріалу стосовно його температури плавлення та інших теплофізичних характеристик, поведінки за високої температури і т. ін.

Важливе значення для напилення газотермічних покриттів має метод подачі матеріалу в зону напилювання, який багато в чому визначає властивості покриттів та конструктивні особливості використовуваного устаткування. Тепер застосовують переважно чотири методи подачі матеріалу в зону напилювання. Це **порошкова, дротова, стрижнева та подача за допомогою порошкових дротів і гнучких порошкових шнурів**. Усі ці методи подачі матеріалу в зону напилювання об'єднує те, що первинним матеріалом у переважній більшості є порошки металів, сплавів, оксидів і тугоплавких сполук, які можна безпосередньо використовувати для напилювання, або виготовляти з них стрижні, дроти, порошкові дроти та гнучкі порошкові шнури.

Нижче зупинимось на характеристиці цих методів та матеріалів з точки зору вимог до них, галузей використання та методів отримання.

2.1. Порошки для газотермічного напилення покриттів

2.1.1. Вимоги до порошків

Порошкова подача матеріалу в зону напилення є найбільш поширеною в практиці нанесення покриттів газотермічними методами. Якість покриттів, нанесених з використанням порошку, багато в чому визначається рівномірністю їх подачі в зону напилювання та умовами нагрівання і плавлення. Останнє зумовлюється конструктивними особливостями пристроїв для подачі порошку, а також властивостями порошків. До первинних порошків ставлять ряд вимог. Це, перш за все, вимоги до текучості порошків, яка має бути досить високою. Основним фактором, що визначає текучість порошку, є сила тертя між частинками порошку під час їх взаємного переміщення, яка залежить від розміру частинок та їх форми. Певним чином також впливає густина матеріалу порошку, особливо під час гравітаційної його подачі в зону напилювання. Важливе значення також має стан поверхні частинок щодо її окиснення та наявності адсорбованої вологи.

Текучість знижується зі зменшенням розміру частинок, підвищенням шорсткості їх поверхні та за наявності на ній вологи. Окиснення поверхні частинок порошків сприяє підвищенню текучості, оскільки зменшується коефіцієнт тертя між тертьовими поверхнями внаслідок зниження їх шорсткості й утворення пар тертя $\text{MeO} - \text{MeO}$ чи $\text{Me} - \text{MeO}$.

На коефіцієнт внутрішнього тертя порошків значно впливає їх форма. Вона може бути сферичною, краплеподібною, неправильною, осколковою, дендритною, тарілчастою, лускоподібною і зумовлюється методами отримання порошку. Наприклад, сферичну і краплеподібну форму мають порошки, отримані розпиленням розплавів газами, грануляцією у воду, деякими газофазними методами. Неправильна, губчаста форма характерна для порошків, отриманих відновленням; вони являють собою конгломерат дрібних частинок. Форма у вигляді осколка, що часто притаманна крихким матеріалам, зумовлена механічним подрібненням. Дендритну форму мають порошки, отримані за певних режимів електролізу водних розчинів солей металів. Для цієї форми частинок характерний високий коефіцієнт внутрішнього тертя, спричинений розвинутою поверхнею. Тарілчасту форму зазвичай отримують застосуванням методів, які базуються на самоподрібненні, наприклад на вихровому розмолі. Лускоподібну, пласку форму мають частинки

порошків, отриманих методами, що ґрунтуються на механізмі стирання. Ця форма частинок найбільш характерна для пластичних матеріалів. Форму деяких порошків показано на рис. 2.1.

Поряд з наведеними характеристиками форм частинок порошки атестують також за їх нерівновісністю – співвідношенням розмірів частинок у двох перпендикулярних напрямках. Значення нерівновісності може змінюватись від 1,0 до 1,2 для сферичних порошків, до 5,0 і більше – для крапле- та лускоподібних.

Форму частинок порошків визначають за допо-

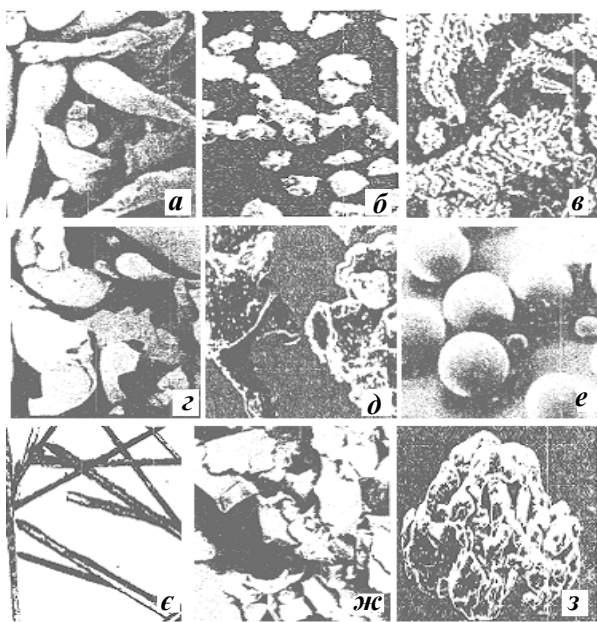


Рис. 2.1. Форма частинок:

а – голчаста; *б* – кутаста; *в* – дендритна; *г* – асиметрична; *д* – вузлувата; *е* – сферична; *є* – волокниста; *ж* – пластинчаста; *з* – конгломератна

могою оптичних чи електронних мікроскопів на спеціально приготованих препаратах із суміші порошків і дисперсійних середовищ (гліцерину, скипидару).

Текучість, під якою розуміють час спливу певної наважки порошку (50 г) з вирви через калібрований отвір діаметром 2,5 мм, визначають відповідно до ГОСТ 20899–75.

Експресхарактеристикою текучості може бути *кут природного укусу*, під яким розуміють кут між горизонтальною поверхнею і твірною конуса, утвореного з порошку під час його насипання на поверхню. Кут природного укусу може служити непрямою характеристикою текучості порошку і залежить від тих самих властивостей порошків, що й текучість. Так, зменшення кута природного укусу відповідає збільшенню текучості і навпаки.

Найбільш придатні для напилювання покриттів за допомогою порошкової подачі – це порошки сферичної форми або близької до неї, які, за однакових інших умов, мають найбільшу текучість. Але найбільш визначальною характеристикою, яка впливає на текучість, є *розмір частинок порошків та їх гранулометричний склад*. За розміром частинок порошки можна поділити за найпоширенішою класифікацією на такі:

ультратонкі (розмір частинок менший за 0,5 мкм);

дуже тонкі (розмір частинок 0,5...10,0 мкм);

тонкі (10...40 мкм);

порошки середнього розміру (40...150 мкм);

крупні порошки (150...300 мкм).

У практиці напилювання покриттів за порошкової подачі вихідного матеріалу найчастіше використовують порошки з розміром частинок 10...150 мкм. У кожному випадку оптимальний розмір частинок залежить від методу напилювання, умов нанесення покриття, теплофізичних властивостей матеріалів та енергоносія.

Мінімально допустимий розмір частинок здебільшого визначають за текучістю порошків та умовами нанесення покриттів. Слід також урахувати взаємодію газопорошкового струменя з виробом, на який напилюють покриття. Річ у тім, що дрібні частинки можуть захоплюватися потоком газу, що обтікає виріб або відбивається від нього, і не попадати на нього. Проведений В.В. Кудіновим аналіз траєкторії руху частинок у газопорошковому струмені дозволив отримати рівняння, за допомогою якого можна оцінити їх мінімально допустимий розмір:

$$d_{\min} = 3\sqrt{2\mu l \rho^{-1} v^{-1} St_{\text{кр}}},$$

де μ – коефіцієнт динамічної в'язкості плазми; l – довжина траєкторії частинки; ρ , v – густина і швидкість частинки; $St_{кр}$ – критичне число Стокса.

Згідно з цим рівнянням мінімальний розмір частинок може змінюватись у межах 1...5 мкм.

Важливою характеристикою порошків є також *максимально допустимий розмір* їх частинок d_{max} , оскільки збільшення діаметра частинок порошків приводить до збільшення часу переведення частинок у розплавлений стан, що знижує ймовірність створення покриттів з високою щільністю та заданими властивостями. Максимально допустимий діаметр частинок порошків, наприклад для випадку плазмового наплення покриттів, можна оцінити за формулою

$$d_{max} = \sqrt{\frac{4a\tau_n}{0,3}},$$

де a – коефіцієнт температуропровідності, $K \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$; τ_n – час перебування частинки в зоні нагрівання, с.

Мінімальний час перебування частинки порошку в зоні нагрівання до повного її розплавлення можна оцінити з нерівності

$$\tau_n \geq \tau'_n + \tau''_n,$$

де τ'_n – час нагрівання частинки до температури плавлення матеріалу $T_{пл}$, з якого вона виготовлена; τ''_n – час плавлення частинки.

Ці величини можна визначити за виразами

$$\tau'_n = \frac{c \rho V_q}{\alpha F_q} \ln \sqrt{\frac{T_r - T_0}{T_r - T_{пл}}};$$

$$\tau''_n = \frac{\rho V_q L_m}{\alpha F_q (T_r - T_{пл})},$$

де c , ρ , α – теплоємність, густина і коефіцієнт теплопередачі матеріалу частинки; V_q , F_q – об'єм і площа поверхні частинки; T_r – температура енергоносія (плазмового або газополуменевого струменя); T_0 – початкова температура матеріалу; L_m – теплота плавлення матеріалу частинки порошка.

Більш точно можна оцінити максимально допустимий діаметр частинок порошків за допомогою формули, отриманої внаслідок розв'язання системи рівнянь нагрівання та руху частинки за умови її сферичності:

$$d_{\max} = R_0^{1,25} l_q^{0,6} \frac{P_T}{3V_\Gamma^{1,5} \sqrt{\rho_q} H_{\text{пл.м}}}, \quad (2.1)$$

де R_0 – радіус сопла плазмотрона; l_q – довжина шляху частинки в зоні постійної температури плазмового струменя; P_T – теплова потужність плазмового струменя; V_Γ – витрата газового енергоносія (наприклад, плазмотвірного газу); $H_{\text{пл.м}}$ – теплоємність матеріалу частинки порошку за температури плавлення; ρ_q – густина матеріалу частинки порошку.

Аналіз формули (2.1) показує, що вона враховує конструктивні особливості плазмотвірного пристрою (пальника), режими роботи пальника та теплофізичні властивості матеріалу частинок, що підвищує ймовірність отримуваних результатів під час визначення максимально допустимого діаметра частинок порошку або умов його напилювання.

Визначити оптимальні умови напилювання покриттів з того чи іншого матеріалу залежно від його теплофізичних властивостей і розміру частинок порошку можна за допомогою виразу, запропонованого Ю.С. Брисовим:

$$\frac{T_\Gamma \lambda_q^2 l_q^{\min}}{[1 + f(\text{Re})](1 + x_d)(1 + x_i)G_\Gamma \mu_\Gamma} \geq \frac{C_e^2 T_{\text{пл}}^2 d_q^2 \rho_q K_{\text{п}}}{4\text{Nu}}, \quad (2.2)$$

де T_Γ , λ , G_Γ , μ_Γ , x_d , x_i – температура, теплопровідність, витрата, динамічна в'язкість, ступені дисоціації та іонізації плазмотвірного газу відповідно; C_e^2 – еквівалентна теплоємність розплаву матеріалу порошку; $T_{\text{пл}}^2$ – температура плавлення; ρ_q – густина матеріалу порошку; d_q – діаметр частинок порошку; $K_{\text{п}}$ – коефіцієнт пропорційності, який залежить від геометрії пальника; Re , Nu – критерії Рейнольдса та Нуссельта.

Рівняння (2.2) дозволяє визначити найменшу довжину лету одиночної частинки порошку $l_q^{\min}$ у високотемпературному газовому струмені, за час проходження якої вона розплавляється, і тим самим визначити оптимальну дистанцію напилення.

Ліва частина рівняння (2.2) є енергетичною характеристикою пальника (плазмотрона) і визначає здатність високотемпературного струменя нагрівати частинки порошку, які знаходяться в ньому.

Права частина рівняння, до якої входять теплофізичні характеристики напилюваного матеріалу, характеризує його щодо труднощі плавлення і називається *параметром важкості плавлення D*. Він визначає співвідношення кількості теплоти, необхідної для розплавлення одиниці об'єму матеріалу, і часу перебування частинки порошку в зоні нагрівання. На час перебування частинки в зоні нагрівання, за інших

рівних умов, значною мірою впливає густина матеріалу, яка визначає інерційність частинки порошку під час її взаємодії з газовим потоком. Зі збільшенням густини матеріалу час перебування частинки в зоні нагрівання збільшується і тим самим збільшується ймовірність її плавлення. Для багатьох матеріалів цей фактор є визначальним. Цей параметр без побічних теплових ефектів для "тонких" тіл можна визначити за спрощеною формулою

$$D = C_e^2 \rho_{\text{ч}} T_{\text{пл}}^2 = i_{\text{пе}}^2 \rho_{\text{ч}}.$$

де $i_{\text{пе}}$ – питома ентальпія розплаву за температури плавлення частинки.

Зазвичай чим менше значення параметра тяжкості плавлення, тим більша ймовірність досягнення частинкою розплавленого стану. Значення параметра D для деяких найбільш використовуваних для напильовання покриттів металів, сплавів та сполук наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Теплові характеристики та густина деяких матеріалів для напильовання покриттів плазмовим методом

Матеріал	Параметр важкості плавлення $D \cdot 10^{-10}, \frac{\text{кДж}^2}{\text{кг} \cdot \text{м}^3}$	Коефіцієнт акумуляції тепла b , $\text{Вт} \cdot \text{К} / (\text{м}^2 \cdot \text{с}^{0,5})$	Температура плавлення $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Густина $\rho \cdot 10^{-3}$, $\text{кг} / \text{м}^3$
Метали				
Sn	0,052	–		7,29
Zn	0,156	–	420	7,13
Al	0,664	236	660	2,70
Ag	0,265	251	961	10,49
Mg	0,480	–	651	1,74
Cu	0,644	380	1083	8,96
Co	1,420	132	1493	8,90
Fe	2,081	108	1539	7,87
Ni	1,551	190	1453	8,90
Si	2,846	69	1423	2,33
Pt	0,435	–	1769	21,37
Ti	1,310	–	1665	4,50
Zr	0,625	–	1862	6,53
Nb	1,190	132	2500	8,57
Ta	0,896	–	2996	16,50
Cr	2,132	138	3100	7,19
Mo	1,554	190	2620	10,20
W	1,270	183	3410	19,23

Продовж. табл. 2.1

Матеріал	Параметр важкості плавлення $D \cdot 10^{-10}$, $\frac{\text{кДж}^2}{\text{кг} \cdot \text{м}^3}$	Коефіцієнт акумуляції тепла b , $\text{Вт} \cdot \text{К}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{0,5})$	Температура плавлення $T_{\text{пл}}$, °C	Густина $\rho \cdot 10^{-3}$, $\text{кг}/\text{м}^3$
Сплави				
Бронзи	0,550	149	—	8,20...8,40
X18H9	1,657	109	—	7, 90
X20H80	1,467	94	—	8,56
Ni-Cr-B-Si	1,000	—	980...1180	7,90...8,60
Тугоплавкі сполуки				
TiC	9,960	140	3260	4,92
TaC	6,370	133	3880	14,40
Cr ₃ C ₂	2,28	106	1895	6,74
WC	2,100	105	2870	15,77
TiN	8,700	183	2950	5,21
ZrN	6,460	99	2980	7,28
TiB ₂	10,750	137	2980	4,52
ZrB ₂	11,450	200	3040	6,09
HfB ₂	2,820	—	3250	11,20
CrB ₂	2,960	172	2200	5,60
Оксиди				
Al ₂ O ₃	6,880	56	2050	3,5
BeO	29,600	106	2550	3,01
MgO	14,750	53	2800	3,58
NiO	4,450	48	1990	7,45
TiO ₂	3,850	36	1855	3,85
ZrO ₂	4,160	31	2680	5,73
Ta ₂ O ₅	0,920	—	1470	8,735
Cr ₂ O ₃	4,570	37	1990	5,21
SiO ₂	1,440	6	1500	2,65
La ₂ O ₃	1,180	—	2320	6,51
Y ₂ O ₃	2,450	22	2410	5,046

Якщо процес напилювання матеріалу супроводжується побічними явищами (випаровування зі значним поглинанням теплоти, дисоціація з наступним інконгруентним випаровуванням компонентів, тривалість процесу плавлення, взаємодія матеріалу з навколишнім газовим середовищем з утворенням оксидів та нітридів і т. ін.), параметр D не є визначальним і, незважаючи на досягнення матеріалом розплавленого стану, якісні покриття отримати неможливо.

За оптимізації умов напилення покриттів можна також використовувати такий показник властивостей матеріалу, як коефіцієнт акумуляції тепла. Згідно з Л.М. Демиденком його можна визначити за формулою

$$b = \sqrt{c\rho\lambda},$$

де c, ρ, λ – теплоємність, густина та теплопровідність матеріалу частинки порошку відповідно.

Установлено, що утворення якісних покриттів імовірно за великих значень параметра b . Якщо цей параметр малий, для отримання якісного покриття необхідно збільшувати енергетичні параметри процесу напилювання покриттів (ліву частину рівняння (2.2)) відносно значень, потрібних для розплавлення частинки порошку.

2.1.2. Порошки металів

Властивості та галузі застосування. Для напилення покриттів застосовують порошки алюмінію, міді, нікелю, цинку, молібдену, хрому, вольфраму, силіцію, танталу, кобальту, титану, берилію, кобальту та ін.

Для створення *корозійностійких покриттів* можна використовувати алюміній, цинк, нікель, титан, тантал, молібден, вольфрам та інші метали.

Так, *алюміній* можна використовувати для напилення корозійностійких покриттів на конструкції із заліза та його сплавів, які працюють у природних умовах, умовах підвищеної вологості та в середовищі сірчистих газів за кімнатної та підвищених температур.

Цинк можна використовувати для напилення покриттів для захисту від корозії конструкцій зі сплавів на основі заліза, які працюють в умовах підвищеної вологості або в середовищі прісної та морської води. Це конструкції морських та річкових споруд, кораблів, трубопроводів та резервуарів для зберігання води.

Нікель використовують для напилення покриттів на елементи конструкцій, які працюють у природних та умовах підвищеної вологості, а також у контакті з агресивними середовищами відповідно до його властивостей.

Титан є ефективним матеріалом для нанесення покриттів газотермічними методами, перш за все, на деталі конструкцій хімічного обладнання, посудин для зберігання розчинів соляної кислоти. Він також перспективний для напилювання покриттів на деталі обладнання харчової промисловості та інших галузей.

Тантал можна використовувати для напилення корозійностійких покриттів на деталі ракетних двигунів, які працюють за високих температур, оснастки хімічних реакторів, клапани запірної арматури.

Молібден та вольфрам можна використовувати в ливарному та металургійному виробництві для захисту оснастки (металопроводів, ви-

ложок, фурм та ін.) від дії розплавів металів та сплавів, а саме *вольфрам* – від дії розплавів цинку та міді, а *молібден* – від дії розплавів міді, чавуну та сталі.

Зносостійкі покриття можна створювати напилюванням покриттів з *молібдену*, *хрому* та *нікелю*. Тут найбільш поширені зносостійкі покриття з *молібдену*. Їх наносять на поверхні деталей машин та механізмів, які працюють в умовах тертя. Це можуть бути напрямні станин верстатів, вилки коробок передач, поверхні ковзання гідравлічних механізмів, поверхні фланцевих з'єднань, вали роторів турбін, які виготовлені з титану, тощо. З *молібдену* можна наносити зносостійкі та антифрикційні покриття, які працюють за високих температур. Це покриття на поршневих кільцях двигунів внутрішнього згорання, отвори в газових двигунах.

Хром може слугувати як зносостійке покриття на поверхнях поршневих кілець двигунів автомобілей, стрічкопротяжних механізмів.

Нікель можна напилювати на поверхні тертя деталей, виготовлених з алюмінію та його сплавів, з метою їх захисту від спрацювання.

Жаростійкі покриття можна напилювати з *вольфраму*, *танталу*, *алюмінію* та *силіцію*.

Вольфрам наносять на поверхні деталей ракетних сопел та газотурбінних двигунів, а також деталі теплообмінників.

З *танталу* також можна створювати жаростійкі покриття на деталях ракетних двигунів, а також шпинделів клапанів двигунів внутрішнього згорання.

З *алюмінію* можна створювати жаростійкі покриття на деталях, які працюють за температур нижчих за 600 °С, зокрема в системах спалювання кам'яного вугілля. При цьому робоча температура підвищується зі збільшенням товщини покриття.

Силіцій наносять на поверхню графіту для запобігання його газифікації за високих температур у контакті з кисневмісним середовищем. Силіцій взаємодіє з графітом з утворенням карбіду силіцію, який стійкий і не окиснюється за температур до 1600 °С.

Для відновлення деталей машин та механізмів або виправлення дефектів литва деталей з алюмінію, міді, нікелю можна використовувати *алюміній*, *мідь* та *нікель* відповідно.

Електропровідні та екрануючі покриття можна створювати напилюванням алюмінію, міді, нікелю, цинку, танталу, кобальту. Так, *тантал* можна використовувати для напилювання струмопровідних шляхів електронних пристроїв, *кобальт* – струмопровідних прошарків на поверхні діелектриків та магнітних екранів, *мідь*, *нікель*, *алюміній* – струмопровідних шляхів товстоплівкових електронних мікросхем, ліній заземлення, екранування приладів від дії радіохвиль.

Порошки *нікелю* та *молібдену* можна використовувати для напилювання *підшарів*, які збільшують міцність зчеплення основного покриття з основою.

Напилюванням металів, особливо тугоплавких (W, Mo, Ta), можна виготовляти *тонкостінні деталі* складної форми. Для цього на поверхню форми, виготовленої відповідно до форми деталі, наносять покриття з металу. Потім форму видаляють або виплавляють.

Методи отримання порошків металів. Для отримання порошків металів можна використовувати практично всі методи, які застосовуються в практиці порошкової металургії. Це механічні, фізико-хімічні, газофазні та методи диспергування розплавів.

Механічні методи отримання порошків – це такі методи, у процесі яких під впливом зовнішніх сил матеріал подрібнюється. При цьому склад кінцевого продукту майже не відрізняється від початкового.

Механічні методи можна застосовувати як самостійну операцію для отримання порошків, так і в сукупності з іншими методами, передусім фізико-хімічними. У першому випадку їх доцільно застосовувати при використанні як початкової сировини відходів виробництва.

Процес механічного подрібнення – це руйнування твердих тіл під дією механічних навантажень. Види подрібнення залежно від початкового і кінцевого розмірів кусків подрібнюваного матеріалу наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2. Класифікація методів подрібнення

Вид подрібнення	Розмір частинок до руйнування, мм	Розмір частинок після руйнування, мм
Дроблення	20,0	1,0000...5,0000
Подрібнення: грубе	1,0...5,0	0,1000...0,4000
середнє	0,1...0,4	0,0500...0,0150
тонке	0,1...0,4	0,0010...0,0050
колоїдне	0,1	0,0001

Ступінь подрібнення може змінюватися від 3...6 до 100 і більше залежно від виду застосованого обладнання і реалізації того чи іншого способу подрібнення. Останній, у свою чергу, залежить від виду подрібнюваного матеріалу.

Подрібнення характеризують ступенем подрібнення:

$$i = \frac{d_{\text{поч}}}{d_{\text{кін}}},$$

де $d_{\text{поч}}$, $d_{\text{кін}}$ – початковий і кінцевий розмір частинок відповідно.

За П. М. Сіденком матеріали можна подрібнити вільним чи стисненим ударами, роздавлюванням, розколюванням, різанням, стиранням, розламуванням і різними комбінаціями цих способів.

Під час роздавлювання тіло під дією навантаження деформується по всьому об'єму до того моменту, поки внутрішня напруга не перевищить межу міцності стиснення, після чого воно руйнується на окремі частини неправильної форми і різних розмірів.

У процесі розколювання матеріал подрібнюється під дією розмольних тіл у місцях концентрації найбільших напруг. Утворені при цьому частинки більш однорідні за розмірами і формою.

Під час розламування тіло руйнується під впливом гнучких напружень. У цьому випадку механізм подрібнення подібний до механізму розколу.

Процес різання найбільш керований щодо отримання продукту із заданим розміром частинок.

Під час стирання матеріал диспергується під впливом стискальних, розтяжних і зрізувальних зусиль. Такий спосіб подрібнення дозволяє отримати дрібний порошок матеріалів різних класів.

У випадку подрібнення матеріалів ударом процес диспергування відбувається під дією динамічних навантажень, які, як правило, зумовлюють ефекти розколу й роздавлювання.

Руйнування тіла вільним ударом відбувається у результаті зіткнення його з робочим органом подрібнювача чи іншими тілами в польоті. Ефект такого руйнування визначається швидкістю їх зіткнення. У випадку стисненого удару подрібнення матеріалу відбувається унаслідок руйнування між двома робочими органами подрібнення. Ефект такого подрібнення залежить від кінетичної енергії тіла, що ударяється.

Для отримання порошоків для напилювання найбільшого поширення набули методи подрібнення, в основі яких лежать способи, що забезпечують розколювання, стиснення та удар, а також їх поєднання. Останнє, а також тип використовуваного обладнання мають забезпечувати отримання ізомірних порошоків з коефіцієнтом форми, близьким до одиниці. Для отримання таких порошоків доцільно використовувати розмелювання в *кульових, атриторних, вібраційних, вихрових* та інших млинах. Але при цьому слід брати до уваги, що умови та режими розмелювання в цих млинах мають забезпечувати отримання порошоків із зазначеними вище властивостями.

Так, для отримання порошоків розмелюванням в *кульових млинах* потрібно використовувати режим вільного падіння та використовувати млини із сегментною сітчастою вставкою для запобігання здрибненню матеріалу до розміру частинок меншого за потрібний. При цьому, використовуючи сита з різним розміром сітки, можна регулювати розмір частинок отриманого порошку.

У разі застосування *атриторних млинів*, які в практиці порошкової металургії зазвичай використовують для швидкого тонкого подрібнення матеріалів, для отримання порошоків для напилювання покриттів необхідно забезпечувати велику швидкість подачі рідини, сприяючи цим отриманню ізомірних порошоків, розмір яких більший за 20 мкм.

У разі використання *вібраційних млинів* необхідно застосовувати такі, що працюють в неперервному режимі у замкнутому циклі з класифікатором. Розмелений матеріал безперервно відбирається із зони подрібнення і розділяється на фракції з виділенням потрібної. Фракції порошку з більшим розміром частинок повертаються на додаткове розмелювання.

Вихрові млини використовують для отримання порошоків з пластичних, в'язких матеріалів, які часто є відходами інших виробництв.

Є дві типові конструкції вихрових млинів. Перша складається з робочої камери, у якій на незалежних валах обертаються в протилежних напрямках два пропелери з однаковою кількістю обертів (3000 об./хв).

Пропелери створюють вихрові потоки повітря, у яких матеріал розмелюється за допомогою внаслідок вільного ударяння однієї частинки об іншу. У камеру насосом подається повітря, струмені якого виносять з неї частинки продукту розмелювання. Регулюючи швидкість газового струменя, можна отримувати порошки з потрібним розміром частинок. Під час розмелювання матеріал нагрівається і може окиснюватися. Для запобігання окисненню матеріал розмелюють у газовому середовищі із суміші повітря та інертних газів.

Продукти розмелювання виносяться з камери газовим струменем і осідають у відстійнику (циклоні).

Як первинну сировину використовують обрізки дроту діаметром 1,00...1,25 мм завдовжки 3...4 мм, що є одним з недоліків таких млинів.

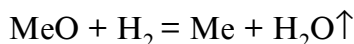
Вимоги до первинних матеріалів знижуються у разі використання вихрових млинів другої конструкції, у яких замість пропелерів передбачено один центральний вал із закріпленими на ньому білами. Така конструкція дає змогу використовувати як первинний матеріал відходи металообробної промисловості (стружку) та обрізки дроту, що актуально для отримання порошоків для напилювання зі сплавів.

Вихрові млини можна застосовувати для отримання порошоків з використанням відходів виробництва тарілчастої та близької до круглої форми частинок.

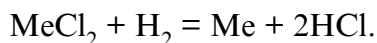
Фізико-хімічні методи отримання порошоків ґрунтуються на реакціях відновлення оксидів та солей металів, електролізі водних розчинів та розплавів солей металів (електрохімічні методи), реакцій дисоціації та випаровування і конденсації.

До методів, які доцільно використовувати для отримання порошків металів з метою їх використання для нанесення покриттів газотермічними методами, слід віднести такі.

Відновлення воднем. Як первинну сировину використовують виготовлені спеціально оксиди металів: рудну сировину, відходи виробництва (окаліну), а також інші хімічні сполуки, найчастіше хлориди і фториди. Водень як відновник використовують для відновлення оксидів металів, які мають невелику спорідненість з киснем ($\Delta Z_T^0 = 280$ кДж на 1 моль O_2), зокрема мідь, нікель, кобальт, залізо, молібден, вольфрам, реній. У цьому випадку реакції відновлення перебігають за схемою



або з використанням хлоридів:



Для відновлення найчастіше використовують муфельні (трубчасті, багатотрубчасті) прохідні печі. Отриманий продукт, переважно у вигляді губки, подрібнюють одним з розглянутих механічних методів, просіюють для виділення частинок потрібного розміру.

Але в деяких випадках продуктом відновлення є порошок, і розмір його частинок визначається розміром частинок первинного оксиду, який зазвичай малий і не забезпечує отримання порошку металу з необхідним розміром частинок. Теоретично у процесі відновлення за оптимальних умов з однієї частинки первинного оксиду утворюється одна частинка порошку металу. При цьому розмір частинки металу завжди менший від розміру частинки оксиду. Однак на практиці не існує однозначної залежності між цими розмірами. Особливо це характерно для відновлення металів, оксиди яких мають за високих температур підвищену пружність пари. У цих випадках застосування високих температур сприяє отриманню більших частинок металу, ніж це визначають початкові розміри частинок оксидів. Процес укрупнення порошків здебільшого зумовлений перенесенням через газову фазу і топохімічними перетвореннями в твердій фазі. Класичний приклад щодо цього – процес отримання порошків вольфраму відновленням його оксиду WO_3 воднем. Відновлення оксиду вольфраму відбувається через стадії утворення оксидів $WO_3-WO_{2,3}-WO_{2,72}-WO_2-W$. Для отримання оптимальних розмірів частинок порошків вольфраму, що обумовлені розміром первинних оксидів, процес проводять на стадії відновлення від WO_3 до WO_2 за температури $650...700$ °С, а на стадії відновлення від WO_2 до W – за температури $850...900$ °С.

На першій стадії процесу за вищої температури, а також підвищеної вологості водню створюються умови для отримання порошку воль-

фраму великого розміру. Це зумовлено тим, що вищі оксиди вольфраму WO_3 , $\text{WO}_{2,3}$ і $\text{WO}_{2,72}$ вже за температури $600\ldots 800\text{ }^\circ\text{C}$ сублімують і утворюють з парою води сполуки $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_{2,9} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, які мають високу пружність пари. Випаровуючись, ці оксиди відновлюються на каталітично більш активних частинках знов утвореного оксиду WO_2 , збільшуючи їх, що зумовлює отримання крупних частинок порошку вольфраму. За вищих температур можливе також випаровування оксиду WO_2 у вигляді сполуки $\text{WO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з подальшим відновленням на частинках порошку вольфраму, що також збільшує їх розмір. Це явище використовують на практиці для отримання крупнозернистого порошку вольфраму. Для цього процес варто проводити за високої температури та швидкого її підвищення по довжині печі, підвищеної вологості водню і малої швидкості його подачі в робочий простір печі. Крім того, потрібно забезпечити товстий прошарок WO_3 у піддонах. Реально для отримання крупнозернистих порошоків процес проводять на першій стадії за температури $800\ldots 900\text{ }^\circ\text{C}$ і на другій – за $1200\text{ }^\circ\text{C}$ чи на одній стадії за температури $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Висока температура відновлення сприяє сублімації вищих оксидів WO_3 , $\text{WO}_{2,9}$, а підвищена вологість газового середовища відновлення, що зумовлена малою подачею водню чи високим прошарком оксиду, – утворенню сполук $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і $\text{WO}_{2,9} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Неодмінною умовою також є одночасне існування в робочому просторі вищих і нижчих оксидів WO_3 , $\text{WO}_{2,9}$, WO_2 . Останнє досягається товстим прошарком засипання первинного оксиду і швидким підвищенням температури по довжині печі (швидким просуванням піддонів у високотемпературну зону печі) чи відновленням на одній стадії за температури $1200\text{ }^\circ\text{C}$. У цих умовах верхні прошарки засипки відновлюються до WO_2 чи W раніше, ніж нижні, відновлення яких утруднюється через надходження водню до нижніх прошарків засипки і вилучення з них пари води дифузіїю по порових каналах.

Отримання крупних порошоків в процесі перенесення через газову фазу можливе тільки в тих випадках, коли можливе сумісне існування вищих і нижчих оксидів, тобто, якщо вони не утворюватимуть проміжних сплавів, розчинів і т. ін. Наприклад, отримання крупнозернистих порошоків молібдену за дії механізму перенесення через газову фазу неможливе, не зважаючи на високу пружність парів оксиду молібдену MoO_3 . Таку пружність зумовлено тим, що оксид молібдену MoO_3 утворює з проміжним оксидом Mo_4O_{11} евтектику з температурою плавлення близько $550\text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, не виконується одна з умов отримання великих частинок – сумісне існування нижчого і вищого оксидів за високої температури (температура отримання порошку молібдену $900\ldots 950\text{ }^\circ\text{C}$). Тому на першій стадії нагрівання відновлюють повільно до температури $500\text{ }^\circ\text{C}$, забезпечуючи цим повне відновлення MoO_3 до

MoO₂. Потім температуру підвищують до 900...950 °С. Інакше, коли оксид знаходить у високотемпературну зону, шихта плавиться.

Розглянуті особливості відновлення оксидів молібдену зумовлюють малий розмір частинок порошку молібдену, який не відповідає вимогам до порошоків, використовуваних для напилювання покриттів газотермічними методами. Для отримання більш крупних порошоків молібдену їх пресують в брикети, які після спікання подрібнюють механічними методами до заданих розмірів частинок.

Відновлення вуглецем та вуглецевмісними газами. Як первинну сировину використовують оксиди та рудні концентрати, а вуглецевмісний відновник – сажу, графіт, деревне вугілля, кокс тощо. Відновлення відбувається згідно з реакціями:

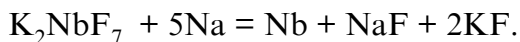
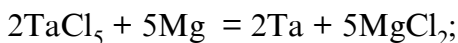
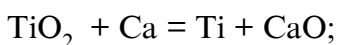


Для відновлення використовують муфельні, тунельні, конвеєрні, графітотрубчасті (печі Таммана) та вакуумні печі.

Застосування вищих температур для відновлення вуглецем не сприяє збільшенню частинок порошку металу навіть коли вихідні оксиди мають високу пружність парів. У цьому випадку за наявності дисперсних частинок сажі пари оксидів відновлюються не на частинках нижчих оксидів, а на каталітично активніших частинках сажі. Крім того, відсутність в газовому середовищі пари води приводить до менш інтенсивного випаровування вищих оксидів у вигляді сполук $\text{MeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, як у розглянутому випадку відновлення оксиду вольфраму WO₃ воднем.

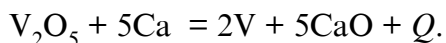
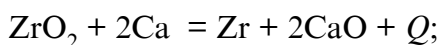
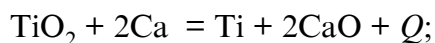
Відновлення вуглецем передбачає отримання крупних порошоків металів за температур, за яких отриманий порошок металу спікається в конгломерати. Надалі конгломерати подрібнюють механічними методами з потрібним ступенем подрібнення та класифікують. У разі потреби отримані порошки відпалюють у газовому відновлювальному середовищі з метою зменшення в них умісту кисню та вуглецю.

Металотермічне відновлення. Як первинну сировину використовують оксиди, галогеніди, комплексні солі металів, а відновники – Ca, Mg, Na, гідрид кальцію CaH₂. В основі процесу лежать реакції, наприклад:



Процес проводять у закритих або відкритих контейнерах чи спеціальних установках залежно від виду первинної сировини та відновника,

найчастіше з підігрівом. Проведення процесу відновлення у стандартних умовах сприяє отриманню порошків з малим розміром частинок, що не завжди відповідає вимогам до порошків для напилювання покриттів. Так, наприклад, при отриманні порошків Ti, Zr, V відновленням їх оксидів кальцієм відбуваються реакції:



Відновлення проводять у герметичних реакторах, які після завантаження їх первинною сировиною вакуумують та заповнюють аргонном чи воднем. Інертне або відновлювальне газове середовище потрібне для запобігання взаємодії відновлюваного металу з азотом і киснем повітря.

Процес відновлення проводять за температур 1000...1100, 950...1100 і 1000 °С протягом 1...2 год для отримання відповідно титану, цирконію і ванадію. Застосування таких температур сприяє розплавленню кальцію і частковому його випаровуванню, що забезпечує якісний його контакт з відновлюваним оксидом.

Поряд з температурою на швидкість і повноту проходження процесу відновлення впливають кількість відновника і якість його контакту з оксидом.

Відновника зазвичай беруть на 25...100 % більше від теоретично необхідного. Для поліпшення контакту шихта ретельно перемішується і брикетується. За таких умов отримують порошки з розміром частинок 1...3 мкм, які не можна безпосередньо використовувати для напилювання покриттів. Отриманню дрібних частинок сприяє утворення твердого оксиду кальцію, що виступає в ролі роз'єднувача, який перешкоджає зростанню частинок металу.

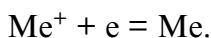
Тому в практиці виготовлення порошків для напилювання отримання більшого розміру частинок та меншого вмісту домішок у них забезпечується введенням до складу первинної шихти речовин, що розчиняють оксид кальцію і забезпечують частинкам металу рухливість, потрібну для їх збільшення. Для відновлення кальцієм як таку домішку використовують хлористий кальцій. Механізм дії CaCl_2 полягає в тому, що, будучи за температур відновлення в рідкому стані, він частково чи повністю розчиняє в собі утворений оксид кальцію, який виступає в ролі роз'єднувача. Якщо залежно від кількості доданого хлористого кальцію і температури процесу не весь CaO розчиняється в CaCl_2 , то частинки залишку нерозчиненого CaO перекристалізуються через розплав, набуваючи при цьому рухливості, що дозволяє їм об'єднуватися

в більші частинки. Таким чином отримують порошки із середнім розміром частинок більшим за 15 мкм, які можна безпосередньо використовувати для напилювання покриттів.

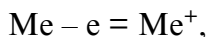
Отриманий після відновлення продукт із суміші частинок порошку, CaO і CaCl_2 подрібнюють, розчиняють у воді для гасіння CaO і розчинення CaCl_2 . Осад порошку металу промивають розбавленими кислотами (оцтовою, азотною чи соляною) і водою, сушать у вакуумі за температури 40...50 °С.

Електрохімічні методи. До цієї групи методів, перш за все, слід віднести отримання порошків електролізом водних розчинів та розплавів солей металів.

Електролізом водних розчинів і розплавів солей можна отримувати більше половини відомих елементів. При цьому близько 20 з них отримують з водних розчинів їх солей. У порошкоподібному вигляді можна одержати тільки незначну кількість металів, а саме: мідь, срібло, нікель, кобальт, залізо, вольфрам, молібден, хром, що обумовлено сутністю процесу електролізу. Як відомо, процес вилучення металів з електролітів (водних розчинів солей металів) на катоді в разі пропускання через них електричного струму перебігає за схемою



Найчастіше джерелом іонів металу є анод, що складається з металу, який виділяється на катоді. При цьому метал переходить у розчин відповідно до схеми



тобто на аноді відбувається окиснювальний процес, а на катоді – відновлення металу.

Під час отримання порошків металів електролізом водних розчинів солей металів отримують три види осаду:

- 1) тверді, крихкі у вигляді великих кристалів, луски, густих про шарків, що потребують подальшого подрібнення;
- 2) губчасті у вигляді конгломератів дрібних кристалів, що потребують розтирання;
- 3) розсипчасті, так звані чорні осади у вигляді дисперсного порошку.

Основними чинниками, що визначають виділення того чи того виду осадів, є густина струму, концентрація електроліту та час електролізу від його початку до вилучення осаду.

Так, за співвідношення густини струму електролізу та концентрації електроліту $i = kC$, де k – стала, яка залежить від виду первинної солі (для сульфатів дорівнює 0,53 моль/л), отримують розсипчастий осад.

У разі співвідношення $i \leq 0,2kC$ отримують тверді та густі осади, і якщо $i = (0,2...0,1)kC$, то можливе виділення обох видів осадів.

Практичне значення мають розсипчасті, порошкоподібні осади. Розмір та форму частинок порошоків таких осадів можна регулювати, змінюючи співвідношення густини струму та концентрації електроліту. Так, зменшення густини струму приводить до отримання порошоків з більшим розміром частинок і навпаки, як це відбувається під час отримання порошку нікелю (табл. 2.3).

Таблиця 2.3. Гранулометричний склад порошоків нікелю, %, в залежності від густини струму

Розмір частинок, мкм	Густина струму, А/м ²				
	2500	3000	3500	5000	6000
420...500	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
150...420	33,8	28,6	25,8	22,4	16,9
101...150	23,4	23,1	20,3	18,8	17,1
75...101	16,8	16,6	20,2	21,6	20,4
53...75	11,3	7,1	10,9	10,7	14,4
42...53	8,1	14,1	11,4	13,6	15,2
42	6,5	9,5	10,2	12,8	15,1

Збільшенню розміру частинок також сприяє збільшення концентрації електроліту та часу електролізу до моменту вилучення осаду з катода.

Стандартизовані марки вироблюваних тепер електролітичних порошоків мало придатні для порошкового напилювання покриттів. Це зумовлено тим, що завдяки своїй розвинутій поверхні та дендритній формі у них майже немає текучості. Тому для отримання електролізом порошоків для напилювання потрібно створювати умови, які б сприяли спрощенню форми. Для цього необхідно зменшувати густину струму, збільшувати як концентрацію електроліту, так і час електролізу.

Як первинну сировину для отримання порошоків електролізом водних розчинів солей металів переважно використовують сульфати та хлориди металів.

Електроліз проводять в електролізерах, які залежно від способу знімання осаду з катодів та видалення його з реактора, масштабів виробництва можуть мати різну конструкцію. Зазвичай в промислових умовах найчастіше використовують електролізні ванни ящикового типу об'ємом від 2 до 10 м³. Корпус ванни можна виготовляти із залізобетону, металу або дерева, що футерують кислотостійким матеріалом – пластмасами, листовим сплавом свинцю із 6%-ним вмістом сурми. Можливе також виготовлення корпусу ванни з вініласту, футерованого склом, який не потребує футерування.

Електролізер являє собою електрохімічну систему, яка складається з ванни, заповненої електролітом, у якій містяться катоди та аноди при-

строїв для живлення та підведення струму, системи циркуляції електроліту, вивантаження рихлого осаду. Аноди виготовляють здебільшого у вигляді пластин або литва з металу, або сплаву на його основі, порошок якого отримують. Можливе також використання насипних анодів. У цьому разі як аноди використовують відходи виробництва – скрап або металеву стружку. Аноди, виготовлені з такого матеріалу, розчинні, тому їх періодично змінюють. Можна також використовувати нерозчинні або малорозчинні аноди з графіту та свинцю.

Як катоди використовують нержавіючу сталь, алюміній, титан, графіт, мідь, катоди зі свинцево-сурьм'янистого сплаву. Вибір того чи іншого матеріалу для виготовлення катода залежить від умов проведення електролізу.

Отриманий електролізом осад порошку по нахиленому чи конусному дну електролізера надходить у відстійники і після вивантаження з них промивається гарячою водою. Для запобігання корозії порошку, спричиненої великою питомою поверхнею, після промивання водою його стабілізують обробленням розчинами ($350\ldots 400 \text{ г/м}^3$) органічних речовин – милом, милонафтою, бензотризолом. Після цього порошок знову промивають холодною водою та зневоднюють (випарюванням, продуванням стисненим повітрям, центрофугуванням). Отриманий таким чином порошок сушать, запобігаючи при цьому його окисненню. Сушіння можна проводити у вакуумних сушильних шафах, котлах, а також розпиленням або в киплячому прошарку шихти в середовищі відновлювального газу.

Якщо порошок отримано електролізом водних розчинів і він має підвищений вміст кисню, проводять його відновлювальний відпал.

Електроліз розплавлених середовищ застосовують для отримання порошоків металів, які мають високу спорідненість з киснем. Такі метали внаслідок високого негативного потенціалу виділення не можна отримати електролізом водних розчинів їх солей. Цей метод застосовують переважно для отримання тугоплавких металів – Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, а також порошоків Fe, Cr, Al, Mg, Na, Be, Th, U.

Як первинну сировину для отримання порошоків металів електролізом розплавлених середовищ використовують фториди і хлориди відповідних металів, а також їх комплексні солі з лужними металами типу (K, Na) MeFx.

Галоїдні солі деяких металів, що відповідають їх вищій валентності, під час плавлення не дисоціюють, а солі металів нижчої валентності мають високу температуру плавлення, тому для розчинення солей і зниження температури процесу до складу електролітів вводять розчинни-

ки, найчастіше хлориди лужних металів. Як розчинники використовують взаємні суміші хлоридів, особливо евтектичного складу, що дозволяє ще більше знизити температуру плавлення порівняно з чистими.

Процес електролізу проводять в електролізерах різних типів, у яких катодом можуть бути електролізні ванни, виготовлені з жаростійкої сталі, або електроди зі сталі чи металу, порошок якого отримують. Аноди можуть бути розчинними у вигляді стрижнів, брикетів або гранул і нерозчинні, найчастіше графітові. Найбільш прийнятні герметичні електролізери, які заповнюють інертними газами для запобігання окисненню і взаємодії з азотом повітря отриманого металу.

Під час електролізу розплавлених середовищ зазвичай відбуваються ті самі електролітичні процеси і явища, що й під час електролізу водних розчинів. Також спостерігається залежність показників процесу від концентрації електролітів, густини струму і температури тощо.

Отриманий електролізний продукт у вигляді закристалізованих солей-розчинників із вкрапленими частинками порошку розміром 50...70 мкм, наприклад танталу, розмелюють у млинах, які працюють у замкнутому циклі з повітряними сепараторами. Внаслідок цього частина електроліту відділяється і може використовуватися повторно в процесі електролізу. Після розмелювання продукт для більш повного видалення електроліту промивають на концентраційних столах водою. Для зменшення в порошок вмісту домішок металів (заліза, молібдену) та стабілізації поверхні частинок його обробляють гарячим розчином азотної та соляної кислот. Потім порошок промивають водою і сушать у вакуумі.

Умови отримання деяких металів електролізом розплавлених середовищ наведено в табл. 2.4.

Автоклавний метод отримання порошків можна застосовувати переважно для отримання порошків *міді, нікелю та кобальту*. За своєю фізико-хімічною сутністю він належить до групи фізико-хімічних методів отримання порошків.

Сутність автоклавного методу отримання порошків полягає в тому, що метал відновлюється з водних розчинів його солей газоподібним відновленням за підвищених температур і тиску.

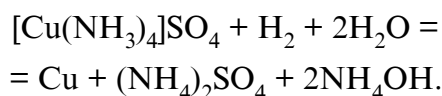
Як первинну сировину можна застосовувати сульфати цих металів чи металоаміачні комплексні солі, які використовують у готовому вигляді або отримують переробленням напівпродуктів металургійних переділів, що містять сульфіди, чи металевого скрапу.

Процес проводять в автоклавах за загального тиску газу 3...4 МПа. Як відновник зазвичай використовують водень, оскільки він має вищу відновлювальну здатність. У процесі відновлення комплексних солей

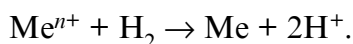
Таблиця 2.4. Умови отримання деяких металів електролізом розплавлених середовищ

Отримуваний метал	Склад електроліту, %		Густина струму, кА/м^2	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Вихід за струмом, %	Анод
	Джерело металу	Розчинник				
Титан	TiCl_2 (TiCl_3)	NaCl , $\text{NaCl} + \text{KCl}$, $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2$	$a_{\text{к}} = 5 \dots 15$ $a_{\text{а}} = 1 \dots 3$	809...880	90	Титановий скрап
Цирконій	K_2ZrF_6 (25...30)	KCl , NaCl (75...70)	$a_{\text{к}} = 3,5 \dots 4,5$	750...800	88...90	Графіт
Залізо	FeCl_2 (11...12)	$\text{NaCl} + \text{KCl}$ (96...88)	$a_{\text{к}} = 50$ $a_{\text{а}} = 2 \dots 4$	750...900	80...90	Губчасте залізо
Тантал	Ta_2O_5 (3...3,5) K_2TaF_7 (25...30)	$\text{NaCl} + \text{KCl}$ (60...70)	$a_{\text{к}} = 5$ $a_{\text{а}} = 12 \dots 16$	680...720	80	Графіт, скрап
Ніобій	$\text{NbCl}_2(\text{Nb})$ (5...8)	$\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{NaF}$	$a_{\text{к}} = 10 \dots 20$	680...720	88...90	

воднем перебігає реакція, яка для випадку отримання порошків міді має вигляд:



Відновлення воднем проводять за його парціального тиску 1,0...3,0 МПа і температури 150...200 $^{\circ}\text{C}$. Для використання аміачних комплексних солей потрібні вищі температури (180...200 $^{\circ}\text{C}$), що зумовлено підвищеними енергетичними витратами на розкладання комплексних катіонів $\text{Me}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Розкладання спричиняється витісненням металу воднем у розчині з його простого катіона за схемою



Механізм витіснення металу в розчині воднем подібний до електролітичного виділення металу на катоді. При цьому рівноважну концентрацію іонів металу в розчині, перевищення якої спричинить виділення металу, можна визначити за формулою

$$\lg a_{\text{Me}^{n+}} = -n\text{pH} - \frac{n}{2} \lg P_{\text{H}_2} - \frac{nFE_{\text{Me}}^0}{2,303RT}.$$

На рівноважну концентрацію іонів металу буде впливати як рН розчину, так і парціальний тиск водню. Зміна рН розчину на одиницю впливає так само, як збільшення тиску водню в 100 разів.

На практиці процес проводять за підвищених тисків водню і температури. При цьому швидкість відновлення воднем прямо пропорційна квадрату кореню з його парціального тиску.

Швидкість осадження металу варто пов'язувати з процесами, що відбу-

ваються під час відновлення, і впливом на них різноманітних чинників, передусім складу розчину, природи газу-відновника, його парціального тиску, температури, наявності каталізатора та інших домішок.

Одна з лімітуючих стадій автоклавного відновлення – процес зародження нової фази, який може бути гомогенним чи гетерогенним. Гомогенний процес починається з повільного самочинного зародження нової фази, з появою якої процес значно прискорюється, тобто набуває автокаталітичного характеру. Самочинне утворення нової фази в об'ємі розчину дуже повільне й енергетично мале, ймовірно, у зв'язку з великими значеннями енергії дисоціації молекул газу (для водню 425 кДж/моль).

Метал виникає не в об'ємі розчину, а на твердих поверхнях, що сорбують гази з розчину, найчастіше на стінках автоклава та інших металевих частинах апарата, що є небажаним явищем.

Для прискорення процесу зародкоутворення в розчин вводять каталізатори; як такі доцільніше використовувати дисперсні порошки металів, що аналогічні відновлюваному. Частинки металу, що вводяться, слугують центрами кристалізації. У цьому разі процес стає гетерогенним і його швидкість збільшується. При цьому, змінюючи кількість введеного порошку-затравки, можна регулювати розмір частинок отриманого порошку, який зі зменшенням вмісту каталізатора збільшується.

Як каталізатор, а також домішка, що регулює розмір отримуваних частинок порошку, можна використовувати ПАР, наприклад, поліакриламід. Збільшення вмісту введеного каталізатора зумовлює зазвичай зменшення розміру отримуваних частинок порошку. Механізми впливу на розмір отримуваних частинок порошку металічних порошків і ПАР різноманітні. Зменшення розміру частинок отриманого порошку зі збільшенням кількості та дисперсності введеної порошкової домішки зумовлено перерозподілом виділеного металу між центрами кристалізації. З уведенням ПАР його молекули адсорбуються на поверхні частинок, блокуючи їх зростання. Як наслідок зменшується розмір отримуваних частинок порошку, спрощується їх форма, збільшується текучість і насипна щільність. Оптимальний вміст уведеного ПАР – 3...7 мг/г отриманого металу. За вищого вмісту ПАР проявляється їх флокулювальна дія, що супроводжується утворенням конгломератів дрібних частинок і збільшенням середнього розміру отриманого порошку. Крім того, стає помітним уміст вуглецю в отриманому порошку, що неприпустимо, оскільки далі ускладнюється обробка порошку.

Зміна температури інтенсифікує процес відновлення в автоклавах. Так, зі збільшенням температури на 10 °С швидкість процесу зростає приблизно в 1,5...2,0 рази. При цьому підвищення температури також спричиняє збільшення частинок за рахунок їх агломерації.

Залежно від первинної сировини вибирають оптимальні температури. Так, для роботи із сульфатними розчинами температура процесу становить 150 °С, з аміачно-карбонатними – близько 170 °С, з аміачно-сульфатними – 195...205 °С.

Важливого значення для отримання порошків в автоклавах набуває інтенсифікація перемішування розчину. Останнє сприяє інтенсифікації дифузійного перенесення реагентів до реакційної поверхні і вилученню продуктів реакції, що істотно прискорює швидкість процесу в цілому. Інтенсивність перемішування залежить від кількості обертів мішалки і її конструкції. Однак для кожного конкретного випадку існує критична кількість обертів мішалки, за якої виникають кавітаційні явища. Зазвичай застосовують інтенсивність перемішування, що відповідає числу $Re = 10^4$.

Загалом властивості отримуваних автоклавним методом порошків (розмір, форма і їх похідні) залежать від сукупності чинників, що впливають на процес відновлення. Так, форма частинок порошку головним чином залежить від складу розчину, з якого відбувається відновлення. Порошки з частинками рівноважної форми отримують з аміачно-сульфатних розчинів.

Один з технологічних варіантів регулювання розміру частинок – проведення процесу за декілька циклів. У цьому випадку розмір частинок збільшується послідовним нарощуванням металу на кристали, що випали перші. Для цього після закінчення одного циклу автоклав вимикають, після відстоювання осаду зливають відпрацьований розчин і заливають свіжий. Змінюючи кількість циклів, можна отримувати порошки, розмір частинок яких від 50...200 мкм. Змінюючи режими отримання і склад розчинів, можна в широких межах варіювати властивості отримуваних порошків.

Але слід зазначити, що цей метод більш доцільно використовувати для отримання плакованих композиційних порошків для напилювання композиційних покриттів.

Газофазні методи майже не використовують для отримання порошків металів, які безпосередньо застосовуються для напилювання покриттів. Це зумовлено тим, що такі порошки мають малий розмір частинок (до 10 мкм) і майже не текучі. Але такі порошки можна широко використовувати для отримання конгломерованих композиційних порошків для напилювання покриттів газотермічними методами. До газофазних методів отримання порошків металів насамперед слід віднести *карбонільний метод* та метод *випаровування-конденсації*.

Карбонільний метод ґрунтується на розкладанні в разі нагрівання карбонілів металів (сполук типу $Me_m(CO)_n$) за реакцією



Такий характер розкладання карбонілів зумовлено їх властивостями. Будова молекул карбонілів не відповідає валентностям металів і характеризується наявністю безпосередніх зв'язків між атомами металу і вуглецю груп СО.

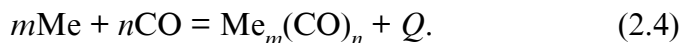
Таким чином, залежно від будови молекул карбонілів за формальними ознаками карбоніли складаються з нейтральних атомів металу і груп СО. Така будова молекул карбонілу зумовлює їх властивості, основною особливістю яких є низькі температури плавлення, кипіння і випаровування.

Властивості карбонілів (табл. 2.5) визначають умови їх отримання та порошків з них.

Таблиця 2.5. Властивості карбонілів, які мають практичне значення для отримання металів і сплавів

Карбоніл	Густина, г/м ³	Агрегатний стан за температури 20 °С та атмосферного тиску	Температура, °С			
			Плавлення	Випаровування	Кипіння	Розкладання
Fe(CO) ₅	1,47	Рідина	-20	100	103	60...250
Ni(CO) ₄	1,47		-25	30	43	60...250
Mo(CO) ₆	1,31	Кристали	148	40	155	130...400
W(CO) ₆	1,96		169	50	175	140...500
Co ₂ (CO) ₈	1,82		51	45	Розкладається	25...52

Основою синтезу карбонілів є реакція

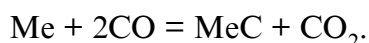
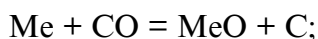
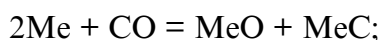


Отже, реакція (2.4) обернена і може перебігати залежно від умов у прямому і зворотному напрямках. За температури 200...300 °С і тиску 18,0...25,0 МПа рівновага зміщується в бік утворення карбонілу, а якщо тиск 0,1 МПа – у бік його розкладання.

Для отримання порошків карбоніл випаровують, а потім в газоподібному стані подають в колону розкладання. Процес розкладання карбонілів проводять за тиску 0,1 МПа і температури 200...300 °С залежно від отримуваного металу, властивості якого залежать від багатьох чинників, серед яких найбільш дієві такі: температурний режим; концентрація парів карбонілу на вході в колону розкладання; тиск; об'ємна швидкість газів; наявність третього компонента.

Комбінуючи ці чинники, можна отримати під час розкладання карбонілів метали у вигляді густих осадів (покриттів), металевої "вати" та порошків.

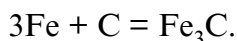
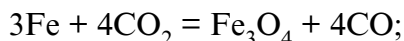
Порошкоподібний продукт утворюється таким чином. Спочатку розкладається карбоніл в об'ємі камери розкладання і утворюються атоми металу та молекули оксиду вуглецю. Потім відбувається зародження центрів кристалізації нової фази з двох і більше атомів металу і подальшіє їх зростання за рахунок концентрації і кристалізації на них пароподібного металу. Цей процес супроводжується дифузією атомів металу по поверхні зародка з побудовою кристалічної ґратки утвореного металу в найвигідніших, з енергетичного погляду, місцях. На швидкість утворення зародків, їх зростання і склад отримуваних порошків, поряд з іншими чинниками, впливають супутні перетворення. Наприклад, можливе утворення карбідів металів і оксидів за реакціями:



Однак для розглянутих умов можлива тільки одна супутня реакція:



яка у випадку отримання порошку заліза приводить до утворення оксидів і карбідів заліза внаслідок взаємодії його з утвореними вуглецем і CO_2 :



Температурний режим процесу розкладання карбонілів, під яким розуміють температуру процесу і її розподіл по висоті камери розкладання, істотно впливає на розмір частинок отримуваного порошку. Підвищення температури в межах оптимальних її значень на вході в камеру приводить до інтенсивного розкладання карбонілу й утворення великої кількості зародків частинок порошку. За температури, нижчої від оптимальної, індивідуальні частинки в об'ємі камери розкладання майже не формуються, утворений метал осаджується на стінках камери у вигляді великих конгломерованих блоків.

Підвищення температури вище від оптимальної зумовлює утворення такої кількості зародків нової фази, що розмір утворених частинок менший за 0,5 мкм сприяє виявленню ефекту спонтанного намагнічування частинок через наближення їх розмірів до розміру одиночного домену. У результаті частинки зростаються напрямлено одна з одною з утворенням ниткоподібних утворень у вигляді металевої "вати".

Важливе значення має розподіл температур по висоті камери. Можливе застосування трьох температурних режимів: стандартного, спадного і конвекційного (рис. 2.2). Застосування стандартного температурного режиму передбачає підвищення температури в середині камери

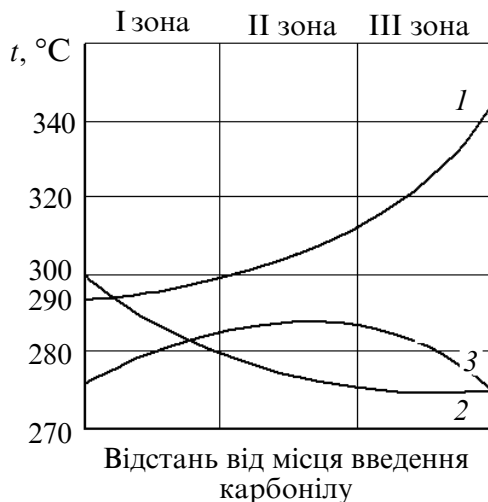


Рис. 2.2. Температурні режими отримання порошків заліза розкладанням його пентакарбонілу:

1 – стандартний; 2 – спадний; 3 – конвекційний

розкладання в міру вилучення від місця введення в неї парів карбонілу (див. рис.2.2, крива 1). Такий характер розподілу температур забезпечує повніше розкладання карбонілу і підвищення коефіцієнта його використання.

Розмір частинок порошку в разі застосування стандартного режиму становить 3,0...4,0 мкм. Спадний режим передбачає зниження температури по висоті камери розкладання (див. рис. 2.2, крива 2). При цьому спостерігається незначне зниження середнього розміру частинок порошків.

Конвекційний режим, що передбачає найвищі температури

в середній частині по висоті камери розкладання (див. рис. 2.2, крива 3), застосовують для отримання порошків із середнім розміром частинок 6...7 мкм. Цей режим створює умови для утворення конвекційних струмів газу. Посилена при цьому циркуляція газу збільшує час перебування частинок у камері розкладання, що сприяє їх зростанню.

Диспергування розплавів слід вважати найбільш прийнятним методом отримання порошків металів та сплавів для їх подальшого використання для напилювання покриттів. Це зумовлено тим, що він дозволяє отримувати порошки, які найбільшою мірою відповідають вимогам до них.

Найбільш поширений метод – форсункове розпилювання розплавів, сутність якого полягає у тому, що на струмінь розплаву діють струменем газу або рідини.

Для отримання порошків диспергуванням розплавів використовують різноманітні технологічні процеси, в яких основним обладнанням є установка для розпилення, загальну схему якої показано на рис. 2.3. Особливості конструкції вузлів установки для розпилення залежать від виду розпилюваного матеріалу й застосовуваного енергоносія.

Найвідповідальніший вузол установки для розпилення – форсунка, яка може бути пневматичною (розпилення газом) та гідравлічною (розпилення рідиною). Пневматичні форсунки залежно від швидкості витікання газу з них можуть бути дозвукові й надзвукові. Перевага надається останнім, оскільки у цьому випадку процес розпилення інтенсифікується і стабілізується. Зазначені форсунки можна використовувати для розпилення гарячим і холодним дуттям. Для розпилення холодним дуттям сплавів на основі заліза та міді використовують форсунку, зображену на рис. 2.4,а.

Також можна використовувати форсунку, схему якої показано на рис. 2.4,б. При цьому диспергуються декілька струменів металу. Форсунка складається з двох трубкових камер з розміщеними в декілька рядів круглими соплами, які формують два плоскі газові потоки, напрямлені під кутом до струменів металу. Така форсунка характеризується надійністю і забезпечує високу продуктивність.

Розпилювальні камери відіграють важливу роль у формуванні потрібних властивостей порошку. Існують два типи камер: сухого розпилення, у яких продукт розпилення охолоджується в середовищі газу, та мокрого розпилення, у яких охолодження відбувається у воді.

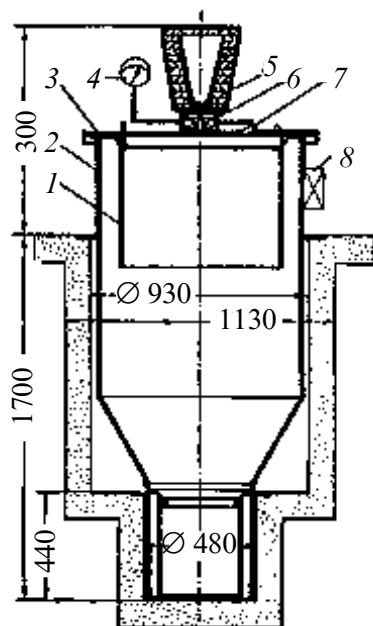


Рис. 2.3. Схема установки для розпилення розплавів:

1 – камера розпилювання; 2 – кришка камери; 3 – екран; 4 – витяжна труба; 5 – форсунка; 6 – манометр; 7 – металоприймач; 8 – спостережувальний отвір

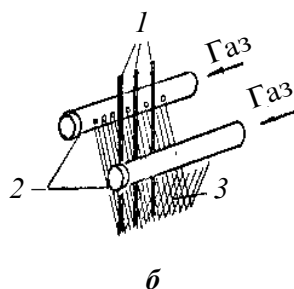
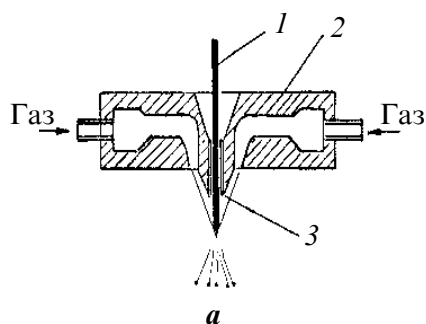


Рис. 2.4. Схема форсунок для розпилення розплавів газами:

1 – струмінь металу; 2 – камера із соплами; 3 – газовий потік

Камери сухого розпилення застосовують для виробництва порошків з розплавів розпиленням їх повітрям (для малоактивних металів) чи інертним газом (для легованих сталей і активних металів). Така схема розпилення не потребує сушіння порошків і відновлювального відпалу. До недоліків варто віднести великі габарити (висота) і складність системи газоочищення та регенерації газу.

Камеру мокрого розпилення застосовують для розпилення газом у воду і водою у воду малоактивних металів, а також активних металів з подальшим відновлювальним відпалом. Її перевага – малі габарити, система газоочищення простіша або її немає, недоліки – потреба в проведенні операцій зневоднення, сушіння і відпалу порошку, а також в очищенні води від тонкої фракції порошків.

Первинним матеріалом для отримання порошків диспергуванням розплавів є розплав металу або сплаву. Для підготовки розплаву зазвичай використовують індукційні плавильні печі, а як первинну сировину – шихту або крап, склад яких подібний до складу отриманого порошку з урахуванням втрат, які можуть бути в разі розпилювання за рахунок вигорання або випаровування. Виплавляють первинні сплави потрібного складу традиційними металургійними методами.

Підготований до розпилення розплав перегрівають на 150...200 °С вище лінії ліквідусу з метою поповнення теплових витрат під час транспортування його до зони розпилення, а також зниження в'язкості і поверхневого натягу, які істотно впливають на процес диспергування і формування властивостей порошку.

Готовий розплав виливається у підігрітий до температури, наближеної до температури плавлення матеріалу, металоприймач і звідти витікає в зону розпилення.

Важливе значення для розпилення має діаметр струменя металу. Для забезпечення високого ступеня диспергування необхідно забезпечити мінімально можливий діаметр струменя, який залежить від температури плавлення матеріалу і його в'язкості. Для розпилення різних металів і сплавів рекомендуються такі діаметри струменів розплаву, мм:

заліза, нікелю і сплавів на їх основі – 9...12;

міді, латуні і бронзи – 7...10

алюмінію – 6...9

олова, свинцю, цинку, сплавів на їх основі – 4...7.

Обмеження по діаметру струменя зумовлені можливістю переохолодження розплаву в каналі витікання і його закупорення.

Розплав, що надійшов у камеру, розпилюється. Енергоносії для розпилення вибирають згідно з вимогами до властивостей порошку. Як гази для розпилення застосовують аргон, азот і повітря. При цьому можливе розпилення в аналогічне газове середовище чи рідину.

Аргон унаслідок високої вартості та великих витрат у разі його використання на розпилення застосовують тільки для отримання порошків прецизійних сплавів, коли небажаний контакт розплаву з киснем і азотом повітря. На практиці розпиленню аргонном піддаються розплави швидкорізальних сталей, жаростійких сплавів, а інколи й високочистого алюмінію.

Азот застосовують для розпилення сплавів на основі кольорових металів і нікелю тоді, коли необхідно отримати сферичну форму частинок з малим умістом кисню, що не потребують подальшого відпалу.

Повітрям у повітря можна розпилювати бронзу, мідь, алюміній, олово, свинець, цинк. При цьому зазвичай отримують частинки порошку сферичної форми (рис. 2.5,а).

Застосування як енергоносія рідини (води) найчастіше пов'язано з потребою отримання порошків високої щільності та малим ступенем окиснення (див. рис. 2.5,б). Водою можна розпилювати розплави нержавіючих сталей, заліза, кольорових металів, сплавів на основі міді, нікелю, олова. При цьому у воду іноді додають пасивувальні домішки, які утворюють на поверхні частинок захисні плівки, що перешкоджають їх окисненню під час сушіння.

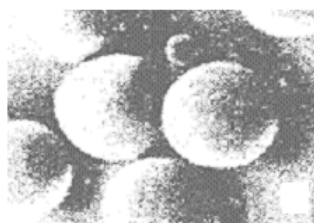
Правильний вибір енергоносія – неодмінна, але недостатня умова для отримання порошків із заданими властивостями. Потрібно також забезпечити необхідні параметри енергоносія – тиск і витрату, що забезпечують необхідну критичну швидкість витікання енергоносія.

Тиск газу під час розпилення становить 0,2...2,0 МПа, а рідини – 6,0...10,0 МПа. Витрата газу на кілограм розплаву становить 0,4...1,0 м³ і збільшується зі збільшенням в'язкості розплаву. Тиск визначає швидкість руху газу або рідини, які витікають з форсунки.

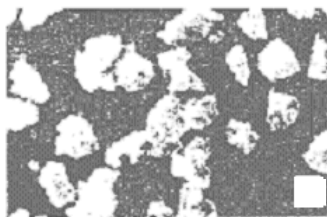
При цьому швидкість руху газу, за якої починається інтенсивне диспергування струменя металу, називається критичною і оцінюється виразом

$$U_{кр} = 2\sqrt{\frac{2\sigma_p}{\rho_r d_k}},$$

де σ_p – поверхневий натяг розплаву; ρ_r – густина газоенергоносія; d_k – діаметр первинної краплі розплаву.



а



б

Рис. 2.5. Порошок, отриманий розпиленням повітрям (а) та водою (б)

У випадку використання як енергоносія рідини його критичну швидкість можна оцінити з виразу

$$U_{\text{кр}} = 7,7 \sqrt[4]{\frac{\sigma^3}{d_{\text{к}}}}.$$

На властивості порошків, які отримують диспергуванням розплавів, передусім їх розмір та форму, впливають багато факторів.

На середній розмір частинок впливають як параметри газового дуття і струменя розплаву, так і фізичні властивості металів та сплавів. При цьому визначальними є: поверхневий натяг і в'язкість металевих розплавів; температура і теплоємність розплавів; температура газового середовища; потужність газового потоку; технологічні параметри.

В'язкість характеризує переміщення рідини з одного стану рівноваги в інший під дією сколювальних сил. Під час розпилювання в'язкість відіграє визначальну роль у процесах зливу металу, диспергування струменя металу розплаву, формоутворення частинок порошку. В'язкість залежить від температури: з підвищенням температури вона зменшується.

Поряд з температурою в'язкість також залежить від кількості частинок твердих домішок (гетерогенні рідини), особливо в разі незначного перегрівання розплавів металів у період кристалізації в температурному проміжку між лініями ліквідусу і солідусу. У цьому випадку в'язкість можна оцінити за формулою, яку запропонував Енштейн:

$$\eta_{\text{г}} = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \theta \right),$$

де η_0 – в'язкість гомогенної рідини; θ – об'ємна частка твердої фази.

Щодо розпилення, то в'язкість визначає ступінь подрібнення струменя розплавленого металу на пучки й краплі, а надалі – на більш дрібні частинки. Очевидно, що зменшення в'язкості металевих розплавів має сприяти утворенню під час розпилення більш дрібних частинок, що найчастіше спостерігається на практиці. У зв'язку з цим для отримання дисперсних порошків необхідно підвищувати температуру розплаву і забезпечувати умови розпилення, що перешкоджають охолодженню його до повного розпилення.

Інша важлива характеристика розплавів, що впливає на процес їх диспергування і формування властивостей порошків, – *поверхневий натяг*. Він суттєво впливає на формоутворення частинок порошку.

Найбільш сприятливою з термодинамічного погляду є сферична форма, оскільки вона відповідає мінімуму поверхневої енергії:

$$E_{\text{пов}} = \sigma S,$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу; S – площа поверхні.

Тому чим вищий поверхневий натяг розплаву, тим правильніша форма частинок порошку, отриманого розпиленням, і навпаки.

Зважаючи на високе значення поверхневого натягу розплавів на основі заліза, нікелю, кобальту і деяких інших металів, частинки порошку, утворені з них розпиленням газами, майже завжди сферичної чи близької до неї форми. Однак унаслідок взаємодії з потоком газу краплі, що утворюються розпиленням розплавів, можуть деформуватися, у зв'язку з чим їх форма може відхилятися від сферичної. Якщо за зоною розпилення під дією сил поверхневого натягу вони не встигають відновити сферичну форму, то кристалізуються у найрізноманітніші форми. Змінюючи поверхневий натяг розплавів та інші параметри процесу розпилення, можна отримувати порошки заданої форми.

Як і в'язкість, поверхневий натяг більшості металевих розплавів залежить від температури, зменшується з її підвищенням, хоч і менш інтенсивно, ніж в'язкість.

Як було зазначено вище, один з діючих параметрів, який впливає на в'язкість і поверхневий натяг, – *температура розплаву* і утворених з нього крапель. Однак у результаті інтенсивного конвективного теплообміну з газовим середовищем і втрат через випромінювання їх температура швидко знижується аж до температури кристалізації. У результаті процес диспергування вщухає або взагалі припиняється. Тому важливо знати швидкість охолодження розплаву і його температуру в межах зони розпилення. Одна з властивостей розплаву, яка характеризує швидкість його охолодження, – теплоємність, що входить до рівняння теплового балансу:

$$-\frac{dt}{d\tau} = \frac{\alpha S}{Cm}(t_M - t_\Gamma), \quad (2.5)$$

де η – час, с; α – сумарний коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(м²/К); S – площа поверхні краплини, м²; C – теплоємність розплаву, Дж/(кг/К); m – маса краплі розплаву, кг; t_M, t_Γ – відповідно температури розплаву і газу, який використовується як енергоносіє, °С.

Розв'язавши це рівняння, можна визначити температуру краплі розплаву по закінченні часу τ :

$$t_{M_2} = t_\Gamma + (t_{M_1} - t_\Gamma) e^{-\frac{6\alpha_k \tau}{c\rho d}}, \quad (2.6)$$

де t_{m_2} – температура частинок по закінченні часу τ ; t_Γ – середня температура газу; t_{m_1} – початкова температура газу; ρ – густина розплаву.

Як видно з рівнянь (2.5) та (2.6) на температуру продуктів диспергування також впливають теплофізичні характеристики енергоносія – температура, густина, коефіцієнт тепловіддачі та ін.

Теплофізичні характеристики розплавів і газів-енергоносіїв також впливають на час сфероїдизації $\tau_{\text{сф}}$ і охолодження $\tau_{\text{охол}}$ частинок рідини, що має визначальну роль у формоутворенні частинок. Сферична форма частинок порошків найбільш прийнятна для напилювання покриттів.

Процес формоутворення треба пов'язувати з часом охолодження продуктів диспергування розплаву і часом їх сфероїдизації. Для того щоб отримати сферичну форму частинок, час сфероїдизації має бути менший за час охолодження, тоді продукти диспергування встигають набути форми кулі.

Час охолодження краплі розплаву, протягом якого можлива її сфероїдизація,

$$\tau_{\text{охол}} = \tau' + \tau'', \quad (2.7)$$

де τ' – час охолодження краплі рідини до температури початку кристалізації.

Цей час можна визначити за формулою

$$\tau' = \frac{c\rho d}{\sigma\lambda_k} \ln \frac{t_m - t_\Gamma}{t_k - t_\Gamma};$$

де t_m , t_k , t_Γ – відповідно початкова температура розплаву, температура початку кристалізації, температура дуття, °С; τ'' – час кристалізації, тобто час виділення прихованої теплоти кристалізації.

Час кристалізації визначають за формулою

$$\tau'' = \frac{Qm}{qS},$$

де Q – питома теплота кристалізації, Дж/кг; q – питомий тепловий потік, Дж/(м²·с), $q = \alpha_k(t_k - t_\Gamma)$.

Час сфероїдизації краплі за О.С. Нечипоренком і Ю.І. Найдюю можна оцінити за формулою

$$\tau_{\text{сф}} = \frac{3\pi\eta_p}{\sigma}(R - r),$$

де η_p – в'язкість розплаву; R – радіус утвореної кулеподібної частинки;

r – радіус початкового пасма, що утворюється на початку диспергування струменя розплаву.

Отже, умовою, що сприяє сфероїдизації крапель, буде виконання нерівності

$$\frac{3\pi\eta}{\sigma}(R-r) \leq \frac{c\rho d}{6\alpha_k} \ln \frac{t_m - t_\Gamma}{t_k - t_\Gamma}. \quad (2.8)$$

Важливе значення для напилювання покриттів має розмір використовуваних частинок порошку. У зв'язку з цим отримання потрібних розмірів частинок – важливе завдання.

Отриманий під час розпилення розмір частинок порошку залежить від багатьох властивостей розплавів, енергоносія, параметрів процесу і може бути оцінений за допомогою емпірично встановленого рівняння:

$$d_{\text{сер}} = \frac{585}{U_\Gamma} \sqrt{\frac{\sigma_p}{\rho_p}} + 597 \left(\frac{\eta_p}{\sqrt{\rho_p \sigma_p}} \right)^{0,15} \frac{10^3 \sigma_p}{G_\Gamma}.$$

Процес розпилення рідиною відрізняється від процесу розпилення газом передусім високою густиною енергоносія, за який найчастіше використовують воду, гас, емульсії на основі води. Емульсія інтенсивно охолоджує краплі розплаву і зумовлює випаровування рідини в зоні безпосереднього її контакту з розплавом. Парова оболонка навколо краплі розплаву може змінювати теплофізичні характеристики у системі рідина–розплав, різко знижувати тепловіддачу від краплі до рідини за наявності суцільної парової плівки навколо частинки. Якщо ж оболонка зруйнована і забезпечується контакт розплаву з рідиною, її охолодження значно прискорюється. Отже, використовуючи особливості процесу розпилення розплавів рідиною та змінюючи властивості розплавів і параметри процесу можна отримувати порошки різних металів і сплавів з широким діапазоном властивостей.

Як і в разі розпилення газами, на властивості порошків, отримуваних розпиленням розплавів рідиною, впливають властивості розплавів – в'язкість і поверхневий натяг.

Розпиленням рідиною можна отримувати порошки з частинками округлої чи відламкової форми з різним ступенем сфероїдизації. У загальному випадку, як і в разі розпилення газами, кінцеву форму частинок визначають співвідношенням часу охолодження продуктів диспергування і часу сфероїдизації.

Для розрахунків часу охолодження можна використовувати рівняння (2.7) з урахуванням зміни коефіцієнта тепловіддачі. Варто мати на увазі,

що під час розпилення рідиною, наприклад водою, висока температура розплаву зумовлює її кипіння на поверхні крапель. При цьому теплообмін залежно від температури на межі розділу розплав–вода може відбуватися за однією з трьох схем.

За першою схемою, коли температура в контактній зоні поблизу критичної точки для води ($<350\text{ }^{\circ}\text{C}$), що знаходиться під тиском $50\ldots100\text{ атм}$, буде відбуватися бульбашкове кипіння води з максимальним ефектом теплопередачі.

За другою схемою, коли температура перевищує критичну ($630\ldots700\text{ }^{\circ}\text{C}$), кипіння води відбувається з утворенням поблизу краплі розплаву суцільної плівки пари з відносно низькою теплопровідністю.

Третя схема характеризується проміжним станом ($390\ldots650\text{ }^{\circ}\text{C}$) – плівково-бульбашковим кипінням. Коефіцієнт тепловіддачі визначають за допомогою емпіричної формули Кутателадзе

$$\alpha_{\text{кон}} = \xi^{0,4} p - q_{\text{н}},$$

де ξ – коефіцієнт, що враховує характер кипіння і тип рідини (для води $\xi \approx 2,6$); p – тиск; $q_{\text{н}}$ – теплове навантаження.

Значення $q_{\text{н}}$ визначають з виразу

$$q_{\text{н}} = 10^3 K \beta_{\text{в}} \sqrt{\sigma_{\text{в}} \rho_{\text{п}}^2 (\rho_{\text{м}} - \rho_{\text{п}})}, \quad (2.9)$$

де K – коефіцієнт, $K = 0,16$; $\beta_{\text{в}}$ – теплота пароутворення, ккал/кг; $\sigma_{\text{в}}$ – поверхневий натяг води, кг/м; $\rho_{\text{п}}$ – густина пари, кг/м³.

Мінімальне значення коефіцієнта тепловіддачі спостерігається під час плівкового кипіння. У цьому випадку час охолодження краплі збільшується і варто очікувати утворення сферичної чи близької до неї форми частинок порошку.

Впливаючи на зону контакту і змінюючи її характер, можна керувати процесом теплопередачі і регулювати властивості отримуваних порошків: їх форму, насипну щільність, питому поверхню та ін. Наприклад, для усунення плівкового кипіння можна знижувати температуру розплаву в межах, що забезпечує достатню текучість, чи за постійної температури збільшувати енергетичні параметри процесу, тим самим створюючи умови для руйнування суцільної плівки пари навколо краплі та інтенсифікуючи теплообмін.

Потрібний для сфероїдизації краплини розплаву в умовах диспергування рідиною час можна визначити за виразом

$$\tau_{\text{охол}} = \frac{3}{4} \frac{\pi^2 \eta_{\text{м}} \rho_{\text{е}}}{V_{\text{к}} \sigma_{\text{м}} \rho_{\text{пов}}} (R_{\text{к}}^4 - r_{\text{пор}}^4), \quad (2.10)$$

де ρ_e – ефективна густина енергоносія залежно від характеру кипіння рідини поблизу краплини.

За відношення $\tau_{\text{охол}}/\rho_{\text{сф}} > 1$ створюються умови для отримання сферичної форми частинок, а в разі $\rho_{\text{охол}}/\rho_{\text{сф}} \leq 1$ – неправильної. Керуючи параметрами процесу і властивостями розплаву, можна регулювати властивості порошків у широкому діапазоні.

Серед перспективних і спеціальних методів отримання порошків варто відзначити *відцентрове розпилення*, наприклад за допомогою обертового електрода. Переваги цього методу полягають у тому, що розпилення можна проводити в інертному газовому середовищі чи вакуумі, забезпечуючи тим самим високу чистоту отриманих порошків за високої економічності процесу. Але головним є те, що цим методом можна отримувати порошки з матеріалів, які мають високу температуру плавлення і з яких отримати порошки розглянутими методами неможливо. Це можуть бути порошки чи гранули з тугоплавких металів чи сплавів, тугоплавких сполук, які широко використовуються для створення зносостійких композиційних матеріалів.

Для розпилення використовують електроди, виготовлені з первинного матеріалу діаметром 50...75 мм. Електрод, що обертається зі швидкістю до 20000 об./хв, оплавлюється за допомогою водоохолодженого електрода чи плазмового струменя. Утворений розплав центробіжними силами диспергується й охолоджується у вільному польоті. Отримані частинки мають сферичну форму. Розмір частинок залежить від діаметра електрода та кількості його обертів:

$$d = \frac{A}{\omega} \sqrt{\frac{\sigma_m}{D\rho_m}},$$

де ω – кутова швидкість обертання електрода; D – діаметр електрода; ρ_m – густина матеріалу електрода; σ_m – поверхневий натяг розплаву матеріалу; A – стала, $A = 3,0...3,5$.

Перспективним є також метод отримання порошків металів та сплавів *механічним диспергуванням розплавів*. Одним з варіантів такого розпилювання може бути розпилювання на установці конструкції Ю. І. Найді та А. Ю. Найді (рис.2.6). Принцип дії установки полягає у тому, що розплав металу чи сплаву, підготований певним методом, виливається в металоприймач, який підігрівається. Звідти розплав витікає через отвір у нижній частині металоприймача. Цівка розплаву подрібнюється за рахунок ударних лопаток (полет), які обертаються зі швидкістю від 2000 до 3500 об./хв залежно від типу сплаву та властивостей порошків, які необхідно отримати. Змінюючи швидкість обертання лопаток, можна змінювати гранулометричний склад порошків,

а отже, і їх технологічні властивості – насипну щільність, текучість та інші.

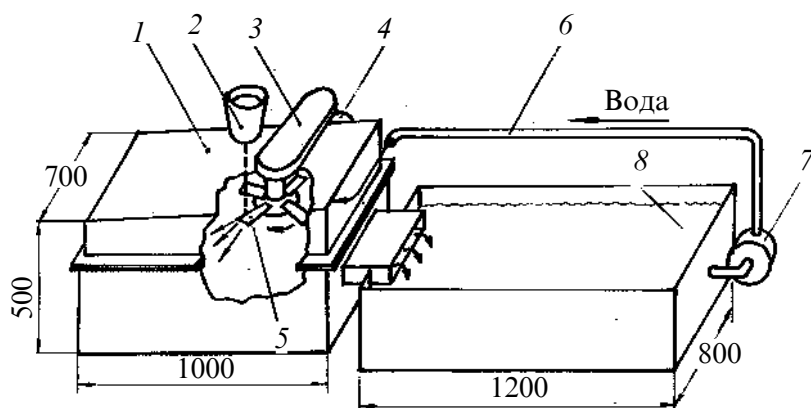


Рис. 2.6. Схема установки для механічного диспергування розплавів:

1 – корпус; 2 – металоприймач; 3 – клинопасова передача; 4 – електродвигун; 5 – полети; 6 – трубопровід; 7 – насос; 8 – приймальний бак

Частинки розплаву після подрібнення охолоджуються, потрапляючи у воду (або в іншу рідину), якою заповнена камера розпилення.

Після циклу розпилювання порошок зневоднюють, стабілізують, сушать та, в разі потреби, відпалюють в середовищі водню.

До переваг установки слід віднести її малі габарити, відсутність посудини для води (рідини), відстійників, а також фільтрів для її очищення, необхідних для отримання порошків на установках диспергування розплавів водою високого тиску.

Крім того, розглянутий метод одержання порошків дозволяє регулювати властивості отримуваних порошків за рахунок зміни умов охолодження продуктів диспергування в зоні подрібнення.

Цей метод можна використовувати для виготовлення порошків металів та сплавів на основі міді, нікелю та заліза для напилювання покриттів газотермічними методами. При цьому витрата азоту, який зазвичай використовують як енергоносіє у процесі отримання порошків таких сплавів розпилюванням розплавів газами, значно менша.

Для отримання порошків різноманітних металів та сплавів можливе використання *малогабаритних установок* марки "МУРР" конструкції НТУУ "КПІ" та ІПМ НАНУ, принципову схему яких показано на рис. 2.7.

Особливістю таких установок є те, що в них можна розпилювати розплави з використанням як енергоносія і рідини, і газів. При цьому завдяки замкнутій системі можливе багаторазове використання енергоносіїв, що значно знижує їх витрату, і таким чином досягається висока ефективність методу навіть у випадку використання енергоносіїв ви-

сокої вартості. Це можуть бути рідини, які вміщують інгібітори корозії, інертні гази, азот.

Останнє, у свою чергу, розширює номенклатуру порошків, які можна отримувати на установці. Це можуть бути порошки з різноманітних металів та сплавів на основі міді та заліза, високолегованих сталей, срібла, золота та інших.

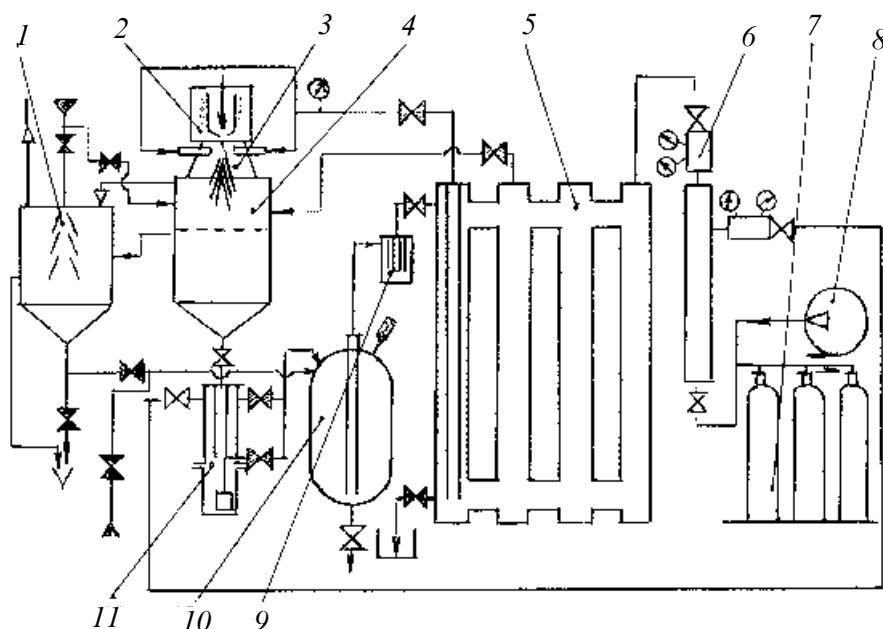


Рис.2.7. Принципова схема універсальної малогабаритної установки для отримання порошків металів та сплавів розпилюванням розплавів рідинами високого тиску та газами:

1 – циклон; 2 – металоприймач (піч плавлення); 3 – вузол розпилювання (форсунка); 4 – камера розпилювання; 5 – колони високого тиску; 6 – ресивер; 7 – рампа; 8 – компресор; 9 – фільтр; 10 – проміжний бак; 11 – збірник порошку

Розглянуту установку доцільно використовувати для одержання невеликих партій порошку, що особливо ефективно за невеликих масштабів виробництва або в разі отримання порошків для напилювання покриттів газотермічними методами. Продуктивність установок може становити 20...50 кг/год.

2.1.3. Порошки сплавів

Порошки сплавів найбільш поширені для напилювання покриттів газотермічними методами. Відомості про їх види, характеристики (властивості), умови напилювання покриттів з них та галузі застосування достатньо описані в науково-технічній і довідковій літературі. Для по-

значення марок сплавів використовують загальноприйняту у металознавстві інденфікацію. Так, елементи, які входять до складу сплаву, позначають так: Н – нікель; К – кобальт; Т – титан; Ю – алюміній; Х – хром; М – молібден; С – силіцій; Г – магній; В – вольфрам; Ф – ванадій; Р – бор; Д – мідь. Щодо порошків, використовуваних для напилювання газотермічними методами, при позначенні марки також враховується вид порошку та метод його отримання. Наприклад, порошок сплаву, отриманого розпилюванням розплавів, позначається – ПР, порошкова суміш – ПС, порошок гранульований – ПГ, порошок терморегулюючий – ПТ. Так, сплав ПР-Х23Н28М3Д3Т вміщує 23 % хрому, 28 % нікелю, 3 % молібдену, 3 % міді, 1 % титану.

Порошки сплавів, які використовують для напилювання покриттів, можна розділити на такі групи: порошки інтерметалевих сплавів; порошки сплавів на основі заліза; порошки чавунів; порошки сплавів на основі кобальту; порошки самофлюсівних сплавів.

Інтерметалеві сплави. Найбільш поширеного застосування набули сплави Ni–Al, Ni–Ti, Ti–Ni та Ni–Al.

Так, сплав ПН70Ю30, який має температуру плавлення 1600 °С, високу стійкість проти окиснення на повітрі, може використовуватися для напилювання жаростійких покриттів на деталі, які працюють за температур до 1500 °С, а також у контакті з лугами. Покриття з цього сплаву мають високу твердість і, як наслідок, зносостійкість і тому їх можна наносити на поверхні тертя. Незважаючи на високу твердість, вони можуть оброблятися різанням.

Сплав ПН85Ю15 має температуру плавлення 1400 °С, а також високу стійкість проти окиснення і може використовуватися для напилювання жаростійких покриттів на деталі, які працюють за температури до 1300 °С. Завдяки своїй високій корозійній стійкості використовується для отримання покриттів на деталі машин та механізмів, які працюють в агресивних середовищах, зокрема в контакті з кислотами та лугами. Твердість покриття з такого сплаву відносно нижча, ніж попереднього сплаву, але воно також зносостійке. Слід брати до уваги, що покриття зі сплаву ПН85Ю15 дещо крихке, тому його можна наносити на деталі, які не мають ударних навантажень, наприклад, для відновлення посадкових поверхонь валів. Завдяки високій міцності зчеплення покриття з такого сплаву зі сталлюю основою (40...45 МПа) його можна використовувати для напилювання перехідних прошарків при напилюванні інших покриттів.

Сплав ПТ88Н12 плавиться за температури 1400 °С. Має властивості, близькі до властивостей попереднього сплаву. Міцність зчеплення зі

сталевою основою становить 45...55 МПа. Використовується для напилювання з нього жаро- та зносостійких покриттів, наприклад для відновлення та зміцнення поверхні плунжерів та штоків гідроприводів, втулок та валів гідронасосів і т.ін.

Сплав ПТ65Ю35, температура плавлення якого становить 1460 °С, здебільшого використовують для напилювання жаростійких покриттів при відновленні деталей металургійного та термічного обладнання.

Порошки сплавів на основі заліза. До цього класу матеріалів для напилювання покриттів газотермічними методами належать порошки з різноманітних вуглецевих та легованих сталей. Це можуть бути порошки вуглецевих сталей 10, 50, У8А, У12А, порошки легованих сталей, особливо нержавіючих ПРХ18Н9, Х18Н9Т, П2Х13, ПРХ23Н28МЗДЗТ, Р18, ШХ15, сталі іноземних марок М41С(F), 316АІSІ. Такі сталі мають високу твердість (50...55 HRC), яка залежить від виду та кількості легувальних елементів. Для напилення також використовують сплави на основі заліза систем FeCrBSi (колмоної), FeNiAlCu, FeCrAlY та евтектичні сплави марок ПР18Х16Н8ФЗТР, ПР29Х14Ф12Д, ПР10Г10Т11Р5 і т. ін.

Галузі застосування порошків для напилювання покриттів дуже різноманітні. Їх застосовують передусім для ремонту та відновлення деталей різноманітних машин та механізмів, наприклад маточин валів та зубчастих коліс.

Поширене їх застосування для створення зносостійких покриттів. Так, високолеговані сталі використовуються для напилювання на шийки валів механізмів, які працюють в умовах дії абразивних мас (змішувачі, бетономішалки, екструдери), підшипники та сальники. При цьому стійкість таких деталей збільшується в десятки разів. Нержавіючі сталі одночасно можна використовувати для напилювання зносостійких та корозійностійких покриттів на деталі нафтодобувної, хімічної, суднобудівної та інших галузей виробництва. З них напилюють покриття на деталі, які працюють в умовах абразивного зносу – витяжні вентилятори, пилезбірники циклонів, сопла гідравлічних турбін, деталі друкувальних машин та ін.

Особливістю напилювання порошків сплавів на основі заліза, особливо високолегованих, є те, що покриття з них не можна оплавляти на повітрі через загрозу окиснення елементів, що мають високу спорідненість з киснем і входять до їх складу.

Порошки чавунів. Як матеріал для напилювання покриттів можна використовувати чавуни вітчизняних марок СЧ18-36, ПР-ЧН15Д7, за-

рубіжних марок М 92F, МРА ZIS 555 та інші чавуни, особливо з високим умістом силіцію. Порошки чавунів використовують для напилювання зносо- та корозійностійких покриттів, а також для створення покриттів, стійких до адгезійного зносу, наприклад покриттів на твердих поверхнях підшипників. У цьому випадку збільшується стійкість матеріалу – пари тертя з алюмінієм до схоплення та заїдання.

Однією з переваг чавунів перед іншими сплавами на основі заліза є їх значно менша вартість.

Порошки сплавів на основі кобальту. До порошків сплавів на основі кобальту, які можна використовувати для напилювання покриттів належать сплави систем Co–Cr–Al–Y, Co–Cr–Ni–W, Co–Cr–W–Ni, Co–Ni–Cr, Co–Mo–Cr–Si. Це різні марки стелітів, алоїв, колmanoїв, трибалоїв, порошки марок ПГ-АН15, ПГ-10К-01 та ін. Покриття з таких сплавів мають твердість 45...60 HRC, яка залежить від складу сплаву, високу корозійно-, жаро- та зносостійкість. Завдяки цьому порошки сплавів кобальту використовують для нанесення покриттів на елементи запірної арматури в ядерній енергетиці, хімічній та нафтодобувній промисловості, двигунах внутрішнього згоряння, ущільнювальних покриттів та покриттів іншого призначення на деталях газотурбінних двигунів, наприклад лопаток. Такі сплави також використовують для ремонту та відновлення відповідних деталей.

Основним недоліком сплавів на основі кобальту є їх відносно висока вартість.

Порошки сплавів на основі міді. Для напилювання покриттів використовують Cu–Al (ПГ-19М-01, ПГ-АН 12, LCU-2), Cu–Ni (ПГ-АН13, МА-1, LSN-1, М 57-NS), Cu–Zn (ПЛ-63, латуні), Cu–Sn та Cu–P (ПГ-АН10, ПГ-АН11, ПГ-АН14) – сплави, свинцеві бронзи.

Сплави на основі міді використовують передусім для напилювання антифрикційних та зносостійких покриттів. Це різного типу покриття на плунжерах, втулках валів, стрижнях клапанів, деталях шасі літаків. Підшипники з покриттями зі свинцевої бронзи можуть працювати в узлах тертя з великими навантаженнями. Покриття на поверхні тертя з бронз та латуней потребують мінімуму змащування, їх працездатність у декілька разів вища, ніж працездатність деталей, виготовлених з литих матеріалів.

Покриття з бронз мають високу стійкість проти корозії, тому їх можна напилювати на деталі, які працюють в контакті з морською водою (засуви, гребні гвинти), деталі хімічної апаратури.

Завдяки високій міцності зчеплення покриттів зі сплавів міді й алюмінію з поверхнею різних матеріалів, їх використовують для напилювання проміжних підшарів під час створення інших покриттів.

Порошки сплавів на основі нікелю. Серед сплавів на основі нікелю поширеного застосування набули Ni–Cr(ПХ40Н60, ПХ20Н80, плазmateкс-NiCr, амperi 250), Ni–Cr–Si, Ni–Al, Ni–Ti, Ni–Cr–Al та Ni–Cr–B–Si-сплави. Останні належать до групи самофлюсівних сплавів (більш детально їх характеристики розглянемо далі).

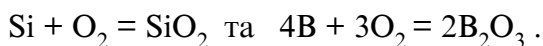
Сплави на основі нікелю застосовують для нанесення теплозахисних, жаро- та корозійностійких покриттів. Так, зі сплаву нікелю та хрому можна напилювати покриття з робочою температурою до 1000 °С на деталі пічного обладнання, оснастки для термічної обробки деталей, головки поршнів двигунів внутрішнього згоряння, вихлопні труби, камери згоряння парових котлів, деталі обладнання хімічної промисловості та морських споруд.

Нанесення покриттів зі сплавів на основі нікелю доцільне для ремонту та відновлення деталей з відповідних матеріалів.

Завдяки високій міцності зчеплення покриттів з основою зі сплавів на основі заліза їх можна використовувати для напилювання проміжних підшарів при нанесенні інших покриттів.

Порошки самофлюсівних сплавів. Самофлюсівні сплави (СФС) посідають одне з провідних місць серед матеріалів, які застосовуються для напилювання покриттів на деталі машин та механізмів з метою їх відновлення, зміцнення, захисту від дії навколишнього середовища – вологи, хімічно активних речовин та газів, температури та ін. До СФС належать сплави на основі нікелю, заліза та кобальту, які містять у своєму складі бор та силіцій у кількості не менше 1,5 %. Одна з переваг таких сплавів – те, що покриття з них можна оплавляти, внаслідок чого досягається висока міцність зчеплення з основою (до 450 МПа), майже стовідсоткова щільність і, як наслідок, високі експлуатаційні властивості деталей з такими покриттями. Оплавлення можливе в тих випадках, коли сплави мають властивість самофлюсівності, а їх розплави змочують поверхню напилювання.

У загальному випадку сутність процесу самофлюсівності полягає в тому, що під час нагрівання таких сплавів до температури 1000...1200 °С відбувається їх плавлення. При цьому, якщо цей процес відбувається у контакті з окиснювальним середовищем, то складові сплаву будуть окиснюватись. За наявності в сплавах бору та силіцію, які мають високу спорідненість до кисню, вони будуть окиснюватись передусім з утворенням відповідних оксидів згідно з реакціями



Отримані оксиди утворюватимуть боросилікатні шлаки, температура плавлення яких з умістом оксиду силіцію до 80 % завжди менша від температури плавлення сплаву (рис. 2.8), зазвичай 850...950 °С.

Завдяки цьому ще до початку активного окиснення інших складових сплаву та матеріалу основи на його поверхні буде створюватись

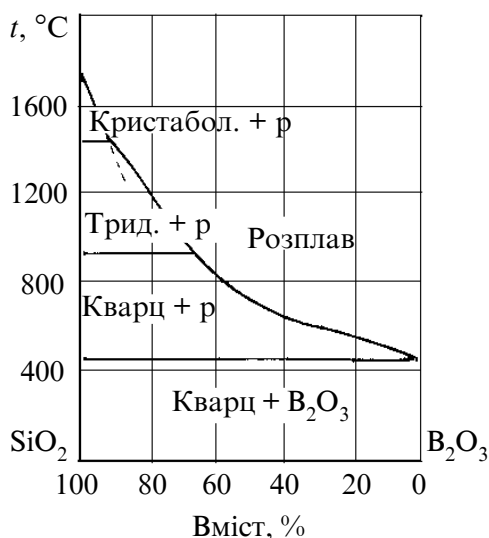


Рис. 2.8. Діаграма стану системи $B_2O_3 - SiO_2$

тонкий прошарок розплаву боро-силікатного шлаку, який захищатиме від подальшого окиснення складові сплаву. Позитивним в цьому процесі те, що ці шлаки активно взаємодіють з оксидами заліза, кобальту, хрому, тугоплавких металів, розчиняючи їх і, тим самим, звільняючи поверхню від них. Останнє сприятиме підвищенню якості зчеплення покриттів із СФС з основою та формуванню покриттів з високими характеристиками міцності зчеплення між структурними складовими, особливо композиційних покриттів за участю СФС.

Самофлюсівні сплави на основі нікелю. Основні властивості СФС на основі нікелю – низька температура плавлення за наявності зони "ліквідус–солідус", висока твердість та зносостійкість, жароміцність та жаростійкість, стійкість у багатьох агресивних середовищах. Ці властивості сплавів забезпечуються наявністю в них таких легувальних елементів, як хром, бор, силіцій, вуглець. Уміст бору в сплавах може змінюватись в межах 1,0...4,0 %, силіцію – 2,0...5,0 %, хрому – 5,0...27,0 %, вуглецю – до 1,0 %. Крім цих елементів до складу СФС можуть входити вольфрам, молібден та інші карбідо- і боридотвірні елементи. У цьому випадку значно збільшується зносостійкість та жароміцність покриттів з таких сплавів. Уведення до складу СФС марганцю, міді та фосфору сприяє підвищенню триботехнічних властивостей покриттів та знижує температуру плавлення сплавів.

Властивості СФС значно залежать від їх структури. Так, сплави, які містять 8,0...20,0 % хрому та 1,5...4,5 % бору, здебільшого мають трифазну структуру: твердий розчин, бориди нікелю та хрому. У разі легування сплавів силіцієм останній не створює самостійних фазових складових і входить до твердих розчинів. Силіцій збільшує активність хрому в твердих розчинах, що спричинює утворення його боридів і за наявності в складі сплавів вуглецю – карбідів хрому. Вуглець у сплавах системи нікель – хром – силіцій – бор знаходиться переважно в складі карбідів хрому та інших карбідотвірних елементів. Таким чином, за структурою СФС на

основі нікелю являють собою композиційні матеріали з легованою нікелевою матрицею та карбідними та борідними фазами, що зміцнюють її.

Твердість СФС на основі нікелю, за інших однакових умов, визначається вмістом бору та силіцію і змінюється залежно від ступеня легування у межах 40...60 HRC, що зумовлюється збільшенням кількості карбідних та боридних фаз. Збільшення вмісту силіцію також сприяє підвищенню твердості сплавів. Зміна вмісту заліза до 10 % майже не змінює твердості.

Загалом комплексний вплив легувальних елементів на твердість СФС на основі нікелю може бути встановлений за допомогою рівнянь регресії. Так, згідно з П.В. Владковим для системи Ni–Cr–B–Si–C–Fe залежність між твердістю СФС та вмістом в ньому складових має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \text{HRC} = & -11,1 - 4,98C_2 + 10,1\text{Si} - 0,516\text{Si}_2 + 1,6\text{Cr} - 0,0385\text{Cr}_2 + 19,5\text{B} - \\ & - 0,277\text{Fe} - 1,18\text{CSi} + 0,275\text{CCr} + 0,649\text{CFe} - 0,04\text{SiCr} - 1,55\text{SiB} + \\ & + 0,553\text{SiFe} - 0,227\text{CrB} - 0,0106\text{CrFe} - 0,136\text{BFe}. \end{aligned}$$

Згідно з цим рівнянням найбільший вплив на твердість покриттів мають бор та силіцій.

Високотемпературна твердість СФС на основі нікелю залежить від вмісту бору, вуглецю та заліза і, нагріваючись до температури 700 °С, зберігається у межах 1500...2000 МПа. При цьому сплави з більшим вмістом вуглецю мають більшу твердість.

Температура плавлення СФС на основі нікелю змінюється в межах 1000...1200 °С залежно від вмісту бору та силіцію.

Високу зносостійкість СФС на основі нікелю зумовлено тим, що в різних умовах тертя та зносу вони являють собою матеріали з високим рівнем структурної пристосовуваності в трибосистемах за рахунок утворення на поверхні тертя вторинних структур, які забезпечують мінімальний знос. Так, наприклад, зносостійкість покриттів із СФС на основі нікелю в умовах абразивного зносу в 4...100 разів вища, ніж у термооброблених сталей, а також сталей з хіміко-термічною обробкою.

Такі властивості СФС зумовлюють їх широке використання для напилювання зносостійких, корозійностійких, жаростійких, теплозахисних покриттів, покриттів, які напилюються з метою відновлення та зміцнення поверхонь деталей різного призначення. Так, згідно з рекомендаціями фірми "Метко", США, СФС на основі нікелю доцільно використовувати для напилювання покриттів:

стійких до зносу від дії абразивних частинок за робочих температур

до 540 °С і вище (шнеки бетономішалок, штоки грязьових насосів, штанги для осадних труб у нафтодобувній промисловості, з'єднувальні тяги нафтових насосів та ін.);

стійких до зносу в разі дії на них твердих поверхонь та абразивних частинок в умовах низьких температур;

стійких до заїдання.

Крім того, СФС на основі нікелю набули широкого застосування для напилювання жароміцних та жаростійких покриттів на деталі термічного обладнання, двигунів внутрішнього згорання, газотурбінних двигунів, на деталі обладнання хімічної промисловості та деталі, які експлуатуються в умовах підвищеної вологості і морської води.

Самофлюсівні сплави на основі нікелю також широко застосовують у складі композиційних матеріалів.

Основним недоліком СФС на основі нікелю є їх висока вартість, зумовлена дефіцитністю та високою вартістю первинних компонентів для їх виготовлення, які зазвичай використовують у чистому вигляді. Існують також складності введення в розплав таких елементів, як бор та силіцій, зумовлені їх малою густиною. Останнє зумовлює їх вигорання та перехід у шлаки і збільшує їх витрату.

Самофлюсівні сплави на основі заліза. Самофлюсівні сплави на основі заліза мають суттєву перевагу перед подібними сплавами на основі нікелю – відносно меншу вартість (у деяких випадках на порядок), менший вміст дефіцитного в Україні нікелю, первинні компоненти можна використовувати у вигляді феросплавів, які менш дефіцитні та мають меншу вартість, ніж чисті елементи.

У науково-технічній літературі СФС на основі заліза описані значно менше, ніж СФС на основі нікелю. Характеризувати такі сплави можна, виходячи із загального принципу, що до СФС належать сплави, які містять бор і силіцій у кількості понад 1,5 %. Склад та деякі характеристики таких сплавів наведено в табл. 2.7.

Таблиця 2.7. Характеристика сплавів на основі заліза, легованих бором та силіцієм

Марка	Вміст легувальних елементів, %						Твердість, HRC
	Ni	Cr	B	Si	C	Інші	
ПГ-ФБХ6-2	–	32,0...37,0	1,3...2,0	1,00...2,50	3,50...5,50	–	52
240X29C2P2	–	29,0	1,7	2,00	2,40	Mn	55...62
ПП-АН140	–	7,0...12,0	0,5...0,6	1,00...2,00	0,30...0,80	Mn, Ti	58...60
FeO4	22	17,1	2,2	3,30	0,77	–	–
У36Х18Р	–	18,0	1,1	0,65	3,60	Mn	786 HV
У38Х24РГ4	–	24,0	1,1	0,40	3,80	Mn	780HV
ПГ-Ж14	33...39	13,0...17,0	2,0...2,8	2,00...3,00	1,20...1,80	Mo, Cu	–

Згідно з діаграмою стану системи Fe–Ni–Cr–B–Si в структурі таких сплавів можуть бути γ -Fe, бориди заліза Fe_2B і хрому Cr_2B , борокарбідна фаза, склад якої можна визначити, як $(\text{Cr,Fe})_{23}(\text{B,C})_6$. У потрібній системі Fe–B–Cr існують фази γ -Fe, Fe_2B , Cr_2B , Cr_4B , Cr_5B_3 , Cr_3B .

У структурі сплавів, які можна використовувати для напилення покриттів, наприклад у сплаві 08X17H8C5Г2, в аустенітно-феритній структурі з'являється боридна евтектика, яка складається здебільшого з боридів хрому, а також заліза та силіцію. Кількість цієї фази в структурі сплавів збільшується зі збільшенням вмісту бору.

Структура сплаву ПП-АН140 така: мартенсит, карбіди і бориди у складі евтектики та невелика кількість аустеніту.

Покриття зі сплаву типу X13P3C3Г1 мають заевтектичну структуру, в дрібнозернистій евтектиці містяться надлишкові кристали карбоборидів типу $(\text{Cr,Fe})_{23}(\text{B,C})_6$.

У сплавах, легованих бором та силіцієм, з різним вмістом хрому та вуглецю збільшення вмісту силіцію сприяє збільшенню вмісту карбоборидної фази, що може бути зумовлено впливом силіцію на розчинність вуглецю в залізі.

Зменшення в сплавах вмісту бору сприяє тому, що в структурі надлишкова фаза представлена переважно карбідом Cr_7C_3 .

Найбільш повно дослідження процесів отримання та властивостей самофлюсівних сплавів на основі заліза (СФЖ) проведено в роботах А.М. Степанчука та О.О. Нечипоренка в НТУУ "КПІ". Розроблено СФЖ марок СФЖ-КПІ-1, СФЖ-КПІ-2, СФЖ-КПІ-3. Ці сплави мають властивості, притаманні СФС. Покриття з них здебільшого мають експлуатаційні властивості, які відповідають властивостям СФС на основі нікелю та кобальту. Властивості сплавів (твердість, зносостійкість, структура, температура плавлення та ін.) залежать від їх складу, який може змінюватись у таких межах, %: Ni = 15...40; Cr = 3,5...10,0; B = 2...4, Si = 1...3; C = 0,8...2 (основні елементи); Mo = 0...3,5; Cu = 0...8; Mn = 0,5...1,5; P = 0...0,8.

Залежність твердості та зносостійкості СФЖ від складу за А.М. Степанчуком та О.О. Нечипоренком можна подати за допомогою рівнянь регресії:

$$Y_1 = 45 - 3,1X_1 - 0,4X_2 + 6,6X_3 - 1,9X_4 + 6,1X_5;$$

$$Y_2 = 0,42 + 0,0025X_1 + 0,025X_2 + 0,05X_3 + 0,015X_4 + 0,045X_5,$$

де Y_1 , Y_2 – твердість та зносостійкість сплаву; X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 – вміст нікелю, хрому, бору, силіцію та вуглецю в сплаві відповідно.

У самофлюсівних сплавах на основі заліза найбільш суттєво впливають на величину твердості та зносостійкості бор, вуглець та нікель. При цьому збільшення вмісту бору та вуглецю призводить до збільшення

твердості та зносостійкості, а нікелю – до зменшення твердості. Варіюючи вмістом легувальних елементів, можна отримати необхідну структуру сплавів, які мають задані твердість та зносостійкість для роботи у певних умовах. Так, сплави, які містять, %: бору – 3,0...4,0; вуглецю – до 2,0; силіцію – 2,0...3,0; нікелю – 20,0...30,0, мають дрібнозернисту структуру, твердість – 50...55 HRC та відносну зносостійкість 0,6...0,75. Уведення до складу сплавів до 10 % легуючих елементів збільшує твердість до 60...62 HRC за відносної зносостійкості 0,8. Важливе значення для СФС, призначених для газотермічного нанесення покриттів, має їх температура плавлення, оскільки вона визначає технологічні параметри нанесення покриттів та їх оплавлення. Самофлюсівні сплави на основі заліза мають температуру плавлення 1243...1493 К. При цьому у сплавах, які не містять фосфор та мідь, температура плавлення вище – 1313...1493 К. Уведення цих елементів до складу сплавів знижує їх температуру плавлення на 80...100 К. Найнижчу температуру плавлення мають сплави, які містять 4,0...5,0 % міді та 0,4...0,5 % фосфору за мінімального вмісту хрому 4,0...5,0 %. Збільшення вмісту хрому в сплавах, як таких, що містять фосфор та мідь, так і без них, спричинює збільшення температури плавлення, що зумовлено властивостями хрому та його сполук. Останні більш тугоплавкі, ніж залізо та його сполуки з бором і вуглецем.

Важливою характеристикою СФС є кут змочування його розплавами різних матеріалів, від якого залежить можливість оплавлення покриттів з цих сплавів та перебіг процесів сплавоутворення під час напилювання композиційних покриттів за їх участю. Кут змочування СФЖ-сталей близький до нуля. Кут змочування карбідів перехідних металів зменшується під час переходу від карбідів металів IV^a підгрупи таблиці Д.І. Менделєєва до карбідів перехідних металів VI^a підгрупи і зменшується зі збільшенням часу і температури змочування.

Галузі застосування СФЖ слід передбачувати такі самі, як і СФС на основі нікелю, особливо для напилювання зносостійких покриттів, покриттів, стійких проти газоабразивного зносу, покриттів, які напилюються з метою відновлення та зміцнення деталей різного призначення. Але слід зазначити, що вартість сплавів СФЖ набагато менша, ніж вартість СФС на основі нікелю.

Методи отримання порошків сплавів. Порошки сплавів можна отримувати багатьма методами, використовуваними для отримання порошків металів.

Механічні методи отримання порошків сплавів доцільно використовувати у тому випадку, коли як первинну сировину використовують відходи металообробної промисловості або інших виробництв (стружку, шліф-порошки, обрізки дроту, дрібний скрап). Для цього використовують млини та умови розмелювання, які були висвітлені вище.

Механічні методи також можна використовувати у поєднанні з іншими методами отримання порошків сплавів, які не забезпечують задані властивості порошків, особливо стосовно оптимального розміру їх частинок.

Найбільш прийнятний метод отримання порошків сплавів для напилювання покриттів – метод диспергування розплавів. Але треба брати до уваги, що в процесі отримання цим методом порошків високолегованих сплавів на основі заліза, які містять елементи з високою спорідненістю з киснем, останні можуть окиснюватись. Тому особливу увагу необхідно приділяти вибору енергоносія. Найбільш придатні у цьому випадку інертні гази та азот. Ураховуючи високу вартість цих газів та велику їх витрату в разі форсунокового розпилення, доцільно використовувати для розпилювання механічне диспергування розплавів, розпилення в малогабаритних установках типу "МУРР", та відцентрове розпилення. Характеристика цих методів наведена вище.

Найбільш придатний метод розпилювання розплавів для отримання порошків СФС. У цьому випадку завдяки їх властивості самофлюсування вимоги до вибору енергоносія знижені.

Для отримання порошків високолегованих сплавів рідиною обов'язковою вимогою до неї є її антикорозійні властивості. Такою рідиною може бути вода з додаванням до неї інгібіторів корозії, гас.

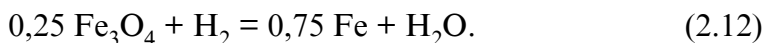
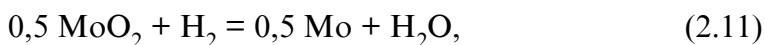
Подальше перероблення порошків високолегованих сплавів після розпилення має забезпечувати умови, які б попереджали взаємодію цих порошків із зовнішнім середовищем. Для цього використовують пасивацію поверхні порошків, сушіння проводять у вакуумі та ін.

Як первинні матеріали для отримання порошків розпиленням розплавів можна використовувати відповідний скрап, який перед розпиленням розплавляють, або готувати первинний розплав з компонентів традиційними металургійними методами.

Порошки сплавів також можна отримувати сумісним відновленням оксидів металів. Цей метод застосовують у тих випадках, коли метали, що входять до складу сплаву, мають низьку спорідненість з киснем, наприклад Cu, Fe, Co, Ni, Mo, W. Можливе також сумісне відновлення оксидів металів комбінованим відновником з додаванням вуглецю.

Термодинамічні особливості отримання порошків сплавів майже такі самі, як і в разі отримання порошків окремих металів відновленням воднем, вуглецем, хоч у цьому випадку на константу рівноваги впливають активності металів сплаву.

Так, наприклад, за сумісного відновлення оксидів молібдену та заліза відбуваються реакції:



Константу рівноваги реакції (2.11) визначають із співвідношення

$$K_1 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \alpha_{\text{Mo}}^{1/2},$$

де α_{Mo} – активність молібдену, що визначається за формулою

$$\ln \alpha_{\text{Mo}} = \ln X_{\text{Mo}} + (1 - X_{\text{Mo}})^2 \frac{Q}{RT},$$

Q – енергія змішування молібдену і заліза для твердого розчину, яка дорівнює 25 кДж/моль; X_{Mo} – молярна частка молібдену в твердому розчині Fe–Mo. Для реакції (2.12) константа рівноваги

$$K_2 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \alpha_{\text{Fe}}^{3/4},$$

де α_{Fe} – активність заліза у твердому розчині, що визначається за формулою

$$\ln \alpha_{\text{Fe}} = \ln X_{\text{Fe}} + (1 - X_{\text{Fe}})^2 \frac{Q}{RT},$$

де X_{Fe} – молярна частка заліза у твердому розчині Mo–Fe.

Для відновлення оксидних систем, у яких один з оксидів відновлюється легше, відбувається ефект взаємного впливу оксидів. При цьому важковідновлювальний оксид уповільнює до якоїсь міри відновлення легковідновлювального. У свою чергу, легковідновлювальний оксид, відновлюючись до металу, робить каталітичний вплив на відновлення важковідновлювального оксиду.

Поряд з термодинамічними характеристиками на кінетику процесу сумісного відновлення оксидів металів і подальшого процесу сплавоутворення значно впливає площа контакту між компонентами первинної шихти. Чим більша контактна поверхня, тим інтенсивніший процес сплавоутворення, оскільки лімітуюча стадія процесу отримання порошків сплаву – процес сплавоутворення, швидкість якого визначається швидкістю взаємної дифузії компонентів. Цей процес для сумісного відновлення оксидів характеризується відносно великою швидкістю, що спричиняється вищою активністю частинок металу, утвореного безпосередньо з оксидів, зумовленою недосконаlostями кристалічної ґратки.

Особливістю кінетики процесів отримання порошків сплавів є те, що на відміну від отримання порошків чистих металів, у цьому випадку

після стовідсоткового відновлення оксидів необхідно забезпечити ізотермічну витримку, як для гомогенізації сплаву.

Загалом процес сплавоутворення у разі сумісного відновлення оксидів має малу швидкість і отримані при цьому продукти не завжди гомогенні. Але цей недолік у випадку отримання порошків сплавів для напилювання покриттів не має суттєвого значення, оскільки кінцева гомогенізація сплаву може відбуватись у процесі напилювання покриттів та їх оплавлення.

Для отримання порошків сплавів, до складу яких входять елементи з високою спорідненістю з киснем, наприклад Cr, Ti, Al та інші, можна застосовувати метод сумісного відновлення сумішей оксидів і металевих порошків гідридом кальцію. Він дозволяє виготовляти порошки сплавів без обмежень за хімічним складом. Загальний вигляд реакції за участю k компонентів має вигляд:

$$\sum_{n=1}^k A_n \{ \text{Me}_{a_n}^n \text{O}_{b_n} \} + \sum_{n=1}^k A_n B_n \{ \text{CaH}_2 \} =$$

$$= \sum_{n=1}^k A_n B_n \{ \text{CaO} \} + \sum_{n=1}^k A_n B_n (\text{H}_2) + \sum_{n=1}^k [A_n B_n \text{Me}^n],$$

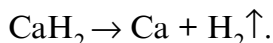
де n – порядковий номер (від 1 до k) компонента шихти (оксиду, металу) і відповідного йому металу в готовому сплаві; k – кількість компонентів шихти (максимальне значення n); A_n , B_n – кількість атомів і кількість атомів кисню у молекулі оксиду відповідно.

Термодинамічні особливості отримання порошків сплавів відновленням гідридом кальцію аналогічні відновленню оксидів важковідновлювальних металів. Як і в разі відновлення індивідуальних оксидів, для отримання сплавів важливе значення має тепловий ефект реакції відновлення, що визначає умови цього процесу.

За сумісного відновлення оксидів на тепловий ефект, крім стехіометричності шихти, істотно впливає склад первинної шихти. Як видно з табл. 2.8, величину теплового ефекту реакції можна значною мірою змінювати, додаючи до складу первинної шихти не оксиди, а чисті метали частково чи повністю відповідно до потрібної їх кількості в готовому сплаві.

Механізм відновлення суміші оксидів металів – складний процес. На його хід може впливати взаємодія оксидів, причому вона інтенсифікується з підвищенням температури. Якщо оксиди металів мають різну спорідненість з киснем, на них можуть впливати раніше відновлені метали в процесі відновлення важковідновлювальних оксидів. У разі

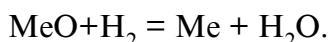
відновлення гідридом кальцію останнє зумовлено тим, що під час нагрівання шихти перебігає реакція



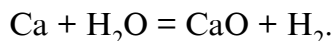
Таблиця 2.8. Теплові ефекти реакцій відновлення

Сплав	Склад первинної шихти для отримання 1 кг сплаву, кг			Тепловий ефект на 1 кг шихти, кДж	Характер реакції
	Оксид	CaH ₂	Шихта		
X18H15	Fe ₂ O ₃ – 0,957 Cr ₂ O ₃ – 0,263 NiO – 0,191	1,187	2,598	360	Бурхлива (вибух під час нагрівання)
	Fe – 0,670 Cr ₂ O ₃ – 0,263 NiO – 0,191	0,356	1,48	117	Спокійна
	Fe – 0,670 Cr ₂ O ₃ – 0,263 Ni – 0,150	0,24	1,323	118	Те саме
X20H80	Ni – 0,800 Cr ₂ O ₃ – 0,292	0,266	1,358	68	—”—
	NiO – 1,015 Cr ₂ O ₃ – 0,292	0,758	2,065	360	Бурхлива (вибух під час нагрівання)

Виділений водень в активному стані може відновлювати легковідновлювальні оксиди, наприклад заліза, нікелю, кобальту, молібдену, за реакцією



Утворена водяна пара не сприяє окисненню металів, оскільки вона взаємодіє з кальцієм за реакцією



Із підвищенням температури відновлення до 1100...1200 °С майже всі оксиди відновлюються кальцієм. При цьому досягається задовільний контакт оксидів з відновником, оскільки кальцій за температури відновлення частково перебуває у газоподібному вигляді і тиск його парів становить 0,0133 МПа.

Підвищення температури не тільки прискорює процес відновлення оксидів, але й сприяє інтенсифікації сплавоутворення. Наприклад, у разі відновлення оксидів заліза, нікелю і хрому за температури 1000 °С утворення сплаву майже не спостерігається і в результаті отримують суміш порошків. Водночас підвищення температури до 1200 °С і достатнє витримання за такої температури приводить до повної гомогенізації сплаву.

Висока температура процесу також сприяє отриманню більших частинок, що зумовлено їх агломерацією. При цьому, чим дисперсніші

частинки первинних цих металів, тим вищий ступінь агломерації. Підвищення ступеня агломерації зумовлено підвищеною активністю дрібних частинок.

Загалом потрібні властивості отриманих порошків сплавів визначаються властивостями початкових речовин – умістом домішок, розміром частинок, якістю їх змішування. Для інтенсифікації процесів сплавоутворення розмір початкових частинок порошків оксидів і металів має бути якомога меншим для забезпечення більшої контактної поверхні між компонентами шихти.

На гомогенність отримуваних сплавів дуже впливає якість змішування первинних компонентів. Якщо вміст одного чи декількох компонентів у шихті малий, то змішування механічними методами майже неможливе. Тут варто застосовувати методи хімічного змішування, коли речовина вводиться в шихту у вигляді водневого розчину солі. Під час випаровування сіль з розчину рівномірно осідає на поверхні частинок основного компонента.

Методи регулювання розміру частинок отримуваних порошків сплавів аналогічні методам, застосовуваним для металотермічного відновлення металів.

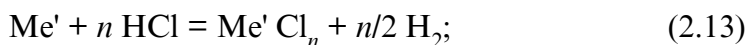
Важливого значення для отримання порошків сплавів набуває технологічність утвореного продукту – спека, який зазвичай підлягає гідрометалургійній обробці безпосередньо чи після попереднього дроблення.

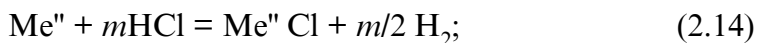
Зі зменшенням умісту оксидів у первинній шихті спек зміцнюється, що утруднює його механічне дроблення і подальше очищення в процесі гідрометалургійної обробки.

Для отримання порошків для напилювання покриттів зі сплавів на основі заліза легованими елементами, що утворюють важковідновлювальні оксиди (Ti, V, Cr, Mn, S та ін), які економічно не вигідно або складно отримати іншими методами, можна застосовувати *метод термодифузійного насичення з точкових джерел*. Сутність методу полягає в тому, що готують суміш з порошків відповідних металів та хлористого амонію (NH_4Cl), завантажують її у герметичний контейнер і нагрівають до температури 1000...1100 °C, витримуючи за цієї температури 4...6 год. Під час процесу хлористий амоній розкладається з утворенням хлористого водню і аміаку:



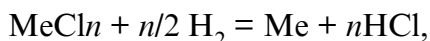
Хлористий водень взаємодіє з металевими порошками, в результаті чого утворюються хлориди відповідних металів, які надалі беруть участь у процесі дифузійного насичення. При цьому відбуваються реакції:





У результаті реакцій (2.13) і (2.14) утворюються хлориди металів у складі шихти, а відповідно до реакції (2.15) хлориди взаємодіють з поверхнею металевих порошків з утворенням активних атомів металів, які дифундують у глибину металу, на поверхні якого вони виділились, утворюючи сплав. При цьому можливе як одностороннє, так і двостороннє перенесення. В основі спрямованого перенесення металів через газову фазу лежать закономірності, пов'язані з їх властивостями та властивостями їх хлоридів. Напрямок перенесення металів пов'язаний з ізобарно-ізотермічним потенціалом реакції утворення хлоридів з простих речовин, а взаємодія з HCl – з теплою сублимації і енергією кристалічної ґратки металів. Метал переноситься від речовини, що зазнала значної зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу під час його утворення, до речовини з меншою її зміною чи від металу з меншою теплою сублимації і енергією кристалічної ґратки до металу з великими значеннями цих величин.

Одночасно з відновленням хлоридів, що супроводжується утворенням активних атомів металів, утворюється хлористий водень за реакцією



який взаємодіє з металевими порошками, утворює нові порції хлоридів, тобто повторюються циклічні реакції. Ця обставина має важливе практичне значення, оскільки дає змогу вводити у первинну шихту набагато менше хлористого амонію, ніж його потрібно для переведення всіх первинних металів у хлориди.

Оптимальні температури процесів отримання сплавів насичення з точкових джерел змінюються від $1100 \dots 1150^\circ\text{C}$ для отримання низько- і середньолегованих сплавів до 1180°C для отримання високолегованих сталей. При цьому час ізотермічного витримання становить у першому випадку 3...4 год, а в другому – до 5 год.

Для нормального процесу отримання порошків сплавів важливе значення має кількість уведеного до складу вихідної шихти хлористого амонію. Оскільки в процесі реакції циклічно повторюються, регенеруються HCl та інші хлориди, то для успішного перебігу процесу достатньо 1...2 % хлористого амонію. Однак оптимальною масовою часткою уведеного хлористого амонію варто вважати 10 %. У разі нижчого його вмісту отриманий продукт являє собою тверду губку, яка важко піддається роздрібненню. Крім того, отримані в цьому випадку сплави не завжди гомогенні, що зумовлено погіршенням газопроникності шихти внаслідок її спікання. За наявності в шихті понад 10 % NH_4Cl , який частково

можна замінити вуглекислим амонієм $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, губчастий продукт легко подрібнюється, а утворений сплав є гомогенним.

На гомогенність отриманих порошків сплавів поряд з наявністю хлористого амонію впливають час ізотермічного витримування і розмір частинок порошків металу основи. Гомогенність сплавів, за інших однакових умов, підвищується зі збільшенням ізотермічного витримування за температури процесу, що зумовлено інтенсивнішими дифузійними процесами як основи сплавоутворення. Зазвичай оптимальний час ізотермічного витримування становить 3...5 год, але зростає зі збільшенням легувальних елементів та розміру частинок порошку основи, не перевищуючи при цьому 5...6 год.

Зменшення розміру частинок порошку основи за оптимальних режимів процесу приводить до збільшення ступеня гомогенності отриманих порошків сплавів, що зумовлено зменшенням шляху дифузії атомів легувального елемента.

У разі отримання порошків деяких багатокомпонентних сталей і сплавів (X18H9, X18H15, X23H18, 2X13H4Г9, X17H2B2 та ін.) методом насичення з точкових джерел важко забезпечити гомогенність порошків, що зумовлено складним характером перенесення металів через газову фазу (рис. 2.9, а–е).

Для наведених прикладів характерне перенесення металів на нікель без зворотного процесу. Якщо вміст у сплаві нікелю малий (не більше 10 %), то отримати порошки гомогенних сплавів одночасним насиченням з точкових джерел окремо взятих елементів важко. Схема дифузійного перенесення металів через газову фазу значно спрощується, якщо як початкові порошки використовувати не чисті метали, а сплави (див. рис. 2.9, з–е).

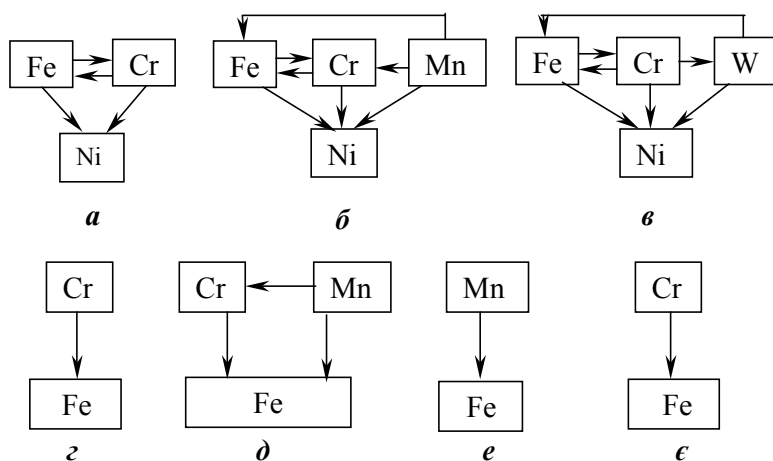


Рис. 2.9. Схема взаємного перенесення металів через газову фазу для отримання порошків багатокомпонентних порошкових сплавів насиченням із точкових джерел

У цьому випадку процес отримання порошків сплавів проводять за дві стадії. Спочатку отримують порошки залізонікелевих (для X18H9, X18H15, X23H18, 2X13H4Г9) чи залізонікельвольфрамових (для X17H2B2) сплавів сумісним відновленням оксидів, а потім проводять дифузійне насичення легувальними елементами з точкових джерел. Отримання порошків сплавів Fe–Ni і Fe–Ni–W сумісним відновленням оксидів значно підвищує економічну ефективність виробництва порошків високолегованих сплавів.

Отримання порошків сплавів на основі заліза з використанням відходів виробництва можливе *методом міжкристалевої корозії*. В основі методу знаходяться електрохімічні процеси утворення гальванічних мікроелементів. Спочатку проводять спеціальну термічну обробку первинної сировини, найчастіше скрапу у вигляді стружки, обрізків, таким чином, щоб поблизу меж зерен сплаву утворювались прошарки матеріалу зі зниженим граничним значенням хімічної стійкості. Надалі під час оброблення отриманого таким чином первинного матеріалу розчинами кислот прошарки розчиняються і він перетворюється на порошок з розміром частинок, що відповідає розміру зерен у компактному матеріалі.

Так, наприклад, для отримання порошків нержавіючих сталей типу X18H9 первинний матеріал гартують (1200 °С) і проводять провокуючий відпал за температури 500...700 °С. У результаті такої термообробки ділянки сплаву поблизу меж зерен об'єднуються хромом через виділення карбідів хрому. Надалі, в процесі обробки такого металу водним розчином, який містить 10 % H_2SO_4 і 11 % CuSO_4 , відбувається інтенсивне розчинення ділянок сплаву, об'єднаних хромом, і утворення гальванічних мікроелементів, у яких розчинними анодами є ділянки сплаву, об'єднані хромом, а катодом – зони сплаву, багаті на хром. У результаті сталь розпадається на окремі зерна. При цьому розмір частинок отриманого порошку визначається розміром частинок первинного вихідного сплаву після його термообробки.

Аналогічно можна отримати порошок складнолегованого сплаву на нікелевій основі, що містить Co, Cr, Mo, Fe, Ti, Al, C. Гартування такого сплаву за температури 1100 °С, відпал за 650...750 °С і подальша його обробка водним розчином суміші азотної і плавикової кислот приводять до утворення порошку з відповідним складом первинної сировини. Як сировину доцільніше використовувати обрізки дроту, листів і т. ін.

Метод міжкристалевої корозії перспективний для отримання порошків високолегованих сплавів завдяки тому, що може бути реалізований на будь-якому виробництві.

2.1.4. Порошки безкисневих тугоплавких сполук

Властивості та галузі застосування. Для створення матеріалів, що мають високі температури плавлення, твердість, зносостійкість, пластичність за високих температур, специфічні магнітні й електричні властивості значного поширення набули тугоплавкі сполуки (ТС), до яких передусім належать карбіди, бориди, нітриди та силіциди перехідних металів IV^a – VI^a підгруп періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Деякі властивості тугоплавких сполук наведено в табл. 2.9.

Таблиця 2.9. Властивості тугоплавких сполук

Сполука	Температура плавлення, °С	Густина, г/см ³	Мікро-твердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа	КТР $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	Теплопровідність, Вт/(см · К)
TiC	3260	4,92	32,0	460	7,47	0,068
ZrC	3530	6,66	26,0	413	6,73	0,116
HfC	3890	12,67	29,1	470	6,30	0,163
VC	2830	5,48	28,0	430	7,20	0,098
NbC	3700	7,82	24,0	518	6,65	0,150
TaC	3880	14,40	18,0	573	6,30	0,219
Cr ₃ C ₂	1895	6,74	13,0	380	11,70	0,190
Mo ₂ C	2690	9,16	15,0	544	7,80	0,318
WC	2870	15,77	24,0	735	3,84	0,293
TiN	2950	5,21	19,9	440	9,35	0,418
ZrN	2980	7,28	15,2	400	10,2	0,282
HfN	3300	13,84	16,0	463	6,90	0,190
VN	2050	6,04	15,2	267	8,35	0,029
NbN	2050	7,98	14,0	493	10,10	0,042
TaN	3090	13,80	16,6	587	3,60	0,055
TiB ₂	2980	4,52	33,7	540	4,50	0,645
ZrB ₂	3040	6,09	22,5	496	5,90	0,230
HfB ₂	3250	11,20	29,0	479	6,30	0,213
VB ₂	2400	5,10	28,0	340	7,90	0,422
NbB ₂	3000	7,00	26,0	637	7,70	0,240
TaB ₂	3100	12,62	25,0	686	7,90	0,167
CrB ₂	2200	5,60	16,0	450	10,50	0,318
Mo ₂ B ₅	2100	7,48	23,5	672	8,60	0,268
WB ₅	2300	13,10	26,6	775	7,80	—
TiSi ₂	1500	4,39	8,53	355	12,50	0,415
ZrSi ₂	1520	4,88	10,63	260	8,30	—
HfSi ₂	1570	7,20	9,12	—	—	—
VSi ₂	1680	4,66	9,6	—	11,20	—
NbSi ₂	2150	5,45	10,5	255	8,40	—
TaSi ₂	2200	8,83	15,6	—	8,90	—
CrSi ₂	1460	4,91	11,3	269	10,40	—
MoSi ₂	2030	6,12	11,5	440	8,25	0,485
WSi ₂	2020	9,80	10,9	530	6,25	0,466

Завдяки своїм властивостям – високій твердості, міцності, хімічній та жаростійкості, їх широко застосовують як складові інструментальних матеріалів, вільних і зв'язаних абразивних матеріалів. Головне місце серед інструментальних матеріалів посідають вироби з порошкових твердих сплавів. Для їх виготовлення використовують карбіди, бориди, нітриди та їх сплави. Застосовують тугоплавкі сполуки також для виготовлення абразивного інструмента для шліфування та полірування, магнітно-абразивних порошоків для фінішної магнітно-абразивної обробки деталей машин.

Багато тугоплавких сполук використовують як конструкційні матеріали в апаратах, що експлуатуються в хімічних виробництвах. Це, перш за все, твердосплавна арматура насосів з перекачування агресивних розчинів і пульп та компресорів для стиснення газів. Деталі з тугоплавких сполук застосовують у вузлах різних машин, що працюють в умовах високих температур, підвищеного газоабразивного зносу і т. ін.

Тугоплавкі сполуки мають високі вогнетривкі властивості – стійкість у контакті з розплавленими металами, задовільні міцність і ерозійну стійкість. Ширше за вогнетривкий матеріал застосовують карбід силіцію, що є основою вогнетривів, які мають високі теплопровідність, механічну міцність і абразивну стійкість.

Використання тугоплавких сполук як випарників дозволило значно розширити можливості вакуумної металізації, яка дала змогу наносити металеві покриття на метали, скло, кераміку, пластмасу, шкіру і тканини. Як посудину для випаровування алюмінію, міді, нікелю застосовують диборид, карбід та нітрид титану. Вогнетривкі матеріали на основі диборидів, дисиліцидів молібдену і карбіду силіцію застосовують як захисні чохла термопар для неперервного контролю температури сталі, чавуну, кріолітоглиноземного розплаву, алюмінію, міді, сплавів на основі кольорових металів.

Тугоплавкі сполуки входять також до складу матеріалів електротехнічного призначення. Так, наприклад, дисиліцид молібдену, карбід силіцію використовують як нагрівники високотемпературних печей з робочою температурою до 1650 °С. Дисиліцид молібдену – основний резистивний матеріал печей сучасної електроніки. Як нагрівники для печей з нейтральним середовищем або вакуумних з робочою температурою до 2800 °С можна використовувати карбід ніобію. Застосування таких нагрівників дозволяє забезпечити найважливіші технологічні процеси вирощування монокристалів, термообробку спецсплавів. Перспективним є використання тугоплавких сполук як матеріалів зі спеціальними електрофізичними властивостями. Високі термоелектричні властивості в поєднанні з високою вогнетривкістю дозволяють виготовляти з них термоелектроди високотемпературних термопар. Так, для ви-

мірювання температури в окиснювальних середовищах використовують термоелектроди з дисиліцидів молібдену і вольфраму ($\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$). Вимірювати температуру нейтральних і активних газових середовищ (наприклад, вуглецевмісних) до 2000...2500 °С можна термopарами з термоелектродами з графіту і дибориду цирконію (C/ZrB_2), графіту і карбіду титану (C/TiC).

Багато тугоплавких карбідів і боридів мають високі термоемісійні властивості і використовуються для виготовлення з них катодів потужних пристроїв катодної електроніки для плавлення тугоплавких металів і сплавів, а також установок з термоелектронного перетворення теплової енергії в електричну.

Із тугоплавких сполук виготовляють електроди, що не витрачаються для контактного зварювання вуглецевих і нержавіючих сталей, напрямлені втулки зварювальних напівавтоматів зі збільшеним вильотом електрода.

У багатьох випадках експлуатаційне значення має тільки поверхня виробів з тугоплавких сполук, тому з метою їх здешевлення та економії дефіцитних і дорогих матеріалів, до яких належать тугоплавкі сполуки, більш доцільно наносити покриття з них. Уже тепер широкого застосування набувають карбіди і бориди у складі наплавних матеріалів і матеріалів для нанесення жароміцних і зносостійких композиційних покриттів газотермічними методами.

Так, наприклад, *карбіди* (TiC , Cr_3C_2 , WC , Mo_2C та ін.) використовують для напилювання зносостійких покриттів на деталі, які працюють в умовах дії агресивних середовищ, високих температур, вакууму, газоабразивного зносу в разі дії на них газових потоків великої швидкості, які вміщують дрібні абразивні частинки (корпуси турбін, лопатки турбін, газопроводи). Покриття з карбідів також використовують для захисту обладнання в хімічній промисловості від дії хімічно активних кислот, лугів та ін.

Бориди переважно використовують для напилення покриттів на деталі для захисту їх від дії агресивних середовищ за високих температур та розплавів металів. Так, їх напилюють на поверхні ливарних жолобів і тиглів, які контактують з розплавами металів та сплавів, камер для випаровування алюмінію, стінок реакторів синтезу, сопел для розпилювання розплавів металів. Бориди також можна використовувати для напилення зносостійких покриттів в умовах тертя та на поверхню металоріжучого інструменту. Бориди, особливо рідкоземельних металів (LaB_6), завдяки їхнім емісійним властивостям використовують для напилення покриттів при створенні великогабаритних катодів.

Нітриди та сіліциди використовують для напилення покриттів меншою мірою. Останнє зумовлено тим, що вони в умовах плазмового стру-

меня та низькотемпературної плазми можуть дисоціювати, що зумовлює невідповідність фазового та хімічного складу покриття складу початкових матеріалів. Тому їх доцільно використовувати у складі композиційних порошків, застосування яких досить розповсюджено при напыленні покриттів.

Слід зазначити, що питання термічної стабільності тугоплавких сполук також слід брати до уваги у разі напылення покриттів з боридів і особливо карбідів.

Відомо, що вже за температур, нижчих за температуру плавлення, більшість з них дисоціюють з наступним конгруентним або інконгруентним випаровуванням продуктів дисоціації. При цьому механізм випаровування значною мірою залежить від температури. Як наслідок, склад кінцевого продукту відрізняється від складу вихідного матеріалу. За А.М. Степанчуком тугоплавкі сполуки, зокрема карбіди, можна розмістити у ряд у міру зменшення їх термодинамічної стійкості :



Ці передбачення ґрунтуються на розгляді рівняння, яке запропонував І.С. Куліков для розрахунку потенціалу дисоціації сполук, і з'ясування можливого механізму їх дисоціації. У тому випадку, коли розрахований за рівнянням потенціал дисоціації позитивний, компонент, що має за даної температури нижчий тиск пари, перебуватиме у процесі дисоціації у конденсованому стані. Якщо ж потенціал дисоціації негативний, то продукти розкладу будуть тільки газоподібними. Що до карбідів перехідних металів, то в процесі їх дисоціації у газоподібному або конденсованому стані можуть бути одержані як вуглець, так і метал.

Розрахунки показують, що за температур, нижчих за температуру плавлення тугоплавких сполук, для карбідів тиск парів металу вищий за тиск пари вуглецю. За температур, близьких до температури плавлення тиск парів металу та вуглецю домірні. Коли ж температура плазми перевищує температуру плавлення карбіду, то тиск пари вуглецю більший за тиск парів металу і значно збільшується зі збільшенням температури. Виходячи з цього, можна передбачити, що залежно від умов напылення тугоплавких сполук (температури нагрівання частинок тугоплавких сполук у плазмовому струмені) буде змінюватись їх склад. У разі нагрівання частинок тугоплавких сполук частинок ТС у плазмовому струмені до температур, нижчих за температуру плавлення, слід чекати зменшення вмісту металу в сполуці, а в покритті – наявність вільного вуглецю та відсутність гомогенності покриття. За умов, які забезпечують нагрівання частинок тугоплавких сполук до температур, близьких до температур плавлення, завдяки конгруентному випарову-

ванню продуктів дисоціації змінювання складу під час напилювання покриттів з них не передбачається. Коли ж температура частинок тугоплавких сполук значно перевищує температуру плавлення, відбувається переважне випаровування вуглецю, яке супроводжується інтенсивним газовиділенням, і, як наслідок, зміна складу тугоплавких сполук. У цьому разі за наявності області гомогенності (карбіди перехідних металів IV^a – V^a підгрупи таблиці Д.І. Менделєєва) фазовий склад покриттів зазвичай не змінюється. Але можлива відмінність властивостей покриттів від властивостей вихідного карбіду, що зумовлюється залежністю властивостей карбідів у межах області гомогенності від умісту вуглецю в них. Якщо область гомогенності вузька (карбіди перехідних металів Уа підгрупи) або її практично немає (карбіди перехідних металів VI^a підгрупи, бориди), слід чекати зміни фазового складу. Так, продукти плавлення карбіду ніобію містять фази NbC та Nb₂C, карбіду молібдену – фази Mo₂C та α-MoC_{1-x}, а карбіду вольфраму – фази WC та W₂C. Залежно від умов плавлення також змінюється структура плавлених тугоплавких сполук. Крім того, за рахунок інтенсивного газовиділення може збільшуватись пористість покриттів. Так, структура плавлених карбідів, отриманих у низькотемпературній плазмі за різної температури, яка збільшується зі збільшенням густини струму дуги, має вигляд, як на рис. 2.10.

Таким чином, можна зробити висновок про те, що для одержання покриттів з тугоплавких сполук заданого складу та високої щільності потрібно забезпечувати умови, які б запобігали змінюванню складу первинного матеріалу внаслідок дисоціації та інконгруентного випаровування. Останнє можна досягти прицезійним регулюванням умов напилювання покриттів, зокрема температури нагрівання частинок порошків тугоплавких сполук у плазмовому струмені.

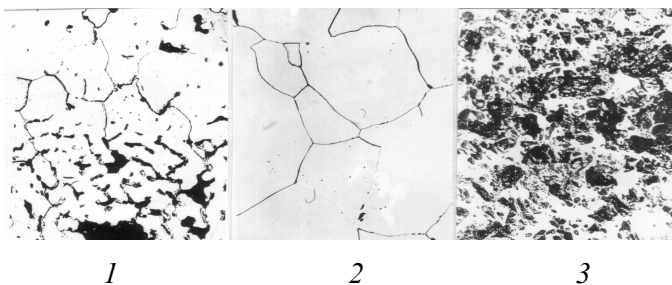


Рис. 2.10. Мікроструктура плавлених карбідів, одержаних за різних густин струму:

1 – густина струму менша за оптимальну; 2 – оптимальна густина; 3 – густина більша за оптимальну

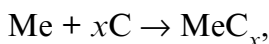
Методи отримання порошків з тугоплавких сполук досить повно висвітлено в навчально-методичній літературі. Тому зупинимось на загальній характеристиці методів стосовно їх використання для отримання порошків для напилення покриттів.

Карбіди. Залежно від поставлених до карбідів вимог щодо складу, допустимого вмісту домішок, вартості застосовують такі методи їх отримання: прямим синтезом з елементів; відновленням оксидів металів вуглецем з одночасною карбідизацією; методом самопоширюваного високотемпературного синтезу; плазмохімічним методом; осадженням з газової фази; електролізом розплавлених середовищ.

Для отримання порошків карбідів для напilenня покриттів на практиці застосовують перші три.

Метод отримання карбідів прямим синтезом з елементів застосовують як в промисловій, так і в дослідницькій практиці. При цьому залежно від характеристики первинних матеріалів і варіанта здійснення синтезу можна одержати продукт високого ступеня чистоти.

Як первинні матеріали для отримання карбідів цим методом використовують порошки відповідних металів і сажі, взяті в співвідношеннях, потрібних для отримання карбіду певного складу за реакцією



де $x = 0,5 \dots 1,0$ залежно від необхідного вмісту вуглецю в карбіді в межах зони гомогенності.

Узяті в необхідних співвідношеннях початкові компоненти змішують в змішувачах, найчастіше в кульових млинах, що дає змогу додатково їх подрібнити і, отже, збільшити реакційну поверхню.

Одержану таким чином шихту, як правило, брикетують на механічних пресах за тиску 50...150 МПа з метою зменшення об'єму шихти і поліпшення контакту між її компонентами.

Потім її нагрівають у печах опору в середовищі захисного газу або вакуумі для запобігання окисненню і азотуванню під час взаємодії з киснем і азотом повітря. Карбіди, які отримують у вакуумі, містять меншу кількість домішок. З цією метою використовують вакуумні печі періодичної дії. Для збільшення продуктивності можна використовувати електричні вакуумні печі револьверного типу і прохідні вакуумні печі. Синтез карбідів здійснюється за температур 1200...1600 °С.

Окрім розглянутих варіантів, можливий синтез карбідів у дугових печах із застосуванням витратних електродів або непрямого нагрівання шихти в електричній дузі. Проте в цьому випадку продукт містить велику кількість вільного вуглецю і неоднорідний за складом.

Після карбідизації продукт є спеченою губкою. Для отримання з неї порошку її подрібнюють на щоківих, валкових або іншого типу дроб-

барках до розміру кусків 5...20 мм і розмелюють у млинах. Для подрібнення крихких і твердих карбідів у кульових млинах потрібно забезпечити ударну дію куль.

Після розмелювання одержаний матеріал класифікують на вібраційних ситах для виділення потрібної фракції.

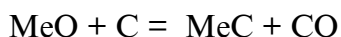
Методи отримання карбідів відновленням оксидів відповідних металів вуглецем з одночасною карбідизацією економічніші порівняно з прямим синтезом. Їх досить широко використовують для отримання карбідів тугоплавких металів IV^a – V^a підгруп, а також карбідів хрому.

Для промислового виробництва карбідів як початкову сировину використовують оксиди металів і сажу або чистий графіт. Початкові матеріали змішуються в кульових млинах. При цьому для приготування шихти вуглець беруть з надлишком 5...10 % порівняно з теоретично необхідною кількістю з метою відшкодування втрат за часткового його вигорання.

Приготовану шихту брикетують або щільно упаковують у графітові патрони.

Для отримання карбідів використовують вакуумні печі з графітним нагрівником або печі Таммана. В останніх процес ведуть у середовищі водню, осушеного й очищеного від домішок азоту.

Основа процесів отримання карбідів – відновлення оксидів металів вуглецем і подальше насичення вуглецем відновлених металів. Під час отримання карбідів у вакуумі процес відбувається швидше і продукт виходить чистішим від домішок. Вищу швидкість процесу в цьому випадку зумовлено видаленням з реакційного простору оксиду вуглецю (II), унаслідок чого його парціальний тиск постійно зберігається набагато меншим від рівноважного. Останнє зміщує рівновагу реакції



у бік утворення карбиду MeC. Наявність вакууму також сприяє рафінуванню через прискорення випаровування летких домішок.

У разі отримання карбідів у середовищі водню на швидкість процесу певним чином впливає регенерація оксиду вуглецю (II), який разом з твердим вуглецем відновлює оксиди металів, а також утворення ацетилену C₂H₂. Наявність вуглецю в газовій фазі у вигляді CO або C₂H₂ значно збільшує реакційну поверхню, прискорюючи цим процеси відновлення та карбідизації.

На швидкість цих процесів впливають температура, дисперсність частинок оксидів металів і відновника, наявність активуючих домішок.

Температури отримання карбідів залежать від їх виду та умов пере-

бігу реакції. Так, під час проведення процесу в вакуумі оптимальні температури змінюються у межах 1500...1800 °С, а в разі використання газового середовища – 1500...2000 °С. Оскільки процес отримання карбідів лімітується процесом дифузії компонентів у твердій фазі, швидкість процесу збільшується з підвищенням температури. Проте підвищення оптимальної температури і тривалості ізотермічної витримки t_v може призвести до знеуглецьовування продукту й отримання карбіду, відмінного за складом від стехіометричного. Крім того, високі температури процесу призводять до спікання одержаного продукту, що значно утруднює його подальшу переробку.

Одержані за оптимальними режимами карбіди подрібнюють, розмелюють і просіюють.

Метод отримання карбідів самопоширюваним високотемпературним синтезом (метод СВС) – один з перспективних методів отримання тугоплавких сполук. В його основі лежить реакція екзотермічної взаємодії двох або декількох хімічних елементів, яка перебігає в режимі напруженого горіння. Із хімічного погляду схема процесу отримання карбідів СВС аналогічна схемі прямого синтезу карбідів з елементів, що проводиться в термічних печах.

Для здійснення процесу СВС використовують порошки металів з частинками розміром до 50 мкм і сажі – 1 мкм. Причому, чим менший розмір первинних частинок, тим повніше й інтенсивніше перебігає процес синтезу. Для зменшення розміру частинок первинні порошки металів у разі потреби подрібнюють. Оскільки більшість перехідних металів відносно пластичні, що утрудняє їх подрібнення, то перед подрібненням їх можна окрихчувати гідруванням. Після помелу крихких гідридів проводять процес дегідрування.

Одержані порошки металів змішують з ламповою або ацетиленовою сажею в співвідношеннях, потрібних для отримання карбіду заданого складу. Змішування зазвичай проводять в кульових млинах протягом 4...8 год. Після змішування з метою компактування шихти і збільшення площі контакту між компонентами її брикетують за тиску 50...150 МПа. Розмір і маса брикетів залежать від габаритів робочого простору агрегату для синтезу.

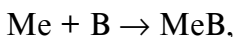
Синтез карбідів відрізняється від інших методів їх отримання відносною простотою технології, що зумовлено простотою технологічного устаткування, високою швидкістю процесу, відсутністю енергетичних витрат на нагрівання матеріалу до температур синтезу. Замість високотемпературних печей використовують прості реактори. Реактор – це герметична циліндрова посудина, здатна працювати у вакуумі (1 Па) і витримувати тиск до 1 ГПа. Внутрішню поверхню посудини футерують

вогнетривким матеріалом, за який найчастіше використовують графіт. Процес синтезу можна здійснювати як у вакуумі, так і під тиском інертного газу. Після завантаження шихти в реактор і його герметизації проводять ініціацію шихти (локальне нагрівання) за допомогою спеціального пристрою. При цьому потужність ініціації має бути не меншою за 40 Дж/(см·с) за тривалості до 5 с.

Надалі процес перебігає самостійно в режимі горіння за рахунок інтенсивного тепловиділення, яке характерне для отримання сполук з великою ентальпією утворення. Теплота передається від нагрітих прошарків суміші до холодних. Швидкість поширення фронту горіння при високотемпературному самопоширюваному синтезі становить 0,5...15,0 см/с, а температура – 2000...4000 °С.

Бориди. Основними методами отримання боридів, які використовуються для напилювання покриттів, слід вважати такі: прямий синтез з елементів; високотемпературний самопоширюваний синтез (метод СВС); відновлення оксидів металів бором з одночасним боруванням; відновлення оксидів металів вуглецем карбіду бору (борокарбідний метод); сумісне відновлення сумішей оксидів металів і борного ангідриду вуглецем (вуглетермічний метод).

Для отримання бориду прямим синтезом з елементів необхідно забезпечити умови перебігу реакції за схемою



яку можна реалізувати як у рідкій фазі (плавленням шихти в дугових або індукційних печах), так і в твердому стані (спіканням цієї шихти в печах опору різного типу).

В основі процесу утворення бориду в цьому випадку лежить дифузія бору в метал. Реальна швидкість дифузії значною мірою залежить від кінетичних чинників, розміру частинок металу і бору, якості приготування шихти щодо рівномірності розподілу компонентів у ній, наявності та виду газового середовища в реакційному просторі, наявності на поверхні частинок металу оксидів. Тому оптимальні режими отримання бориду в кожному конкретному випадку потрібно встановлювати експериментально залежно від властивостей початкових матеріалів і умов проведення синтезу. У разі отримання бориду синтезом з елементів без плавлення оптимальні температури становлять 1300...2500 °С. При цьому як середовище можна використовувати вакуум, якщо процес відбувається за низьких температур, або інертні гази – за високих.

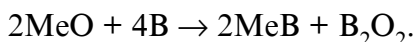
Недоліком методу синтезу бориду з елементів є можливість отримати чистий борид тільки використовуючи чисті початкові компоненти, що досить дорого, особливо якщо необхідно отримати чистий бор. Висока вартість і в деяких випадках дефіцитність початкових матеріалів

збільшує вартість і ускладнює виробництво бориду за цим методом, роблячи його нерентабельним.

Ці недоліки можна усунути, якщо для отримання бориду використати *метод СВС*, суть якого розкрито при викладенні методів отримання карбідів і нітридів. Система метал – бор належить до типу "без-газових систем" з усіма властивими їм закономірностями. Як і в разі отримання карбідів, на отримання бориду методом СВС істотно впливають співвідношення початкових компонентів, розміри частинок металу і бору, щільність брикетів початкових сумішей. Іноді для зменшення виділення теплоти і підтримання температури процесу в оптимальних межах до складу первинної шихти вводять "інертну" речовину, якою може бути порошок готового бориду. Температури процесу без додавання домішок змінюються у межах 2050...3250 °С, а за наявності домішок – 1700...2700 °С.

Переваги методу СВС порівняно з іншими методами прямого синтезу бориду полягають у високій швидкості, простоті процесу, малій енергоємності, можливості проведення синтезу в захисному середовищі. Усе це забезпечує високу рентабельність процесу і якість одержаного продукту.

В основі отримання боридів *відновленням оксидів металів бором з одночасним боруванням* лежить реакція

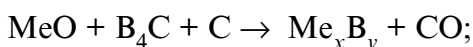


Для здійснення процесу шихту, що складається з відповідного оксиду металу і бору, взятих у стехіометричних співвідношеннях, пресують в брикети під тиском 50...100 МПа, завантажують у контейнер з ідентичного бориду і ставлять у вакуумну піч. Процес відновлення і борування проводять під тиском 10...100 МПа. Для інтенсифікації видалення утворюваного газоподібного B_2O_3 і значної частини летких домішок, що містяться у первинних речовинах, доцільно застосовувати вакуумні печі. Крім того, це дає змогу отримувати продукти високого ступеня чистоти навіть у разі використання промислового магнієтермічного бору, що містить домішки магнію у вигляді бориду. Під час дисоціації останнього магній, що має за температури процесу високу пружність пари, випаровується з подальшим видаленням з реакційного простору.

Більшість боридів одержують за температури, коли леткість B_2O_3 висока, а леткість бору ще незначна. Температури процесу залежать від отримуваного карбиду і змінюються в межах 1500...1700 °С.

Недоліком методу відновлення оксидів металів бором є відносна складність устаткування і мала продуктивність, що призводять до відносно високої вартості бориду.

Отримання боридів відновленням оксидів металів вуглецем карбїду бору (борокарбїдний метод) – один з основних промислових методів отримання боридів перехідних металів. В його основі лежать реакції:



Технологічна схема промислового отримання боридів включає операції приготування початкових матеріалів і шихти з них, брикетування шихти, нагрівання і подальшої переробки одержаного продукту шляхом помелу і просіву.

Як початкові матеріали для отримання боридів використовують метали або їх оксиди залежно від вибраної схеми виробництва, карбїд бору, сажу і борний ангїдрид.

Первинні компоненти змішують у кульовому млині протягом 6...8 год, а потім протирають через сито для руйнування конгломератів і підвищення однорідності.

З метою підвищення продуктивності та збільшення площі контакту між частинками об'єм шихти зменшують, для чого суміш брикетують за тиску 50...100 МПа або щільно набивають у контейнери з графіту.

Процес отримання боридів можна здійснювати у вакуумних печах з графітовим або металевим нагрівником чи в печах опору з графітовою трубою (печі Таммана) в середовищі водню або конвертованого газу.

У разі проведення процесу у вакуумі відбувається неперервне видалення оксиду вуглецю і зміщення рівноваги реакції у бік утворення бориду. Крім того, проведення реакції у вакуумі запобігає азотуванню і окисненню одержуваного бориду.

Процес отримання боридів відбувається за тиску в печі 1,5...2,0 Па і температури 1500...1800 °С. При цьому слід мати на увазі, що оптимальні температури і тривалість ізотермічної витримки необхідно уточнювати відповідно до конкретних умов здійснення процесу. Температура і тривалість можуть змінюватися зі зміною маси завантажуваної шихти, робочого вакууму, об'єму робочого простору. Збільшення маси шихти і підвищення тиску зумовлюють необхідність підвищення температури і тривалості нагрівання.

Для здійснення процесу в печах Таммана шихту готують аналогічно.

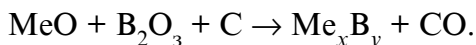
На склад і гомогенність одержуваного продукту впливають температура процесу, тривалість нагрівання до ізотермічної витримки. Крім того, можуть впливати також якість початкової сировини та середовище нагрівання.

Оптимальні температури отримання бориду в цьому випадку для титану, цирконію і ніобію 1900°С, ванадію, хрому і вольфраму (W_2B_5) –

1800 °С, гафнію – 2000 °С. Тривалість ізотермічної витримки має становити не менше 60 хв.

Одержаний продукт, що є спеченою губкою, мелють у кульових млинах і просіюють з виділенням заданої фракції порошку.

Отримання бориду сумісним відновленням сумішею оксидів металів і борного ангідриду вуглецем (вуглецевий метод) – один з основних методів, застосовуваних для виробництва бориду в промислових масштабах. Він ґрунтується на реакції



На відміну від борокарбідного як початкову сировину при цьому методі можна використовувати дешевші матеріали (оксиди, борний ангідрид).

Первинні компоненти, підготовані відповідним чином, змішують. При цьому кількість борного ангідриду, що вводиться до складу шихти, має перевищувати теоретично потрібну, оскільки він має високу леткість за температур відновлення.

У промислових умовах процес зазвичай проводять у печах Таммана з використанням захисного середовища. На склад і властивості одержуваного бориду впливають температура, тривалість ізотермічної витримки, склад шихти і властивості початкових компонентів, швидкість підвищення температури до досягнення температури ізотермічної витримки.

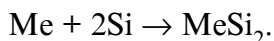
Характер впливу швидкості нагрівання, температури і тривалості ізотермічної витримки для отримання бориду карботермічним методом аналогічний впливу, як і в разі отримання їх карбоборидним методом.

Оптимальні температури процесу отримання диборидів у цьому випадку такі: для титану, цирконію і ніобію – 1900 °С, гафнію – 2000 °С, ванадію і хрому – 1800 °С, вольфраму (W_2B_5) – двостадійне відновлення за температури 850 °С і витримка протягом 60 хв, а потім підвищення температури з максимальною швидкістю до 1600 °С. Тривалість ізотермічної витримки для отримання всіх боридів становить 60...120 хв.

Силіциди. Для отримання силіцидів перехідних металів можна застосовувати такі методи: прямий синтез з елементів; відновлення їх оксидів з одночасним силіціюванням; синтез з розчинів у металевих розплавах; осадження з газової фази; електроліз розплавлених середовищ.

З метою отримання порошків для напилювання покриттів найбільш придатні перші два методи.

Метод *отримання силіцидів прямим синтезом з елементів* ґрунтується на перебігу реакції



Ця реакція з термодинамічного погляду перебігає легко, оскільки утворення силіцидів супроводжується значним екзотермічним ефектом. Технологічна схема виробництва силіцидів традиційна для отримання порошків тугоплавких сполук і включає операції підготовки початкових матеріалів, нагрівання одержаної шихти та подальшу переробку через подрібнення і помел утвореного продукту. Для отримання силіцидів прямим синтезом з елементів як первинну сировину використовують порошки відповідних металів або їх гідридів і порошки силіцію. Виготовляючи шихту, слід урахувувати високу леткість силіцію і вводити відповідний його надлишок залежно від умов синтезу.

Початкові компоненти після змішування для зменшення об'єму шихти і збільшення поверхні контакту між реагентами пресують у брикети за тиску 100...150 МПа.

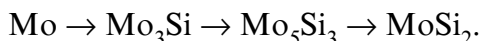
Процес синтезу можна здійснювати в муфельних печах опору в середовищі аргону за температури 1000...1200 °С або у вакуумних печах та печах з графітним нагрівником у середовищі водню або конвертованого газу.

Отримувати силіциди тугоплавких металів можна також синтезом з елементів, спікаючи первинну шихту гарячим пресуванням у графітних прес-формах. При цьому відбуваються такі процеси: дифузійне утворення силіцидних фаз; випаровування силіцію через пори графітної прес-форми; насичення вуглецем первинних матеріалів і утворених продуктів вуглецем прес-форми.

Закономірності перебігу першого процесу аналогічні викладеним вище для отримання силіцидів у печах. Для запобігання випаровуванню силіцію потрібно підбирати такі режими спікання і властивості первинних порошків, щоб швидкість утворення силіциду перевищувала швидкість випаровування силіцію та швидкість взаємодії компонентів шихти з вуглецем прес-форми. Для забезпечення цих умов для гарячого пресування доцільно застосовувати порошки з розміром частинок меншим за 50 мкм і нагрівати шихту до температури спікання з максимальною швидкістю. Зазвичай у разі гарячого пресування застосовують такі температури, °С: для TiSi_2 – 1350, для ZrSi_2 – 1650, VSi_2 – 1500, NbSi_2 – 1830, TaSi_2 – 1650, WSi_2 – 1800. Тривалість ізотермічної витримки підбирають залежно від розмірів пресування та певних значень гомогенності і густини одержуваного продукту. Іноді гарячим пресуванням, незважаючи на максимально допустимі ізотермічні витримки, одержати гомогенні продукти не вдається. Тоді потрібен додатковий гомогенізувальний відпал в інертному середовищі протягом декількох годин. Це характерно для отримання гарячим пресуванням дисиліцидів хрому і молібдену.

Для отримання силіцидів металів синтезом з елементів також мож-

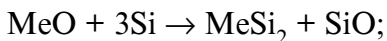
на використовувати *метод СВС*. У цьому разі процес відбувається за типом безгазового горіння, характерного для отримання карбідів і боридів. Проте багатофазність силіцидів, вузькі зони їх гомогенності зумовлюють складність синтезу однофазних силіцидів. Для горіння в таких системах характерна хімічна стадійність перетворення речовин, і щоб отримати однофазні продукти, треба забезпечити повний перебіг кожної стадії. Наприклад, у системі Mo – Si утворення MoSi₂ проходить через стадії



Тому для отримання однофазного дисиліциду молібдену треба забезпечити повноту проходження першої і другої стадій. У зв'язку з цим синтез силіцидів повинен мати нерівноважну адіабатичну структуру хвилі синтезу, тобто зони горіння і догорання.

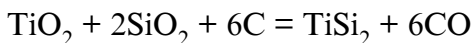
Отримання силіцидів відновленням з оксидів з одночасним силіціюванням може відбуватись за декількома варіантами: відновлення оксидів металів силіцієм; сумісне відновлення оксидів металів і силіцію вуглецем; відновлення оксидів металів карбідом силіцію; сумісне відновлення оксиду силіцію, силікатів з оксидами металів вуглецем.

Найширше у виробництві силіцидів у промислових масштабах застосовують перші два варіанти, в основі яких лежать реакції:



Застосування першого варіанта дозволяє одержувати чистіші продукти (менше домішок, особливо вуглецю). Процес отримання силіцидів можна проводити у високотемпературних печах у захисному газовому середовищі або у вакуумі за температури 1300...1800 °С. На швидкість і повний перебіг реакції утворення силіцидів впливають якість підготовки шихти і її ущільнення, температура процесу, тривалість ізотермічної витримки, швидкість нагрівання до оптимальної температури, тиск у робочій камері печі.

Силіциди *сумісним відновленням оксидів металів вуглецем або карбідом силіцію* отримують за вищої температури. Так, наприклад, рівноважна температура реакції



за тиску 100 кПа становить 1750 °С, а за тиску 10 кПа – 1550...1570 °С.

Цей спосіб найпридатніший для отримання дисиліцидів молібдену і вольфраму, оскільки відновлення силіцієм для них неприйнятне через високу леткість оксидів молібдену і вольфраму. Використовуючи початкову шихту з деяким надлишком оксиду силіцію, за температури

1900 °С можна одержати відносно чистий дисиліцид молібдену:



За стехіометричного співвідношення початкових компонентів реакція перебігає за температури 1600...2300 °С з утворенням Mo_5Si_3 , що містить домішки вуглецю і карбіду силіцію.

У разі отримання силіцидів у вакуумі на хімічний і фазовий склад продуктів взаємодії істотно впливає залишковий тиск у печі. Так, для проведення процесу за оптимальних режимів і залишкового тиску 0,1 Па кінцевий продукт містить до 5 % оксидів металів. Для отримання чистих продуктів процес необхідно проводити відновленням оксидів силіцієм у вакуумі за залишкового тиску 1...10 мПа.

На склад утворюваних дисиліцидів також впливає матеріал оснащення. Так, застосування графітових нагрівників і графітових контейнерів призводить до забруднення продуктів вуглецем і утворення карбіду силіцію. Домішок вуглецю немає, якщо використовувати ті самі нагрівники і контейнери, просочені силіцієм, і вести процес за температур нижчих за 1500 °С. Вищі температури призводять до утворення в продукті разом з карбідом силіцію карбідів відповідних металів.

Чисті дисиліциди майже стехіометричного складу можна одержувати, застосовуючи вакуумні печі з вольфрамовими нагрівниками і тиглі з плавленого Al_2O_3 .

Нітриди. Основні методи отримання нітридів такі: азотизація металів або їх гідридів; метод СВС; метод плазмохімічного синтезу; відновлення оксидів металів твердим відновником у середовищі азоту (аміаку); осадження нітридів з газової фази.

Отримання порошків *азотацією металів* здійснюється під впливом азоту, аміаку або будь-якого іншого азотовмісного газу на порошки металів або їх гідридів у муфельних прохідних печах за температури 800...1200 °С за умови неперервної подачі газу. Залежно від характеристик початкових порошків тривалість процесу становить 1...2 год.

Істотно впливають на процес отримання нітридів розміри частинок використовуваних металевих порошків. Оскільки процес азотизації відбувається на межі розділу *метал – азот*, збільшення поверхні контакту сприяє прискоренню процесу. У зв'язку з цим як початкові варто застосовувати порошки з великою питомою поверхнею, яка за інших рівних умов збільшується зі зменшення розміру частинок. Отже, для прискорення процесу утворення нітридів необхідно максимально подрібнити порошок у тих межах, коли малий розмір частинок не перешкоджатиме газопроникності шихти. Крім того, необхідно мати на увазі, що якщо металу властиве поверхнєве окиснення, то одночасно зі збільшенням ступеня його подрібнення зростатиме відносний вміст кис-

ню в ньому і азотизацію проводити важко. Останнє зумовлено вищим коефіцієнтом дифузії в метал кисню порівняно з азотом. З цієї ж причини необхідно вживати заходів для запобігання попаданню кисню повітря в зону реакції, а також очищати азот або інший азотовмісний газ від кисню.

Застосування як початкових матеріалів гідридів металів має ряд переваг, оскільки вони крихкіші, ніж відповідні метали, і легко піддаються подрібненню. Крім того, водень, що виділяється під час розкладання гідридів, відновлює оксидні плівки, підвищуючи активність металу, а також сприяє утворенню нітридів високого ступеня чистоти. Недолік застосування гідридів – уповільнення процесу азотизації на початкових стадіях. У цьому разі для здійснення азотизації необхідно забезпечити розкладання гідриду металу, яке починається за температури 900...1000 °С, що пов'язано з додатковими витратами енергії. У міру видалення водню метал насичується азотом.

Для підвищення продуктивності процес отримання порошків нітридів можна вести в спеціальних реакторах за температури 1200 °С. Реактор є вертикальною колоною, заповненою азотом. У центрі колони розміщується зона нагрівання. Дисперсний порошок металу з бункера у верхній частині колони подається в реакційну зону нагрівання. Під час прольоту через зону нагрівання метал азотується. Вміст азоту в одержуваному таким чином продукті становить 70...80 % теоретичного. Підвищити його вміст можна доазотуванням. Перевага описаного способу полягає в його неперервності та високій продуктивності.

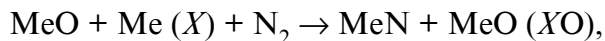
Перспективним синтезом нітридів з елементів є метод СВС, суть якого було розглянуто стосовно отримання карбідів. Апаратурне оформлення процесу отримання нітридів аналогічне отриманню карбідів. Як початкові матеріали використовують зазвичай дисперсні порошки металів і газоподібний азот.

Для виробництва порошків нітридів можна застосовувати *метод плазмохімічного синтезу*. У цьому випадку як початкову речовину використовують порошки металів, їх галогеніди, оксиди, які вводять або безпосередньо в зону розряду, або у високотемпературний струмінь плазми поза зоною розряду. При цьому процес синтезу нітридів спрощується, оскільки азот, будучи плазмотвірним газом, одночасно є і компонентом реакції утворення нітридів.

В основі процесу утворення нітридів з плазмохімічним методом синтезу, як і в разі отримання їх іншими методами, лежить дифузія азоту вглиб частинок металу. При цьому макроскопічність частинок призводить до зменшення ступеня насичення азотом. Оскільки в умовах дугового розряду швидкості плазмових струменів високі, дифузія не відбувається до кінця, наслідком чого зазвичай є утворення сполук нестехіо-

метричного складу і наявність в кінцевих продуктах первинних металів, що не прореагували.

Основою процесу *отримання нітридів відновленням оксидів металів твердим відновником у середовищі азоту* є реакція



де Me – метал-відновник; X – неметалевий відновник (вуглець, силіцій, бор).

Найчастіше як відновник використовують вуглець, що разом з утворенням нітридів утворює карбіди відновлюваних металів як неперервний ряд твердих розчинів. Тому цей метод застосовують здебільшого для отримання нітридів технічної чистоти – зазвичай нітридів титану, цирконію, ванадію, ніобію і гафнію.

Для зменшення вмісту вуглецю в одержуваному продукті процес слід проводити за максимально можливих низьких температур, що знижує ймовірність утворення карбідів.

На швидкість процесу отримання нітридів істотно впливає газопроникність ущільненої шихти залежно від розміру пор і геометричної форми брикетів. Реакції відновлення з подальшою азотизацією перебігають, головним чином, усередині пор шихти. Тому важливе значення має швидкість відведення із зони реакції CO і доставляння у зворотному напрямі азоту. Якщо швидкість циркуляції цих газів перевищить швидкість реакції утворення нітридів, то процес лімітуватиметься останнім. Уповільнення швидкості відведення оксиду вуглецю із зони реакції зумовить підвищення його парціального тиску в порах і зниження тиску азоту, що, у свою чергу, призведе до утворення карбідів, а отже, й до забруднення продукту вуглецем.

Оптимальні режими отримання нітридів ґрунтуються на врахуванні рівноважних і кінетичних особливостей перебігу реакцій відновлення і азотування. Так, наприклад, для отримання нітридів титану і ніобію оптимальні температури відповідно 1250 і 1400 °C за тривалості ізотермічного витримування для гранульованих шихт 3...4 год, тиску азоту 0,4 МПа і швидкості його подачі 0,18 м/с. У цьому разі нітрид титану містить 0,5...0,7 % вуглецю, а в нітриді ніобію його немає.

Грануляція частинок порошків тугоплавких сполук. Порошки тугоплавких сполук, отримані одним з розглянутих методів, у стадії поставки виробниками не завжди відповідають вимогам, які ставляться до порошків, призначених для напилювання покриттів з них газотермічними методами. Перш за все, це те, що їх розмір може бути меншим за 20 мкм. Тому можуть виникати проблеми при подачі їх в зону напилювання. Але такі порошки повністю відповідають вимогам до порошків, які використовують для отримання композиційних порошків.

В інших випадках порошки тугоплавких сполук являють собою конгломерати з високою пористістю та низькою насипною щільністю. Це збільшує їх активність при взаємодії з навколишнім середовищем та уповільнює нагрівання. Ці фактори ускладнюють отримання якісних покриттів з таких порошків. Тому іноді виникає потреба в приведенні властивостей отриманих порошків тугоплавких сполук у відповідність до вимог.

Для збільшення розміру частинок порошків проводять їх грануляцію. Для цього дисперсні частинки порошків замішують зі зв'язкою. Як зв'язки використовують 1,5...2,0%-й розчин полівінілового спирту у воді, розчин бакеліту або каучуку в спирті та ін. Отриману суміш спочатку гранулюють протиранням через сітку з відповідним розміром отвору. Далі для надання частинкам сферичної форми їх гранулюють обкаткою, наприклад, у конусних грануляторах. Потім гранули просіюють з виділенням необхідної фракції, сушать. Такі порошки уже можна використовувати для напилювання покриттів, коли метою грануляції є збільшення розміру частинок. За потреби збільшити їх міцність та зменшити пористість гранули після сушіння спікають за режимів, які забезпечують задані властивості. Для спікання використовують високотемпературні вакуумні печі або печі з графітовим нагрівником (печі Тамана). Зазвичай температура спікання гранул становить 0,6...0,8 від температури плавлення тугоплавкої сполуки, час ізотермічної витримки – 1...2 год.

Інший варіант збільшення розміру частинок порошків та їх густини – виготовлення з дисперсних порошків пресованих брикетів довільної форми, їх спікання та подрібнення з необхідним ступенем. Як і у першому випадку, дисперсні порошки тугоплавких сполук змішують зі зв'язкою, яка тепер також слугує пластифікатором. Для приготування суміші порошків зі зв'язкою використовують змішувачі з примусовим перемішуванням (шнекові, лопастні). Час змішування зазвичай становить 1...2 год. Отриману суміш протирають через сито з розміром отворів 1...2 мм і пресують у брикети одним з методів формування порошкових виробів. Потім їх спікають так само, як і гранули. Отримані спечені брикети подрібнюють для отримання порошків з частинками потрібного розміру.

Перспективними для напилювання покриттів є порошки плавлених тугоплавких сполук. Вони мають майже стовідсоткову щільність, більш високі корозійну стійкість і стійкість проти окиснення на повітрі, міцність зерен, ніж порошки, отримані іншими методами.

Найчастіше знаходять застосування або перспективу застосування плавлені карбіди тугоплавких металів IV^a – VI^a підгруп таблиці Д.І. Менделєєва або їх сплави з нітридами і боридами цих же металів – карбонітриди і карбобориди.

Отримати ці сполуки в плавленому стані можна методами, які поділяються на групи за видом початкової сировини і за методом плавлення.

У свою чергу, методи за видом початкової сировини можна поділити на методи, за яких як початкову сировину використовують суміш металу або його оксиду і вуглець або боровмісний компонент, і методи, за яких як початкову сировину використовують порошки готових тугоплавких сполук або їх суміші.

Отримати плавлені тугоплавкі сполуки можна плавленням за допомогою електрода, що витрачається; за допомогою електрода, що не витрачається; непрямим нагріванням; прямим пропусканням струму; на повітрі; в захисному середовищі; у вакуумі.

Найбільш придатний метод отримання тугоплавких сполук у плавленому стані – метод отримання їх плавленням у дугових печах за допомогою витратних електродів під тиском газу до 15 МПа. Цей метод ураховує те, що тугоплавкі сполуки під час нагрівання та плавлення можуть розкладатися (дисоціювати) з наступним випаровуванням продуктів дисоціації. Створення ж тиску активного або інертного газу в камері плавлення запобігатиме випаровуванню продуктів дисоціації і сприятиме отриманню плавленої тугоплавкої сполуки заданого складу. При цьому, змінюючи тиск в камері плавлення можна регулювати склад та густину отриманого продукту.

Суть методу полягає в тому, що з матеріалу, що плавиться, виготовляють витратні електроди у вигляді стрижнів. Для формування заготовок таких електродів можна використовувати мундштучне пресування, пресування в розбірних прес-формах, ізостатичне радіальне формування та інші методи формування довговимірних виробів. Сформовані електроди спікаються. При цьому для підвищення їх термостійкості умови спікання вибирають такими, щоб вони були електропровідними, але мали залишкову пористість 20...25 %.

Для плавлення можна використовувати установку, схему якої показано на рис. 2.11. Процес плавлення відбувається в графітовий тигель, який для запобігання взаємодії розплаву з внутрішнього боку футерують тією тугоплавкою сполукою, що плавиться.

Метод дозволяє у широких межах регулювати густину струму дуги від 30...40 до 500...550 А/см², змінюючи її температуру, яка підвищується зі збільшенням густини струму, і тиск газу від 0,1 до 10...15 МПа, що дозволяє у широких межах регулювати хімічний склад та властивості плавлених тугоплавких сполук залежно від потреб.

Отже, плавлені тугоплавкі сполуки, що за хімічним складом близькі до хімічного складу первинних матеріалів, можна отримувати за певних

умов, які залежать від виду тугоплавкої сполуки. Так, наприклад, отримати деякі плавлені карбіди та їх сплави зі стовідсотковою густиною (рис. 2.12) та хімічним складом, подібним до складу первинних матеріалів, можна за тиску газу в робочій камері понад 6 МПа та густини струму дуги, яка наведена в табл. 2.10.

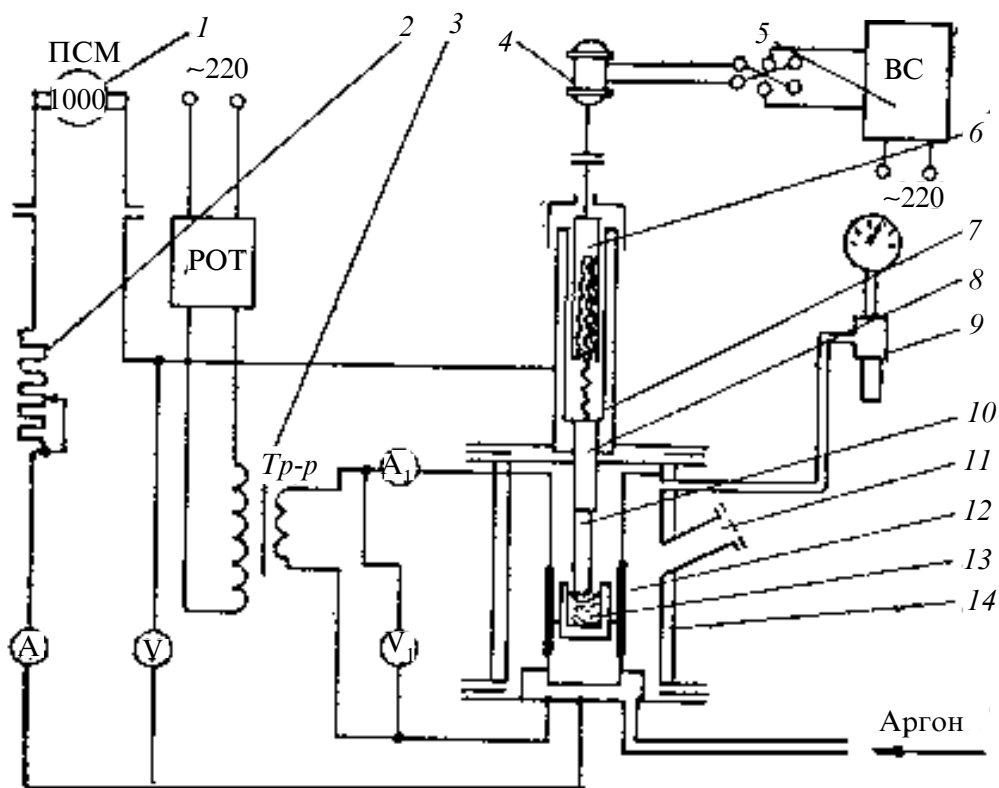


Рис. 2.11. Схема дугової печі для плавлення тугоплавких сполук за допомогою витратних електродів під тиском газу:

1 – генератор постійного струму; 2 – регулятор струму; 3 – трансформатор; 4 – електродвигун постійного струму механізму подачі електрода; 5 – випрямляч струму

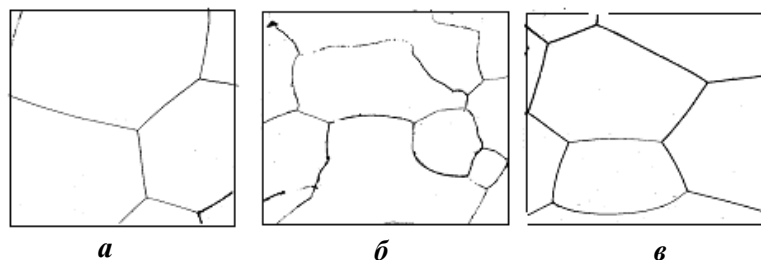


Рис. 2.12. Мікроструктура плавлених карбідів, одержаних за оптимальних режимів:

а – TiC; б – ZrC; в – NbC

Таблиця 2.10. Оптимальні значення густини струму дуги під час плавлення, A/cm^2

Сполука	Без підігріву	З підігрівом
TiC	250	120
ZrC	330	160
VC	330	200
NbC	340	200
TaC	400	320
Cr ₃ C ₂	200	–
Mo ₂ C	210	–
WC	220	220
TiC–TiB ₂	–	180...220
TiC–TiN	–	180...200

Для виготовлення порошків з плавлених тугоплавких сполук для напилювання покриттів із заданим розміром частинок отримані після плавлення зливки подрібнюють спочатку на щоківних дробарках, а потім у млинах до необхідного ступеня подрібнення.

Для отримання порошків зі сферичною формою частинок із ТС перспективним є також метод *розпилювання за допомогою обертового електрода*. Але у цьому випадку більш складно забезпечувати заданий хімічний склад отримуваних порошків.

2.1.5. Порошки оксидів

У практиці напилювання покриттів оксиди знаходять широке застосування для створення покриттів, які надають поверхні деталей властивості зносо- та корозійної стійкості, стійкості проти впливу високих температур та агресивних середовищ. Досить поширене їх використання для напилювання електроізоляційних покриттів та в багатьох інших галузях науки і техніки. Для напилювання таких покриттів можуть використовуватись монооксиди (наприклад, Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , BeO , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , оксиди рідкоземельних металів), складні оксиди (магнетити, шпінелі, корунди, шамоти, суміші оксидів – амперити (Германія та інші виробники)), хімічні сполуки оксидів ($MgAl_2O_4$, $NsCr_2O_4$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ та ін.). Характеристики деяких оксидів наведено в табл. 2.1. Галузі використання оксидів зумовлені їх властивостями – високою температурою плавлення, стійкістю в окиснювальному середовищі, стійкістю проти дії кислот та лугів, високими триботехнічними властивостями.

Найбільш широкого застосування для напилювання різноманітних покриттів набули оксид алюмінію та оксидні матеріали на його основі. Ці матеріали використовують для напилювання зносостійких покриттів

в легкій промисловості на деталі прядильних машин (наприклад, нитководії, диски та шини крутильно-витяжних машин, деталі ворсувальних верстатів), парах тертя різноманітних пристроїв, які працюють в умовах абразивного зносу, ущільнювачів валів, зносостійких покриттів на різальному інструменті, пуансонах, матрицях. При цьому такі покриття можуть працювати в умовах як високих, так і низьких температур. Для напилювання таких покриттів також використовують оксиди силіцію, титану, хрому.

Багато оксидних матеріалів використовують для напилювання покриттів на деталі, які працюють у контакт з розплавами сталі, чавуну та кольорових металів у металургійному виробництві, а також з розчинами кислот та лугів у хімічній промисловості.

Ефективні оксиди для створення теплозахисних та жаростійких покриттів в ракетній техніці (головки ракет, сопла, камери згоряння та інші деталі ракетних двигунів), газотурбінних двигунах, металургійній промисловості (деталі металургійних печей, сопла пальників).

Доцільно також використовувати оксиди для напилення електро- та теплоізоляційних покриттів, стійких до ерозії та окиснення (графітові електроди, електроди електродугових печей, аноди алюмінієвих електродолізерів).

Покриття з оксидів рідкоземельних елементів використовують як нейтронні екрани для захисту від високих температур у ядерній енергетиці, емісійних вузлах (CeO_2).

Ферити використовують для створення фазорегуляторів у радарних системах (ферит літію), фазообертачів у СВЧ-антенних пристроях, магнітних та магнітооптичних пристроїв.

Особливістю нанесення покриттів з оксидів є попереднє напилювання перехідних прошарків для збільшення міцності зчеплення з основою та зменшення градієнта КТР між основою та оксидним покриттям.

Отримання порошків оксидів. Порошки оксидів та оксидних систем, які є продуктами гідрометалургійної та хімічної промисловості, – це здебільшого дисперсні системи. Такі порошки не мають текучості і їх не можна використовувати безпосередньо для напилювання покриттів у разі порошкової подачі їх у зону напилення. Тому їх можна використовувати для виготовлення стрижнів та гнучких порошкових шнурів або отримання порошків з більшим розміром частинок, які б мали текучість. Для виготовлення таких порошків можна використовувати методи порошкової металургії.

За одним з варіантів дисперсні порошки пресують у брикети, які потім спікають та подрібнюють зі ступенем подрібнення, який забезпечує заданий розмір частинок. Ураховуючи те, що оксиди є крихкими, твердими матеріалами, брикети з них пресують з використанням зв'язок

органічного походження. Спикання брикетів проводять в окиснювальному або інертному газовому середовищі та у вакуумі.

Іноді для отримання порошків для напилення проводять плавлення оксидів з наступним подрібненням зливків та розмолотом.

Для сфероїдизації, і таким чином збільшення текучості порошків оксидів, можна проводити їх оплавлення в плазмовому струмені.

2.1.6. Композиційні порошки

Загальна характеристика композиційних порошків. У практиці напилювання покриттів широкого застосування набули композиційні покриття, які складаються з двох або більше компонентів. Такі покриття напилюються з використанням відповідних початкових порошків. У загальному випадку для їх отримання можна використовувати суміші порошків з матеріалів, які входять до складу композиційного покриття. Для цього використовують спеціально приготовлені суміші або їх подають у зону напилювання з окремих джерел живлення з використанням індивідуальних транспортних систем. Але використання суміші порошків для напилювання покриттів пов'язано з труднощами. До останніх належить, передусім, сегрегація суміші в тому випадку, коли її складові відрізняються за густиною або гранулометричним складом. Як наслідок, відбувається розшарування суміші на компоненти під час зберігання, транспортування та подачі в зону напилювання і отримання покриттів з нерівномірним розподілом компонентів у ньому.

Другий недолік використання порошкових сумішей – нерівномірне нагрівання їх складових у тому випадку, коли вони мають значну різницю параметрів важкості плавлення та різну густину, яка зумовлює різний час перебування частинок у зоні нагрівання.

До недоліків використання порошкових сумішей також відносяться висвітлені вище, які притаманні порошковому напилюванню покриттів.

Розглянуті недоліки напилення композиційних покриттів з використанням порошкових сумішей сприяють утворенню покриттів з низькими щільністю, міцністю зчеплення з основою і, як наслідок, низькими експлуатаційними властивостями.

Багато недоліків можна уникнути, якщо використовувати для напилення покриттів композиційні порошки.

Характеристика і методи отримання композиційних порошків та умови напилювання покриттів з їх використанням досить ґрунтовно викладені в монографії О.Я. Кулика, Ю.С. Борисова, О.С. Мнухіна, М.Д. Нікітіна "Газотермическое напыление композиционных порошков". Згідно з наведеною в цій монографії класифікацією композиційні порошки можна поділити за такими ознаками: конструкцією; характе-

ром взаємодії компонентів під час нагрівання; призначенням покриттів; способом отримання.

За конструкцією всі композиційні порошки можна поділити на плаковані, конгломеровані та змішані.

Плаковані композиційні порошки складаються з основи, на поверхні якої створені один чи більше прошарків іншої речовини (рис. 2.13).

Плакувальні оболонки наносять на поверхню частинок з різною метою.

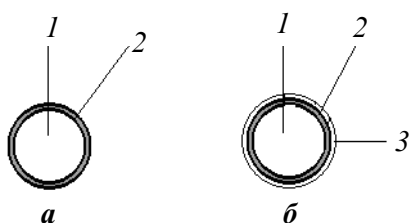


Рис. 2.13. Будова одношарової (а) та багатшарової (б) плакованої частинки композиційного порошку:

1 – основа; 2, 3 – плакувальні оболонки

Основна мета – отримання за її допомогою композиційного покриття із заданими властивостями. Але не менш значущими є нанесення плакувальної оболонки для захисту матеріалу основи від взаємодії з навколишнім газовим середовищем, найчастіше окиснення або випаровування газоподібних продуктів дисоціації, як це відбувається під час наплення тугоплавких сполук. Але цю мету буде досягнуто тільки в тому випадку, коли матеріал оболонки, плавлячись, змочує

матеріал основи. У цьому разі розплав покриває поверхню основної частинки тонкою плівкою, яка й захищає її. Без змочування відбувається згортання розплаву і утворення його краплі і, як наслідок, утрата захисних властивостей оболонки (рис. 2.14).

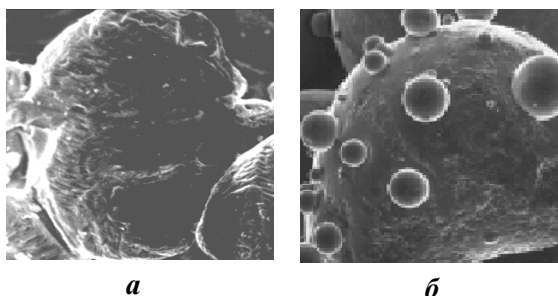


Рис. 2.14. Топографія поверхні плакованих порошків після нагрівання в плазмовому струмені зі змочуванням (а) та без змочування (б)

Структура композиційної плакованої частинки може бути різною залежно від методу її отримання (рис. 2.15). Зазвичай це частинка з нанесеним на її поверхню суцільним шаром металу. До плакованих також можна віднести порошки, які складаються з частинок основи, на поверхню якої нанесено прошарок з дисперсного порошку іншого матеріалу, що виконує під час напильованні ту

саму функцію, що і суцільний шар металу.

Методи отримання плакованих порошків розглянуто далі.

Для отримання плакованих порошків можна використовувати автоклавний метод, електроліз водних розчинів солей металів, контактне хімічне відновлення, карбонільний метод, дифузійне насичення з точ-

кових джерел, випаровування – конденсацію (нанесення покриття з газової фази). Методи отримання плакованих порошків та особливості цих процесів щодо нанесення плакувальних оболонок буде розглянуто далі.

Конгломеровані порошки складаються із суміші частинок декількох матеріалів, кількість яких теоретично може бути необмеженою. Відповідно до теорії суцільності розмір частинок складових має бути у 30 разів меншим за розмір частинки композиційного порошка (рис. 2.16). При цьому має виконуватися співвідношення

$$d_{\text{скл}} \leq \frac{1}{30} D_{\text{к.ч}},$$

де $d_{\text{скл}}$ – розмір складової композиційної частинки; $D_{\text{к.ч}}$ – розмір композиційної частинки.

У цьому випадку буде досягатись рівномірність розподілу властивостей матеріалу як в об'ємі частинки, так і в покритті.

За своєю структурою конгломеровані частинки порошків поділяють на *гомодисперсні* та *гетеродисперсні*. До гомодисперсних належать частинки, які складаються з менших частинок однакового розміру (рис. 2.16). Структура гетеродисперсних частинок більш різноманітна (рис. 2.17). Вони можуть складатися з частинок різного розміру, конгломерованого ядра, зовні якого розміщені прошарки з порошку іншого матеріалу, та інших комбінацій структурних складових.

Комбінації структури плакованих та конгломерованих порошків дають змогу отримувати порошки зі структурою змішаного типу (рис. 2.18).

За поведінкою під час нагрівання в процесі їх напилювання композиційні порошки поділяють на *термореагуючі* та *термонеутральні* (табл. 2.11).

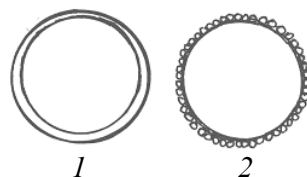


Рис. 2.15. Структура плакованих порошків:
1 – з суцільним шаром; 2 – з порошковим шаром

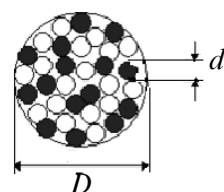


Рис. 2.16. Схема структури гомодисперсної композиційної частинки

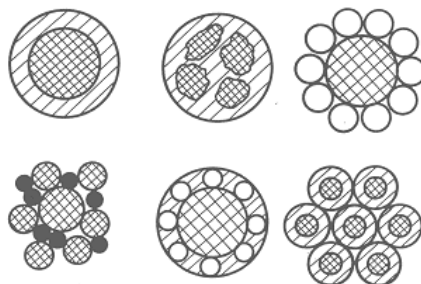


Рис. 2.17. Структура гетеродисперсних частинок конгломерованих порошків

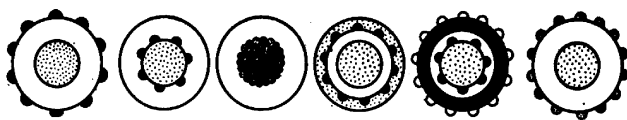


Рис. 2.18. Структура гетеродисперсних частинок конгломерованих порошків змішаного типу

Таблиця 2.11. Види композиційних порошків

Екзотермічні			Термонеїтральні			
Інтер-металеві	Алюометермічні	Метал – тугоплавка сполука	Керамічні	Метал – тугоплавка сполука	Метал – тверде мастило	Інші
Al–Ni Mo–Ni Ti–Al Al–Co Si–Co FeCr–Ni FeNi–Al NiCr–Al	Al–NiO Al–MoO ₃ Al–CuO	Al–WC Ti–SiC Ti–B ₄ C Ti–Si ₃ N ₄ Zr–Si ₃ N ₄	TiO ₂ –Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ –Ni ZrO ₂ –Ni Al ₂ O ₃ –Mo SiO ₂ –Cr ₂ O ₃	WC–Co WC–Ni Cr ₃ C ₂ –Ni SiC–Cu Cr ₃ C ₂ –Mo TiB ₂ –Ni TC–CFC	Гр–Ni Гр–Cu CaF ₂ –Ni MoS ₂ – –CuSn	Алмаз–Ni Алмаз–Cu

До термореагуючих порошків належать такі, що складаються з компонентів, які під час нагрівання у процесі напилювання реагують між собою з утворенням нових сполук. Це приводить до того, що фазовий склад покриттів практично повністю відрізняється від фазового складу первинного матеріалу з відповідною зміною властивостей. Хімічна реакція їх взаємодії супроводжується виділенням тепла. Виділення додаткового тепла сприяє повному розплавленню складових та продуктів реакції і, як наслідок, утворенню покриттів з високими щільністю та міцністю зчеплення з основою. Останнє, в свою чергу, сприяє підвищенню експлуатаційних характеристик покриттів.

Однак наявність хімічної взаємодії між компонентами може призвести до негативних наслідків. Якщо хімічна реакція буде продовжуватися (закінчуватися) у складі покриття і супроводжуватися фазовими та кристало- і топографічним перетвореннями, в матеріалі покриття можуть виникнути додаткові напруження, тріщини тощо, що знижує їх експлуатаційні характеристики.

Термонеїтральні композиційні порошки – це такі порошки, взаємодія компонентів яких не супроводжується виділенням тепла при незмінному фазовому складі. Можуть відбуватися процеси розчинення, перекристалізації більш тугоплавкої складової через розплав легкоплавкої, які супроводжуються зміною структури матеріалу – її подрібненням, що сприяє підвищенню міцнісних характеристик та характеристик зносостійкості.

За призначенням композиційні порошки різноманітні. Але, перш за все, це зносостійкі, жароміцні та корозійностійкі матеріали. Окремо слід вирізнити композиційні порошки для напилення покриттів триботехнічного призначення, які зазвичай є багатокомпонентні.

Методи отримання композиційних порошків. За методами отриман-

ня композиційні порошки поділяють на такі, що отримані *фізико-хімічними, дифузійними, газофазними методами та методами, які ґрунтуються на технології порошкової металургії*. Перші три методи застосовують здебільшого для отримання плакованих порошків або порошків зі структурою змішаного типу.

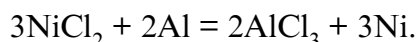
Із *фізико-хімічних* методів для отримання плакованих порошків застосовують *електроліз* водних розчинів солей металів, *автоклавної метод* та методи відновлення. Технологічні та конструктивні особливості цих методів щодо отримання плакованих порошків полягають у тому, що для електролізу використовують пористий катод, який заповнюють порошком, на який наноситься плакувальна оболонка. При цьому обов'язковою умовою є електропровідність матеріалу порошку. За відсутності електропровідності (наприклад, у порошків оксидів) на поверхню частинок таких порошків наносять електропровідний прошарок якимось іншим методом (хімічним осадженням, хімічним відновленням, з газової фази). Умови електролізу повинні бути такими, щоб забезпечити виділення компактних щільних осадів на поверхні частинок. Це, як зазначалось вище, висока концентрація електролітів, низькі густина струму, кислотність та ін. Товщину плакувального прошарку на поверхні частинок порошку регулюють тривалістю електролізу. Подальша переробка осадів така сама, як і в разі отримання порошків металів.

Для отримання плакованих порошків *автоклавної методом* процес проводять обов'язково в гетерогенному режимі, коли для прискорення виділення нової фази до розчину вводять затравку. У разі отримання плакованих порошків такою затравкою може бути порошок, на який наносять плакувальну оболонку. Регулювати товщину оболонки можна кількістю порошку, що вводять у розчин. За постійної початкової концентрації розчину зменшення кількості порошку, за однакових інших умов, сприяє отриманню прошарку більшої товщини і навпаки. Товщину прошарку також можна збільшувати, якщо проводити багатоступеневий процес, коли як затравку у наступному циклі використовують порошок, отриманий у попередньому циклі. Найбільш придатний цей метод для отримання плакувальних прошарків з міді, нікелю та кобальту.

Серед методів *відновлення* для отримання плакованих порошків найбільш придатний метод хімічного відновлення, який можна застосовувати для отримання оболонок з міді, нікелю, кобальту та олова. Як первинну сировину використовують солі відповідних металів. Вибір відновника залежить від відновлювального металу. Для отримання оболонок з нікелю та кобальту як відновник використовують гіпофосфіт натрію, міді – гідразин солянокислий, а з олова – тіосечовину. При цьо-

му слід брати до уваги, що у випадку використання як відновника гіпофосфіту натрію поряд з металом завжди відновлюється фосфор, який наявний в отримуваному плакувальному прошарку.

Для отримання порошків, плакованих нікелем, можна застосовувати метод *контактного нікелювання*. Метод ґрунтується на відновленні нікелю з розчину його хлориду алюмінієм згідно з реакцією



Нікель, що виділяється, осідає на частинках надлишку алюмінію.

Деякі характеристики фізико-хімічних методів отримання плакованих порошків наведено в табл. 2.12.

Таблиця 2.12. Характеристики методів отримання плакованих порошків

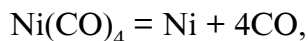
Характеристика	Методи				
	Електроліз водних розчинів солей	Автоклавний	Хімічне відновлення		Контактне відновлення
			гіпофосфітом	гідратином	
Питома продуктивність, кг/(м ³ ·год)	10...30	30...50	30...50	30...50	60...70
Матеріал основи	Me, C, неелектропровідні матеріали з електропровідною оболонкою	Не обмежується [наприклад, Me, Me(O, C, D, N, Si), C]	Me, Me(O, C, B), C та інші	Me	Al

Серед дифузійних методів для отримання плакованих порошків доцільно застосовувати метод насичення з точкових джерел. На відміну від отримання порошків сплавів цим методом для застосування в технології порошкової металургії, для отримання порошків для напилення покриттів у деяких випадках немає потреби в значних витримках, необхідних для отримання гомогенних сплавів. Час витримки визначається кінетичними особливостями процесу та заданою товщиною прошарку на поверхні частинки порошку, що плакується.

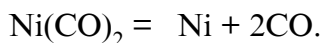
Можливе використання також інших дифузійних методів отримання плакувальних прошарків, використовуваних для хіміко-термічної обробки металів.

Серед газофазних методів практичне значення для отримання плакованих порошків має *карбонільний метод*, який застосовують для отримання порошків деяких металів. На практиці цей метод застосовують для отримання композиційних порошків, плакованих нікелем. Процес осадження компактного осаду нікелю на поверхні частинок порошку

основи, який вміщують у середину камери розкладання карбонілу, відбувається відповідно до закономірностей розкладання карбонілів металів. Такий осад утворюється тоді, коли зародження центра кристалізації частинки металу в об'ємі камери не відбувається і утворений в процесі розкладання карбонілу метал утворює на поверхні компактні осади у вигляді суцільних шарів. Це відбувається за відносно низьких температур, які для нікелю становлять менше ніж 200 °С. При цьому перебігає реакція



яка складається з ряду послідовних реакцій:



Утворення карбідів та оксидів нікелю малоімовірно, оскільки нікель не є каталізатором для перебігу реакції розкладання оксиду вуглецю:



Особливістю отримання плакованих порошків карбонільним методом є також те, що для отримання рівномірного шару покриття на частинках за карбонільним методом необхідно, щоб первинний порошок у камері розкладання мав високу газопроникність. Це можливо, коли газоподібні компоненти дифундують по порових каналах, що створюють частинки порошку, в молекулярному режимі. Відомо, що це може відбуватися тільки при розмірі частинок порошку, більшому за 160 мкм. Якщо розмір частинок порошку менший, то газопроникність забезпечують за рахунок створення його псевдорідкого стану. Для цього порошок поміщають на спеціальному піддоні і за допомогою генератора ультразвукових коливань надають йому амплітудних коливань певної частоти, унаслідок чого газопроникність підвищується.

Отримати плаковані порошки можна також нанесенням на них покриття з газової фази за рахунок випаровування металів з наступною їх конденсацією. Широкого практичного застосування цей метод не набув через складне апаратне оформлення, необхідність проведення процесу в вакуумі і виконання умов високої газопроникності порошку, на частинки якого наноситься покриття. Цей метод можна застосовувати тільки в разі потреби, коли необхідно отримати покриття високого ступеня чистоти, а метал, що утворює плакувальну оболонку, має високу пружність пару.

Методи порошкової металургії застосовують переважно для отримання коглованих композиційних порошків. Кількість компонентів, з яких складаються ці порошки, можна не обмежувати. Для отримання таких порошків використовують ті самі технологічні методи, що й для виготовлення конгломератів з монопорошків тугоплавких сполук та оксидів. Але отримання конгломерованих композиційних порошків має свої особливості. Первинні компоненти спочатку змішують для їх рівномірного розподілу у суміші. Для цього доцільно використовувати кульові млини, у яких можна поєднувати процеси змішування та розмелювання. Час змішування–розмелювання залежно від складу композиції та властивостей складових може становити 6...24 год. Якщо отримана суміш має незадовільні пресованість та формовність, її замішують з пластифікатором, який поліпшує ці властивості. Як пластифікатор-зв'язку можна використовувати речовини, характеристики яких наведено в табл. 2.13, а також розчини лаку НЦ-62 в ацетоні (1:10), фенольного лаку в спирті (1:2), фенолоспирту у воді (1:2) та рідке скло, коли воно входить до складу матеріалу покриття. Порошкову суміш зі зв'язкою змішують у змішувачах з примусовим перемішування. Якщо треба виділити розчинник, застосовують змішувачі з підігрівом.

Таблиця 2.13. Характеристика пластифікаторів

Пластифікатор	Співвідношення між розчинником та речовиною	Вміст, %	
		золи	коксу
Парафін	–	0	0
Розчин парафіну в бензині	2 : 1	0	0
Розчин парафіну в бензолі	2 : 1	0	0
Розчин каучуку в бензині	10 : 1	0,94	1,55
Розчин полівінілового спирту у воді	4 : 1	0,58	1,15
Крохмальний клейстер	4 : 1	2,45	6,75
Розчин бакеліту в спирті	10 : 1	–	50...52
Розчин сополіаміду в спирті	5 : 1	0	0
Розчин метилцелюлози у воді	5 : 1	1,60	7,40
Неорганічні пластифікатори	(1...5) : 5	–	–

Після отримання суміші з потрібними властивостями її гранулюють шляхом протирання через сито з розмірами отворів 1...2 мм.

Надалі суміш порошків (зі зв'язкою чи без неї) формують в брикети. Для формування можна застосовувати майже всі методи, використовувані в практиці порошкової металургії для пресування заготовок виробів; зазвичай це пресування на гідравлічних або механічних пресах. Іноді для полегшення процесу подрібнення сирих чи спечених брикетів можна застосовувати прокатку з отриманням стрічки завтовшки до 2 мм.

Після пресування брикети сушать на повітрі або у вакуумних сушильних шафах.

Далі можливі два варіанти. Якщо метою конгломерації є спрощення процесу подачі суміші порошків у зону напилювання, отримані брикети після сушіння подрібнюють з виділенням потрібної фракції порошку. Але такі конгломеровані порошки мають низьку міцність та слабкий контакт між його складовими. Після видалення зв'язки під час нагрівання в плазмовому чи газо-полуменовому струмені складові порошок взаємодіють з ним індивідуально з усіма наслідками, зумовленими подачею композиційного матеріалу в зону напилення у вигляді порошкової суміші. У результаті відбувається окиснення матеріалів, зменшення густини покриття та його однорідності. Тому більш прийнятний другий варіант, коли брикети після їх формування та сушіння спікають.

Для спікання використовують печі залежно від матеріалу, що спікають. Це можуть бути муфельні, прохідні печі для спікання у відновлювальному середовищі або в середовищі інертного газу, вакуумні печі, печі періодичної або безперервної дії, які застосовують в практиці виготовлення виробів методами порошкової металургії. Умови спікання, температура та час ізотермічної витримки залежать від мети спікання та складу матеріалу, що спікають. Температура спікання зазвичай становить 0,6...0,8 від температури плавлення основного компонента, тобто компонента, якого в суміші більше. Якщо спікання застосовують для збільшення міцності конгломератів, то температуру і час спікання вибирають такими, щоб між частинками утворився якісний "металевий" контакт. Такий контакт під час спікання створюється за рахунок масоперенесення, в основі якого можуть бути механізми поверхневої та об'ємної дифузії, перенесення речовини через газову фазу, в'язкого плинну. При цьому в процесі дії механізмів поверхневої дифузії та перенесення через газову фазу міцність брикетів збільшується за незначного збільшення їх густини. Механізм поверхневої дифузії діє переважно у випадку спікання за відносно низьких температур. Механізм перенесення через газову фазу діє при спіканні матеріалів, які мають високу пружність пари або пари їх летких сполук, які в умовах спікання створюють штучно. Під час дії механізмів в'язкого плинну та об'ємної самодифузії, які відбуваються у випадку спікання за відносно високих температур, поряд зі зміцненням контакту між частинками порошку в конгломераті збільшуються його густина і міцність. Але отримання після спікання брикетів з високою густиною не завжди бажане, оскільки їх важко подрібнювати.

У разі спікання багатокомпонентних систем поряд з процесами збільшення контакту між частинками та щільності брикетів відбуваються процеси взаємодії між компонентами. При цьому залежно від складу

матеріалу компоненти можуть обмежено або необмежено розчинятись один у одному. У цьому разі процес спікання супроводжується зміною фазового складу матеріалу і, як наслідок, змінюються його властивості. Якщо ці процеси бажані при напилюванні покриттів з використанням таких композицій, то повноту перебігу цих процесів при спіканні можна забезпечувати збільшенням терміну ізотермічної витримки, який може становити 0,5...3,0 год. Зі збільшенням часу значно збільшується міцність брикетів та гомогенність матеріалу.

Час спікання можна значно зменшити, якщо спікання проводити за наявності рідкої фази, яка виникає за рахунок плавлення одного з компонентів композиційного матеріалу. При цьому має виконуватись умова, що це компонент не основний, а його розплав змочує поверхню твердих частинок інших компонентів. У цьому випадку під час утворення рідкої фази майже миттєво утворюються якісні контакти між частинками твердої фази і процес спікання можна закінчувати. У разі спікання за наявності рідкої фази також прискорюються процеси сплавоутворення та перекристалізації твердої фази через рідку з утворенням після її охолодження структур відповідно до діаграми стану елементів, які складають композицію. Так, наприклад, в системах $\text{Me}^{\text{IV}^a-\text{VI}^a}\text{C}(\text{B},\text{N}) - \text{Fe}(\text{Co},\text{Ni})$, поширених при напилюванні зносостійких покриттів, псевдобінарний перетин потрібних діаграм стану $\text{Me}^{\text{IV}^a-\text{VI}^a} - \text{Fe}(\text{Co},\text{Ni}) - \text{C}$ має евтектичний вигляд з розчинністю тугоплавких сполук в металах у межах 6...8 %. У таких системах у процесі спікання відбувається їх перекристалізація через розплав з утворенням після охолодження доевтектичних, евтектичних або заевтектичних структур з дисперсними виділеннями тугоплавких сполук залежно від температури та часу спікання (рис. 2.19).

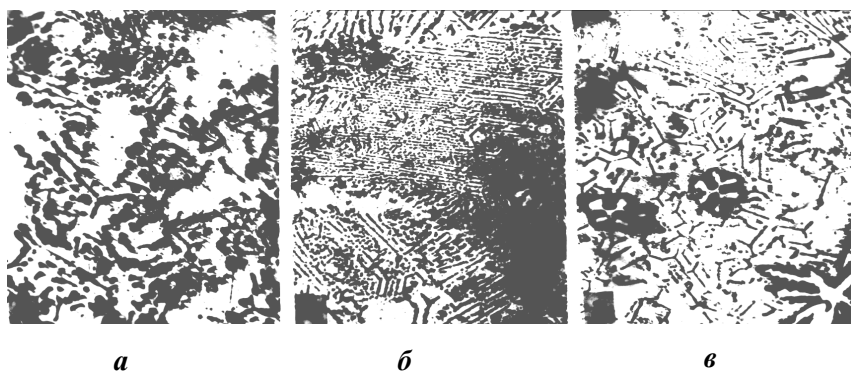


Рис. 2.19. Структура сплавів $\text{MeC}-\text{Ni}$ після взаємодії карбіду з розплавом нікелю протягом різного часу, хв:

1 – 15 (доевтектична); 2 – 30 (евтектична); 3 – 60 (заевтектична)

Таке подрібнення структурних складових зберігається і у структурі покриттів, які напилують такими порошками, що сприяє значному підвищенню їх експлуатаційних характеристик. Цього не можна досягти напилуванням порошкових сумішей або композиційних порошків, які не мають такої структури. Частково цього можна досягти опаленням покриттів.

Таким чином, регулюючи умови спікання матеріалів з таких композицій можна в широких межах регулювати властивості покриттів з них.

Після спікання брикетів їх подрібнюють спочатку з використанням дробарок (найчастіше щоккових) та розмелюють механічно на одному з млинів з наступним виділенням просівом потрібної фракції порошку.

Операції подрібнення можна уникнути, якщо з приготованої пластифікованої суміші виготовляти гранули необхідного розміру. Тоді спіканням за максимальних температур можна отримувати гранули максимальної густини та міцності.

Конгломеровані порошки, які отримують методом подрібнення та розмелу, не завжди мають задовільну текучість через несферичність. Цього недоліку можна уникнути, якщо в процесі їх виготовлення розпилювати суспензії, які містять розчин зв'язки (наприклад, розчин парафінового воску та стеаринової кислоти в трихлоретані), та порошки, яких у суспензії 70...80 %. Для розпилювання суспензій можна застосовувати установку, розроблену датським підприємством А/С Ніро Атомайзер для грануляції твердосплавних сумішей (рис. 2.20). Отримання гранул в цій установці відбувається в закритому контурі, що запобігає внесення в продукт домішок. Згідно з технологічною схемою цього процесу суспензія подається в камеру розпилювання і за допомогою спеціальних сопел та зустрічного потоку азоту диспергується на краплі, які під дією поверхневого натягу рідини сфероїдизуються. Оскільки температура азоту та середовища камери підтримується на рівні 110...120 °С, розчинник зв'язки миттєво випаровується і частинки зміцнюються. Ча-

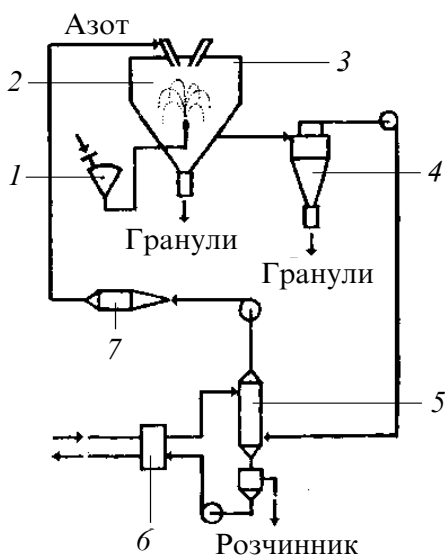


Рис. 2.20. Схема установки для отримання гранул розпилюванням суспензій з одночасним сушінням: 1 – пристрій для подачі суспензії в камеру розпилювання; 2 – форсунка; 3 – камера розпилювання; 4 – циклон; 5 – скруббер-конденсатор; 6 – охолоджувач; 7 – підігрівник

стина їх збирається внизу камери, а частина виноситься струменем суміші азоту та пари розчинника й осідає в циклоні. Азот і пара розчинника, температура яких на виході 60...70 °С, надходять в скруббер-конденсатор, де охолоджуються. Розчинник конденсується і знову використовується для приготування суспензії, а азот після підігрівання рециркулюється в камеру розпилення.

Отриманий порошковий продукт просіюють для вилучення потрібної фракції (зазвичай 50...100 мкм). Частинки більшого та меншого розмірів після спеціальної обробки з метою видалення зв'язки знову надходять на операцію приготування суспензії.

Конгломерати кондиційного розміру для підвищення їх міцності та в разі потреби формування заданої структури спікають у певних умовах.

Для запобігання припиканню частинок гранул їх перед спіканням змішують з дисперсним порошком оксиду алюмінію, який після спікання відокремлюють від гранул просіюванням.

Конгломеровані композиційні порошки можна також отримувати за допомогою установки, схему якої показано на рис. 2.21. Процес полягає в такому: приготовану шихту завантажують у бункер, звідки за допомогою дозатора подають на сито, за допомогою якого формуються порції певного об'єму, які надходять у зону нагрівання з температурою до 2000 °С.

Частинки порошку в зоні нагрівання спікаються або плавляться залежно від складу композиції і температури, створюючи конгломерати. Розмір отримуваних конгломератів можна регулювати, змінюючи розмір отворів сита. Зазвичай він менший, ніж розмір отворів. Процес відбувається в захисному газовому середовищі водню або інертних газів. З отриманого продукту просіюванням виділяють потрібну фракцію гранул. Гранули

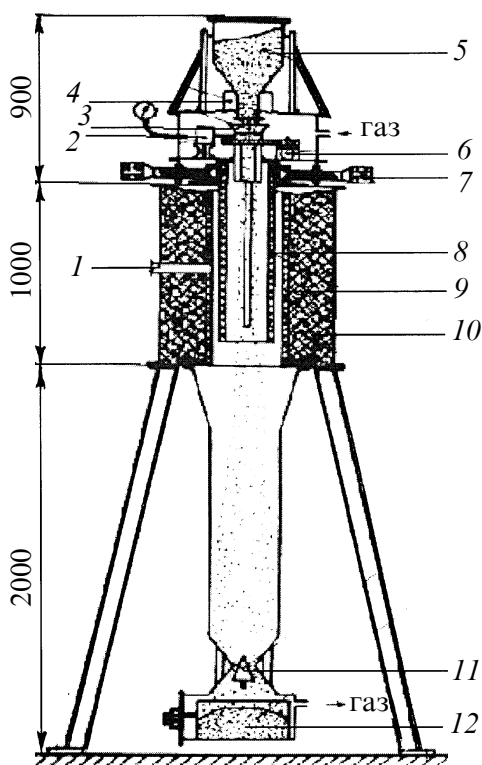


Рис. 2.21. Схема установки для отримання конгломерованих порошків: 1 – вузол нагрівання; 2 – механізм подачі шихти; 3 – калібрувальна сітка; 4 – порошковий дозатор; 5 – первинна шихта; 6 – вібратор; 7 – струмopідвід; 8 – графітовий нагрівник; 9 – ізоляційний екран; 10 – теплоізоляційна засипка; 11 – запобіжний клапан; 12 – приймальний бункер

меншого розміру та розмолоті гранули більшого розміру знову використовують для підготовки початкової шихти.

Перспективним методом виготовлення композиційних порошків з композицій $\text{Me}^{\text{IV}^a-\text{VI}^a} \text{C(B)} - \text{Fe}(\text{Co}, \text{Ni})$ є метод диспергування розплавів, які виготовляють шляхом плавління шихти, складеної з металу, наприклад заліза, карбідоутворювальних елементів, вуглецю (бору) та інших елементів залежно від заданих властивостей матеріалу покриття. Під час кристалізації таких розплавів у процесі їх диспергування утворюються рівновісні частинки, структура яких складається з феритної (мартенситної або ферито-цементитної залежно від вмісту вуглецю) основи та дисперсних виділень карбідів перехідних металів і заліза або складних карбоборидів за наявності в сплаві бору (рис. 2.22).

Вміст карбідних виділень в отримуваних порошках може досягати до 30 %. Покриття, напилені такими порошками, мають високу зносостійкість. Змінюючи систему легувальних елементів, можна надавати таким матеріалам властивості жаростійкості та корозійної стійкості, а також самофлюсівності.

Для отримання таких порошків можна застосовувати форсункове розпилення, механічне диспергування розплавів та розпилення за допомогою обертових електродів у залежно від температури плавлення сплаву.

Перевагою такого методу отримання порошків є відносна простота технології та використання як початкових матеріалів феросплавів. Ці фактори значно знижують вартість порошків.

Використання для напилювання конгломерованих композиційних порошків не вирішує всіх проблем, які виникають у процесі порошкового напилення покриттів. Залишається проблема їх низької текучості, а також імовірність їх проплавлення.

Під час напилення покриттів за допомогою композиційних конгломерованих порошків їх складові плавляться не одночасно, параметр важкості плавлення для випадку конгломерованих порошків набуває ряду значень відповідно до температур плавлення компонентів. Так, для двокомпонентної композиції маємо:

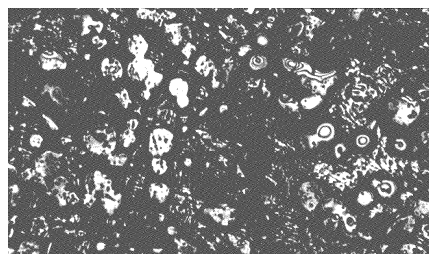


Рис. 2.22. Типова структура литих композиційних порошків із композицій $\text{Me}^{\text{IV}^a-\text{VI}^a} \text{C(B)} - \text{Fe}(\text{Co}, \text{Ni})$ (біла фаза – карбідні або карбоборидні вкраплення)

$$D_1 = \frac{\rho_1 \rho_2 [c'_2 + m_1 (c'_1 - c'_2)]^2}{\rho_1 + m_1 (\rho_2 - \rho_1)} T_{\text{пл}_1}^2 ;$$

$$D_2 = \frac{\rho_1 \rho_2 [c_2'' + m_1 (c_1'' - c_2'')]^2}{\rho_1 + m_1 (\rho_2 - \rho_1)} T_{\text{пл}_2}^2,$$

де c_1' , c_1'' – еквівалентні теплоємності ядра і плакувальної оболонки; c_2' , c_2'' – теплоємності ядра і плакувальної оболонки; ρ_1 , ρ_2 – густини матеріалів ядра і плакувальної оболонки; $T_{\text{пл}_1}$, $T_{\text{пл}_2}$ – температури плавлення матеріалів ядра і оболонки; m_1 – масовий вміст плакувальної оболонки.

Теплоємності визначають за такими формулами:

$$c_1^1 = \frac{\int_{T_0}^{T_{\text{пл}_1}} c_1 dT + L_{\text{пл}_1}}{T_{\text{пл}_1} - T_0}; \quad c_1^2 = \frac{\int_{T_0}^{T_{\text{пл}_1}} c_1 dT + L_{\text{пл}_1} + \int_{T_{\text{пл}_1}}^{T_{\text{пл}_2}} c_{p_1} dT}{T_{\text{пл}_2} - T_0};$$

$$c_2^1 = \frac{\int_{T_0}^{T_{\text{пл}_1}} c_2 dT}{T_{\text{пл}_1} - T_0}; \quad c_2^2 = \frac{\int_{T_0}^{T_{\text{пл}_1}} c_1 dT + L_{\text{пл}_2}}{T_{\text{пл}_2} - T_0},$$

де c_{p_1} – середня теплоємність розплаву плакуючої оболонки; $L_{\text{пл}_1}$, $L_{\text{пл}_2}$ – теплоти плавління ядра і плакуючої оболонки; T_0 – початкова температура частинки.

Створюючи плаковані порошки, необхідно брати до уваги, що температура плавлення матеріалу оболонки має бути меншою за температуру плавлення матеріалу ядра. Інакше оболонка не розплавиться до повного випаровування матеріалу ядра.

До недоліків конгломерованих порошків можна віднести складність технології їх виготовлення та високу вартість.

2.2. Подача матеріалу в зону наплення за допомогою дротів, стрижнів, порошкових дротів та гнучких порошкових шнурів

Якість покриттів, нанесених з використанням порошку, багато в чому визначається постійною подачою матеріалу в зону наплення. Останнє зумовлюється бездоганною роботою систем подачі порошку в

зону напилювання, а також текучістю порошку, яка, у свою чергу, визначається гранулометричним складом і ступенем сферичності його частинок. Однак на практиці ці умови витримати не завжди можливо, особливо в разі напилення покриттів з використанням порошкових сумішей. Матеріали у вигляді порошоків, що входять до складу композиції, подаються з декількох джерел. Через нестабільність їх роботи покриття виходять неоднорідними за складом та властивостями. Порошкове напилення дуже чутливе до умов напилення, оскільки в цьому випадку якість покриттів залежить також від теплофізичних характеристик матеріалу порошку, які, у свою чергу, впливають на ймовірність їх плавлення, а отже, на якість отримуваних покриттів.

Недоліки, притаманні порошковому методу напилювання, можна частково усунути, подаючи матеріал у зону напилення у вигляді каліброваного дроту.

2.2.1. Дроти

Застосування дротів для газотермічного напилення дозволяє підвищити якість покриттів за рахунок гарантованого розплавлення матеріалу і більш високої швидкості частинок, спростити систему подачі матеріалу в зону напилювання й автоматизувати процес.

Для напилення покриттів тепер використовують алюмінієвий, мідний, нікелевий дроти, дріт ніхрому, нержавіючих сталей, дроти зі сплавів на основі заліза, низько- та високолегованих сталей, а також дроти з тугоплавких металів, передусім з вольфраму та молібдену. За допомогою дротів напилюють покриття того самого призначення, що й за допомогою їх порошоків.

Для отримання дротів з більшості наведених матеріалів використовують традиційні металургійні методи, відповідно до яких з приготованого розплаву виготовляють заготовки, які потім піддають волочінню. У випадку низької пластичності оброблюваного матеріалу застосовують волочіння з підігрівом.

Для отримання дроту з тугоплавких металів початкові заготовки виготовляють методами порошкової металургії. Для цього з первинного порошку тугоплавкого металу пресують заготовки у вигляді штабиків. Отримані заготовки спікають у два етапи. На першому етапі спресовані штабики заделегіть спікають у вакуумних прохідних печах або печах із захисним газовим середовищем залежно від металу. Мета попереднього спікання – надання заготівці електропровідності. На другому етапі заготовки (штабики) спікають прямим пропусканням струму крізь них на спеціальних зварювальних апаратах. З отриманих таким чином заготовок з відносною густиною вищою за 95 % ротаційним куванням та

наступним волочінням виготовляють дріт потрібного діаметра. Оскільки більшість тугоплавких металів за кімнатних температур мають низькі характеристики пластичності, процеси кування та волочіння проводять з підігріванням заготовок. Так, для виготовлення дроту з вольфраму та молібдену – це температура 700...800 °С.

У тих випадках, коли з певних матеріалів через їх високу твердість, крихкість та низьку пластичність за кімнатних та високих температур (деякі тугоплавкі метали і їхні сплави, оксиди металів і неметалів, суміші металів з оксидами (кермети), карбіди, бориди, силіциди і нітриди та багато інших) виготовити дріт традиційними металургійними методами не можливо, для напилювання покриттів можна використовувати стрижні.

2.2.2. Стрижні

Установлено, що кінець стрижня з уведенням його в зону напилення плавиться за такою самою схемою, що й у випадку металевого дроту, і утворені краплі розплаву здуваються струменем газу та диспергуються. При цьому кінцева швидкість розплавлених частинок приблизно в 10 разів вища порівняно з порошковим напилюванням. Таким чином виконуються умови повного плавлення матеріалу і великої швидкості частинок, що призводить до значного поліпшення фізико-механічних і експлуатаційних характеристик покриттів.

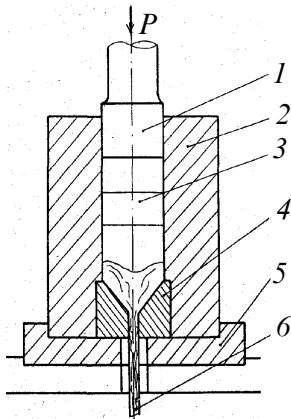


Рис. 2.23. Схема прес-форми для мундштучного пресування:

1 – пуансон; 2 – матриця; 3 – пластифікована суміш; 4 – мундштук; 5 – фіксувальне кільце; 6 – виріб

Тепер стержні широко застосовують для напилювання вогнетривких та зносостійких покриттів. Особливо доцільно використовувати їх для напилення композиційних покриттів, які складаються з таких компонентів, з яких виготовлення порошків або дротів неможливе. Це, наприклад, можуть бути ущільнювальні покриття, які містять плакований графіт, нітрид бору, нікель, сульфат міді та інші компоненти. Використовують стрижні довжиною 400...600 мм і діаметром 3,0...6,0 мм.

Для одержання стрижнів (прутків) застосовують технологію порошкової металургії з використанням методів мундштучного пресування або екструзії, які належать до методів виготовлення довговимірних виробів.

Для пресування використовують спеціальні прес-форми (рис. 2.23) або екструдери.

Для цього готують пластифіковані суміші з порошку відповідного матеріалу та пластифікатора. Тверді частинки порошку в таких сумішах не здатні до пластичної деформації навіть за тривалого прикладання навантаження. Водночас пластифікатор має відносно низьке значення межі текучості. Поєднання цих двох компонентів у суміші призводить до утворення в'язкопластичного тіла Бінгама–Шведова. В основі процесу ущільнення лежить структурна деформація порошку та його більш щільне укладання за рахунок пластичної текучості суміші під дією зовнішнього навантаження. При цьому пластичної деформації чи крихкого руйнування матеріалу частинок майже не буває. Відносно переміщення частинок і їх щільне укладання при мундштучному пресуванні можливе тільки за наявності між ними прошарку пластифікатора. Пластифікатор, поряд з полегшенням ковзання частинок порошку одна відносно одної і стінок прес-форми, має надавати заготівкам деяку додаткову міцність за рахунок клейкої здатності. Слід зазначити, що вид пластифікатора суттєво впливає на реологічні властивості пластифікованої суміші.

Правильний вибір пластифікатора – важливий момент при мундштучному пресуванні та отриманні покриттів із заданим складом та властивостями.

У практиці мундштучного пресування можна застосовувати пластифікатори органічного й неорганічного походження. Характеристики деяких з них наведено в табл. 2.13.

Неорганічні пластифікатори мають істотний недолік, який полягає в тому, що після виконання свого технологічного призначення, вони залишаються в матеріалі виробу, змінюючи його властивості. У зв'язку з цим їх застосування можливе тільки в тих випадках, коли вони входять до складу матеріалу покриття.

Пластифікатори органічного походження, як правило, під час нагрівання майже цілком видаляються за рахунок вигорання чи сублімації. Однак і в цих випадках деякі з них можуть вносити в матеріал певну кількість золи чи коксу (див. табл. 2.13). У зв'язку з цим, вибираючи пластифікатор органічного походження, необхідно враховувати допустимість внесення цих домішок у матеріал покриття. У цьому сенсі найбільш прийнятні парафін, віск, розчини парафіну в бензині чи бензолі, розчин сополіаміду в спирті, які після сублімації майже не вносять домішок у матеріал. Поряд з цим пластифікатори не повинні взаємодіяти з основним матеріалом і бути технологічними. Оскільки деякі пластифікатори мають необхідні властивості пластичності тільки в розчинах (полівініловий спирт, крохмал, каучук, сополіаміди та ін.), а інші набувають їх під час нагрівання (парафін, воск, поліаміди), то це й зумовлює їх технологічність.

Розчинні пластифікатори потребують операцій приготування розчину, сушіння пластифікованої суміші, прецезійного контролю вологості та характеристик пластичності.

Застосування термопластичних пластифікаторів потребує проведення операцій змішування та формування за підвищених температур, що ускладнює процес у цілому.

Один з головних етапів при мундштучному формуванні – підготовка пластифікованої суміші. При цьому важливим є визначення оптимального вмісту пластифікатора, від кількості якого залежать реологічні властивості суміші, умови формування та властивості кінцевого виробу.

Під час змішування частинки порошків твердої фази мають бути покриті прошарком пластифікатора, товщина якого залежить від його виду і кількості, а також від питомої поверхні використовуваних порошків. Зазвичай оптимальна кількість пластифікатора може складати 50 об'ємних відсотків і більше.

В результаті підсумку пластифіковані суміші повинні бути в'язко-пластичними тілами Бінгама–Шведова і мати просторову структуру коагуляційного типу з висококонцентрованою дисперсною твердою фазою.

У цілому якість пластифікованої суміші характеризують пластичною міцністю структури τ_m , пластичною в'язкістю η_m та умовною динамічною границею текучості. Найбільш суттєвими є перші дві характеристики.

Безпосередньо процес мундштучного формування характеризують необхідним зусиллям пресування F_n та характером кривих витікання (рис. 2.24).

Пластичну міцність структури використовують як контрольований параметр для вибору оптимальних співвідношень пластифікатора і вологи, а також температури процесу в разі використання термопластичних пластифікаторів.

Пластичну міцність структури визначають з використанням результатів випробувань суміші методом кінцевого пластометра за формулою

$$\tau_m = k_\alpha \frac{P}{H},$$

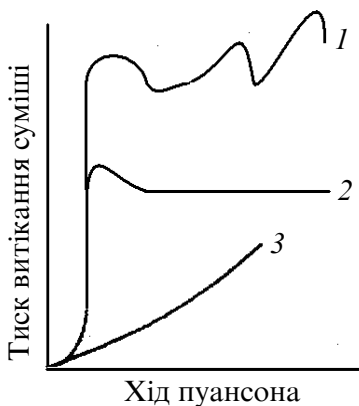


Рис. 2.24. Вигляд ідеалізованих кривих залежності тиску витікання від ходу пуансона при мундштучному формуванні:

1 – для сумішей з кількістю пластифікатора, меншою за оптимальну; 2 – для сумішей з надлишком пластифікатора; 3 – оптимальна кількість пластифікатора

де k_α – стала конуса, $k_\alpha = \frac{100}{\pi} g \cdot \cos \alpha \cdot \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}$; P – навантаження на конус; H – глибина занурення конуса в суміш.

За інших однакових умов важливе значення має вологість суміші (у разі використання розчинних пластифікаторів), яка має бути у межах 10...16 %. При цьому пластична міцність сумішей становить $(4...10) \cdot 10^5$ Н/м².

Пластична міцність термопластичних сумішей зменшується з підвищенням температури.

В'язкість пластифікованих сумішей залежить від швидкості витікання і характеризується пластичною в'язкістю, тобто в'язкістю за великих швидкостей деформації, коли рівноважна структура в суміші не встигає відновлюватись. У випадку визначення пластичної в'язкості за допомогою капілярних віскозиметрів її розраховують за формулою

$$\eta_m = \frac{\pi R^4}{8lQ} \left[p - \frac{4}{3} p_0 \right],$$

де R , l – відповідно діаметр та довжина капіляра віскозиметра; Q – секундна витрата маси; p , p_0 – відповідно діюче та граничне значення тиску, за яких починається рух суміші.

Зусилля пресування, яке залежить від геометрії використовуваної пресформи і властивостей пластифікованої суміші, визначають за формулою

$$p = p_0 + \eta_m \frac{dV}{dR},$$

де $\frac{dV}{dR}$ – градієнт швидкості деформації суміші в радіальному напрямку конічної частини мундштука.

Криві витікання характеризують залежність зусилля пресування від ходу пуансона під час пресування. Залежність 1 на рис. 2.24 свідчить про те, що суміш містить малу кількість пластифікатора або її вологість менша за оптимальну, залежність 3 свідчить про завищений вміст пластифікатора або вологи, залежність 2 – про оптимальний. У цьому випадку суміш є в'язко-пластичним тілом Бінгама–Шведова, оскільки вона витікає за визначеного для цієї суміші тиску.

У межах оптимального режиму витікання тиск зменшується зі збільшенням вмісту пластифікатора в суміші, зменшенням питомої поверхні порошків та підвищенням температури (для термопластичних пластифікаторів). Зазвичай тиск пресування становить 50...150 МПа.

Суттєвий вплив на густину та рівномірний її розподіл по довжині виробу має ступінь обтиснення, який визначають за формулою

$$f_{об} = \frac{D^2 - d^2}{D},$$

де D, d – діаметри матриці пресформи і вихідного каналу мундштука.

Зазвичай ступінь обтиснення становить 85...99 %. За більшого ступеня обтиснення значно підвищується тиск витікання суміші, який змінюється стрибкоподібно, а у виробих з'являються поперечні тріщини. Якщо ступінь обтиснення менший, отримують вироби з нерівномірним розподілом густини по довжині та з порожнинами усередині, спричиненими нерівномірним ущільненням суміші.

На якість виробів також впливає довжина циліндричної частини каналу мундштука. Для ступенів обтиснення 85...96 % якісні вироби отримують за його довжини 35...55 мм. Якщо довжина менша, суміш витікає нерівномірно, вироби викривляються і мають нерівномірний розподіл густини по довжині та перерізу.

Існує ще один різновид мундштучного пресування – *екструзія*. Цей метод майже нічим не відрізняється від методу мундштучного пресування. Екструдуюванням пластифікованих сумішей, на відміну від мундштучного пресування, можна одержувати стрижні досить великої довжини.

Після пресування стрижнів їх сушать та спікають, при цьому використовують обладнання і технологічні режими, які залежать від матеріалу. Стрижні з оксидів можна спікати на повітрі, а з тугоплавких сполук або композиційних матеріалів – у вакуумній печі або печі з контролем газовим середовищем. Мета спікання стрижнів – надання їм міцності та збільшення густини.

Поряд з перевагами стрижні мають ряд істотних недоліків. Вони часто крихкі, що ускладнює процес їх транспортування, можуть мати відхилення геометричних розмірів через різну усадку, спричинену їх спіканням, складністю забезпечення рівномірного розподілу температур у зоні нагрівання. Різні діаметри стрижнів, жолоблення, які виникають під час їх виготовлення, призводять до нерівномірності їх подачі в зону напilenня. На початку і по закінченні розпилювання стрижня процес його диспергування нестабільний і супроводжується утворенням великих частинок розплаву, що зумовлює погіршення якості покриття. Застосування стрижнів не дозволяє автоматизувати процес напilenня і застосовувати їх у масовому потоковому виробництві.

2.2.3. Порошкові дроти

Порошкові дроти (ПД) отримують шляхом закатування порошків або їх сумішей в металеву оболонку з використанням спеціальних вальцових пристроїв. Деякі конструкції перерізу таких дротів наведені на рис. 2.25. Найбільш поширені ПД трубчастої форми (див. рис. 2.25, *а–в*). З уведенням частини оболонки всередину дроту (рис. 2.25, *г–ж*) забезпечується більш рівномірне плавлення матеріалу та захист закатаного в оболонку порошку від взаємодії з навколишнім середовищем.

Для газотермічного напилювання покриттів можна використовувати ПД, які раніше застосовували для зварювальних робіт або наплавлення покриттів. Але на відміну від попередніх, порошкова суміш не містить шлакоутворювальних домішок крахмалу, целюлози, а також рутилу, глинозему та кремнезему, які можуть потрапляти до покриття і погіршувати його властивості.

Порошкові дроти за своїм складом можна поділити на дві групи.

До *першої* групи належать ПД, виготовлені з термореагуючих компонентів. При нанесенні покриттів екзотермічна реакція може відбуватися як між компонентами порошкового наповнювача, так і між матеріалом оболонки і шихти. Так, наприклад, ПД може складатись з нікелевої оболонки і порошкового наповнювача, який містить 10...45 % алюмінію та 55...90 % нікелю. Завдяки екзотермічній реакції за допомогою таких дротів можна отримувати покриття високої міцності зчеплення з основою або напилювати перехідні прошарки.

До *другої* групи відносять ПД з металевою оболонкою та порошкового наповнювача, до складу якого входять порошок металу, аналогічного металевій оболонці та порошку тугоплавкої сполуки (карбіди, бориди). За допомогою таких дротів можна напилювати покриття високої твердості та зносо-, жаро- і корозійної стійкості.

Використання ПД для напилювання має деякі переваги перед порошковою та стрижньюовою подачею матеріалу в зону напилювання, які полягають у можливості рівномірної подачі порошку незалежно від його форми і наявності текучості, майже повному плавленні компонентів дроту. Останнє зумовлюється тим, що під час напилювання покриттів за допомогою ПД реалізується крапельний механізм їх диспергування.

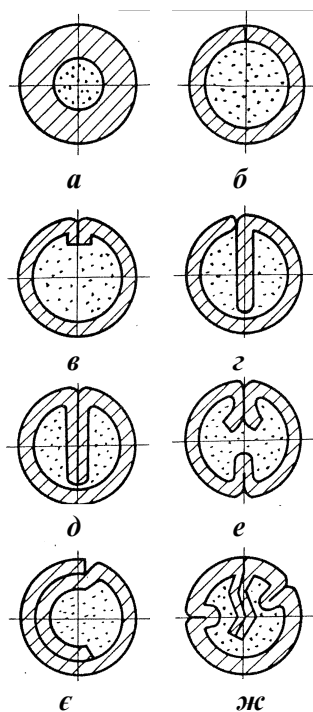


Рис. 2.25. Конструкції порошкових дротів

Спочатку розплавляється металева оболонка дроту, розплав якої взаємодіє з порошковою серцевиною. Як наслідок на кінці дроту утворюється крапля розплаву, яка надалі диспергується на окремі краплі зі ступенем дроблення залежно від умов напилення – енергетичних параметрів газополуменового чи плазмового струменя і теплофізичних властивостей матеріалу. Так, наприклад, за газополуменового напилення покриттів з матеріалу на основі феробору середній розмір частинок – продуктів диспергування становить 90...120 мкм, а їх швидкість – 100...110 м/с. При цьому більшість частинок сферичної форми, що свідчить про повне плавлення матеріалу дроту та сфероїдизацію продуктів диспергування під час напилювання.

Важливе значення для напилення покриттів за допомогою ПД має швидкість його подачі в зону нагрівання. За І.О. Коньяковим за малих швидкостей (0,20...0,25 м/хв) і нестабільного процесу напилювання спостерігається пульсація продуктів диспергування, розмір їх частинок становить 110...150 мкм, а швидкість менша за 80 м/с. Коефіцієнт використання матеріалу становить 0,60...0,63. Останнє зумовлено тим, що за малих швидкостей реалізується механізм крупнокрапельного перенесення матеріалу. У цьому разі процес малопродуктивний через утворення на кінці дроту краплі розплаву невеликого розміру, що подрібнюється на частинки значного розміру, прискорення яких газовим потоком ускладнюється. В результаті погіршуються властивості покриттів.

Оптимальною швидкістю подачі ПД у зону напилювання слід вважати 0,40...0,45 м/хв. У цьому разі дріт потрапляє безпосередньо у високотемпературну зону, за рахунок чого швидко досягається температура плавлення оболонки та порошкового наповнювача, що сприяє утворенню великої і перегрітої краплі розплаву. Перегрівання розплаву сприяє зниженню його в'язкості та поверхневого натягу, що позитивно впливає на ступінь диспергування краплі та збільшення швидкості частинок, а також прискорює сплавоутворення, якщо таке відбувається у процесі напилення.

Якщо швидкість більша за оптимальну, зменшується час перебування ПД у зоні максимальних температур, що не сприяє утворенню великих перегрітих крапель розплаву, процес відбувається нестабільно. Як наслідок погіршуються властивості покриттів.

Порошкові дроти виготовляють згідно з технологією отримання порошкових дротів для зварювання та наплавки, розробленою в Інституті електрозварювання (ІЕЗ) ім. Є.О. Патона НАН України. Початкові матеріали, у разі потреби, змішують та розмелюють у кульових млинах у режимі вільного падіння куль за наявності рідини. Після видалення рідини з шихти її сушать у вакуумних шафах, а потім просіюють на віброситі з метою отримання порошоків з розміром частинок 40...200 мкм.

Для оболонки дроту використовують особливо тонку металеву стрічку, наприклад з нікелю або низьковуглецевої сталі, залежно від заданого складу покриття. Формування профілю, засипання його шихтою та волочіння дроту проводять на розроблених в ІЕЗ верстатах для виготовлення ПД. Стрічка подається у формівні ролики, після чого вона набуває профілю "човника" (рис. 2.26,*а*). Приготована порошкова шихта з бункера через щільовий отвір за допомогою транспортера засипається у сформовану таким чином стрічку. Потім стрічка з шихтою за допомогою закатних роликів формується у дріт круглого перерізу. Для ущільнення порошкової шихти та надання кінцевого діаметра дроту останній протягується через послідовний ряд каліброваних фільтрів і намотується в бухти.

Виготовляти можна також ПД з використанням металевих прутків згідно зі схемою, показаною на рис. 2.26,*б*.

Використання порошкових дротів для напильнення покриттів газотермічними методами, попри певних переваг, має і деякі недоліки. Зокрема, не завжди досягається рівномірний розподіл компонентів покриття за рахунок наявності металеві оболонки, особливо якщо її температура плавлення значно відрізняється від температури плавлення матеріалу порошкового наповнювача. Недоліком є також те, що за їх допомогою можна напильовати тільки такі покриття, до складу яких входить матеріал металеві оболонки дроту.

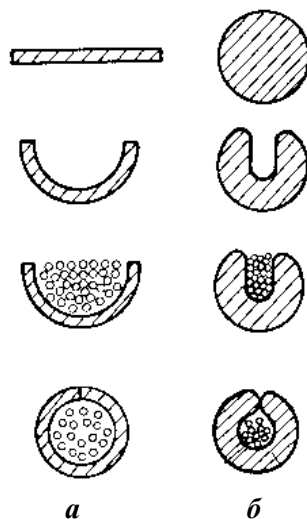


Рис. 2.26. Етапи виготовлення порошкових дротів з використанням:
а – стрічки; *б* – прутка

2.2.4. Гнучкі порошкові шнури

Недоліки, властиві подачі матеріалів у вигляді порошку, стрижнів та дроту, можна усунути, використавши гнучкі порошкові шнури (ГПШ), що за одним з варіантів його виготовлення складаються із серцевини (порошок напильованого матеріалу з органічною зв'язкою) і тонкої органічної оболонки для надання шнурам міцності та гнучкості. Органічні компоненти шнура, нагрівшись до температури 400 °С, сублімують чи вигоряють без внесення домішок до матеріалу покриття.

За допомогою ГПШ можна напильовати покриття з практично необмеженої кількості матеріалів, з яких складно, неекономічно або неможливо отримувати покриття з використанням інших методів подачі матеріалу в зону напильовання. Це можуть бути метали, їх суміші, сплави,

тугоплавкі сполуки, оксиди, суміші цих сполук з металами, композиції триботехнічного призначення тощо. Відповідно до цього ГПШ можна використовувати для напилення покриттів на деталі машин і механізмів, конструкцій у різних галузях промисловості.

Одна з суттєвих переваг подачі матеріалу в зону напилювання за допомогою ГПШ – значно менша кількість вимог до властивостей первинних порошків. Такі порошки можуть не мати текучості, а їх розмір бути практично будь-яким (меншим за 200 мкм), у багатьох випадках знижується вплив інерційності частинок, яка пов'язана з їх густиною. Форма частинок порошків також може бути різною. Завдяки цьому для виготовлення ГПШ можна використовувати порошки, отримані будь-яким іншим методом.

Перевагою ГПШ є також те, що оскільки немає потреби використовувати транспортувальні гази, частинки порошку нагріваються у більш сприятливих умовах, ніж у разі порошкового напилення, коли спостерігається охолодження плазмового або газополуменового струменя. Це, а також відносно менша швидкість подачі порошка у складі шнура зумовлюють подовження часу його нагрівання і, як наслідок, відбувається повне плавлення частинок.

Як і за використання для напилювання покриттів дротів, швидкість частинок порошку в газопорошковому струмені із застосуванням ГПШ більша, ніж за порошкової подачі і може досягати 180...250 м/с у дозвуківому режимі роботи пальника і понад 300 м/с у разі надзвукового витікання струменя. Це сприяє отриманню покриттів з високою густиною і міцністю зчеплення з основою (рис. 2.27).

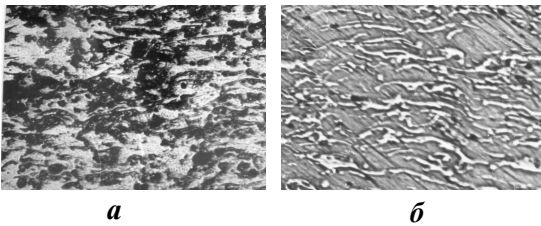


Рис. 2.27. Типові мікроструктури покриття за участю карбідів перехідних металів, напилених при порошковій подачі матеріалів у зону напилення (а) та за допомогою ГПШ (б)

Сприятливі умови нагрівання матеріалу, висока швидкість частинок (продуктів диспергування ГПШ) зумовлюють отримання покриттів, які за своїми фізико-механічними властивостями перевершують подібні покриття. Це дозволяє цілком автоматизувати процес напилювання, спростити систему транспортування матеріалу в зону напилювання, підвищити

коефіцієнт використання матеріалу, легко зупиняти і відновлювати процес напилювання, усунути дефекти в покритті, що виникають під час розпилення стрижнів у разі зміни одного стрижня іншим, збільшити кількість застосовуваних матеріалів і способів їх одержання.

У разі використання ГПШ значно вищий коефіцієнт використання

матеріалу (до 95 %) досягається локалізацією плями напилення до 10...15 мм за дистанції напилення 120...150 мм.

Беручи до уваги класифікацію типів ГПШ О.Є. Зтоки, гнучкі порошкові шнури можна поділити на три групи.

До *першої* групи належать ГПШ, які складаються з порошкового наповнювача та органічної зв'язки, яка також виконує роль пластифікатора у формуванні шнура екструзією. У цьому випадку ГПШ слід розглядати як універсальний спосіб подачі порошку в зону напилення, оскільки зв'язка майже миттєво сублімує і частинки порошоків починають нагріватись у плазмовому або газополуменевому струмені ізольовано. Але у цьому випадку не слід виключати деяку затримку порошку в складі ГПШ, обумовленою часом сублімації (вигоряння) зв'язки. Свідченням цьому може бути те, що у деяких випадках (залежно від розміру частинок первинного порошку, діаметра шнура, матеріалу зв'язки) за великої швидкості подачі ГПШ у зону нагрівання (у плазмовий струмінь під зріз плазмотрона) він проходить його без диспергування. Сприятливі умови нагрівання та велика швидкість частинок дає можливість отримувати покриття з високою густиною та експлуатаційними властивостями. Такі шнури найбільш доцільно виготовляти з матеріалів, які мають відносно невисоку температуру плавлення. Це порошки міді, заліза, нікелю та сплавів на їх основі, порошки СФС, композиційні порошки, особливо термореагуючі.

До *другої* групи належать ГПШ, що складаються з порошкового наповнювача, зв'язки та порошку компонента з меншою температурою плавлення, яка плавиться ще у складі шнура до його диспергування. Такі шнури доцільно виготовляти з композицій, у яких матеріал основи має високу температуру плавлення і відносно низьку теплопровідність. Це матеріали на основі оксидів алюмінію, титану, хрому цирконію та інших оксидів, матеріали за участю тугоплавких сполук – карбідів, боридів, нітридів, силіцидів, карбідів бору та силіцію. Основна мета – плавлення тугоплавкої складової – досягатиметься у тому випадку, коли розплав легкоплавкої буде змочувати її поверхню. У цьому випадку відповідно до запропонованої А.М. Степанчуком та М.С. Вдовиченком фізичної моделі процес нагрівання матеріалу шнура та його диспергування відбувається у два етапи. На першому етапі матеріали композиції нагріваються у складі шнура під час розкладання та сублімації (вигоряння) органічної зв'язки. За цей час легкоплавка металева складова ГПШ плавиться, за рахунок чого виникає структура, в якій одночасно наявні рідка фаза та частинки твердої фази (тугоплавка складова). Далі у результаті змочування створюються зв'язки між частинками твердої фази, зумовлені капілярними силами через виникнення менісків, порушення яких під час диспергування шнура потребує пев-

ного часу. Кожен з цих етапів потребує часу, який і визначає час затримки диспергування шнура, або час його розпилення. Поряд з цими процесами відбувається процес нагрівання тугоплавкої складової до моменту її нагрівання у вільному польоті в плазмовому струмені. Останнє зумовлює те, що на початку її вільного руху у плазмовому або газополуменевому струмені температура її частинок дорівнює або більша за температуру плавлення металевої складової композиції. Все це загалом збільшує ймовірність плавлення складових композиційного матеріалу, що не завжди можливе при порошковій подачі матеріалів у зону напilenня. При цьому розмір частинок порошоків і, особливо, їх форма і густина не мають принципового значення.

Для визначення оптимальних умов напilenня покриттів (оптимальної швидкості подачі шнура в зону напильовання, енергетичних параметрів процесу) важливим є розрахунок часу диспергування шнура, початкової температури тугоплавкої складової на момент його диспергування та час її нагрівання до температури плавлення у плазмовому чи газополуменевому струмені. Одним з варіантів визначення цих параметрів може бути запропонована нами математична модель для випадку напильовання композиційних покриттів з тугоплавких карбідів і СФС, яка дозволяє визначити сумарний час нагрівання тугоплавкої складової і, тим самим, температуру її нагріву:

$$\sum \tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4,$$

де τ_1 – час нагрівання легкоплавкої складової до температури плавлення у складі шнура; τ_2 – час плавлення легкоплавкої складової у складі шнура; τ_3 – час нагрівання тугоплавкої складової під час вільного польоту після диспергування шнура; τ_4 – час плавлення тугоплавкої складової у вільному польоті;

На основі вирішення завдання нагрівання циліндричного тіла і одиночної частинки у плазмовому потоці були запропоновані аналітичні залежності, за допомогою яких можна визначити час етапів нагрівання частинок порошку:

$$\tau_1 = \frac{C_{\text{л}} \rho_{\text{л}} V_{\text{ш}} (T_{\text{пл}} - T_{\text{ш}}^0)}{\alpha (T_{\text{пз}} - T_{\text{ш}}^0) F K},$$

де $C_{\text{л}}$, $\rho_{\text{л}}$, $V_{\text{ш}}$, $T_{\text{ш}}^0$ – теплоємність, густина матеріалу, об'єм ділянки шнура, що нагрівається, початкова температура шнура відповідно; $T_{\text{пл}}$ – температура плавлення легкоплавкої складової; F – площа поверхні шнура, що нагрівається; $T_{\text{пз}}$ – температура плазми; α – коефіцієнт теплопе-

редачі плазми; $K = \frac{2T_{\text{пз}} - T_{\text{ш}}^0 - T_{\text{пл}}}{2(T_{\text{пз}} - T_{\text{ш}}^0)}$ – коригувальний коефіцієнт, який

враховує зменшення теплового потоку, що підводиться до шнура у процесі нагрівання за рахунок збільшення його температури;

$$\tau_2 = \frac{\rho_{\text{л}} L_{\text{л}} V_{\text{л}}}{\pi(T_{\text{пз}} - T_{\text{пл}}) F_{\text{л}}} \left[\frac{1}{\alpha d_{\text{ш}}} + \frac{1}{2\lambda_{\text{т}}} \ln \left(\frac{d_{\text{ш}}}{d_{\text{л}}} \right) \right],$$

де $\rho_{\text{л}}, L_{\text{л}}, V_{\text{л}}, F_{\text{л}}, d_{\text{л}}$ – густина, теплота плавління, об'єм, площа поверхні, приведений діаметр легкоплавкої складової відповідно; $d_{\text{ш}}$ – діаметр шнура; $\lambda_{\text{д}}$ – теплопровідність тугоплавкої складової;

$$\tau_3 = \frac{C_{\text{т}} \rho_{\text{т}} V_{\text{т}}}{\alpha_{\text{пл}} F_{\text{т}}} \ln \left[\frac{T_{\text{пз}} - T_{\text{т}}^0}{T_{\text{пз}} - T_{\text{т}}^{\text{пл}}} \right],$$

де $C_{\text{т}}, \rho_{\text{т}}, T_{\text{т}}^0, T_{\text{т}}^{\text{пл}}$ – теплоємність, густина, початкова температура, температура плавління тугоплавкої складової; $\alpha_{\text{пл}}$ – коефіцієнт теплопередачі від плазми до частинки; $F_{\text{т}}, V_{\text{т}}$ – площа поверхні та об'єм частинок тугоплавкої складової відповідно;

$$\tau_4 = \frac{\rho_{\text{т}} L_{\text{т}} V_{\text{т}}}{\alpha_{\text{пл}} (T_{\text{пз}} - T_{\text{т}}^{\text{пл}}) F_{\text{т}}},$$

де $L_{\text{т}}$ – теплота плавлення тугоплавкої складової.

Розрахунок часу τ_1 і τ_2 дає змогу оцінити оптимальну швидкість подачі шнура в зону нагрівання (під зріз плазмотрона) за формулою

$$V_{\text{под}} = \frac{0,5d_{\text{к}}}{\tau_1 + \tau_2},$$

де $d_{\text{к}}$ – діаметр каналу плазмотрона.

Крім цього, це дозволяє оцінити початкову температуру тугоплавкої складової до моменту початку її вільного польоту у плазмовому струмені, яка залежно від кількісного та якісного складу шнура змінюється від 1200 до 1700 °С. Визначення часу τ_3 і τ_4 , у свою чергу, дає можливість оцінити вірогідність повного плавлення тугоплавкої складової в конк-

ретних умовах напилювання і визначити умови нанесення композиційних покриттів за участю тугоплавких сполук із забезпеченням їх плавного стану.

Як видно з наведених залежностей, на параметри, що визначаються, впливають енергетичні параметри плазмового струменя, склад композиції, діаметр шнура, теплофізичні характеристики матеріалів. Результати розрахунку деяких параметрів напилення покриттів з композиції карбід титану – самофлюсівний сплав на основі нікелю (АН-9) наведено в табл. 2.14. Як видно з таблиці, ймовірність плавлення тугоплавкої складової шнурів другої групи збільшується зі збільшенням вмісту легкоплавкої складової. Зазвичай оптимальний склад таких композицій містить легкоплавку складову, об'ємна частка якої 40...50 %.

Таблиця 2.14. Залежність параметрів напилювання з допомогою ГПШ композиції СФС–TiC від умісту легкоплавкої складової ($d_{\text{ш}} = 3,6$ мм; $d_{\text{к}} = 5$ мм; $d_{\text{ч}} = 40$ мкм; $T_{\text{пз}} = 10000$ К)

Об'ємна частка СФС, %	Час					Початкова температура частинок TiC, К	Оптимальна швидкість подачі ГПШ, см/хв
	нагрівання АН-9 до температури плавлення	плавлення АН-9	диспергування ГПШ	нагрівання частинок TiC до температури плавлення	плавлення частинок TiC		
	с						
10	0,1149	0,0407	0,1556	0,0020	0,0026	1432	96,4
20	0,1146	0,0705	0,1815	0,0019	0,0026	1530	82,6
30	0,1115	0,0933	0,2048	0,0018	0,0026	1652	73,2
40	0,1158	0,1111	0,2269	0,0017	0,0026	1729	66,1
50	0,1170	0,1254	0,2424	0,0015	0,0026	1853	61,8
60	0,1184	0,1371	0,2555	0,0014	0,0026	2018	58,7
70	0,1201	0,1469	0,2670	0,0011	0,0026	2269	56,2
80	0,1219	0,1551	0,2770	0,0005	0,0026	2730	54,1

До *третьої* групи належать шнури, які складаються з порошку основного матеріалу, органічної зв'язки та легкоплавкого компонента у кількості, значно меншій, ніж у шнурах другої групи. Тому основними компонентами у них є менш тугоплавкі матеріали, ніж оксиди та карбіди. Це може бути композиція з молібдену та нікель-алюмінієвого сплаву. Імовірність плавлення тугоплавкого компонента у таких шнурах також може збільшуватись у разі використання як легкоплавкої складової термореагуючих компонентів.

Технологія отримання гнучких порошкових шнурів. Використання гнучких порошкових шнурів чи дротів, як видно з наведених вище да-

них, має ряд переваг перед іншими видами подачі матеріалу в зону напилювання, а саме:

можливість використання для напилювання порошків будь-якої форми і розмірів, тобто порошки з розміром частинок менше за 40 мкм, які для порошкової подачі майже не використовуються і є відходами;

повна автоматизація і механізація процесів напилювання;

локалізація газопорошкового струменя, що підвищує коефіцієнт використання матеріалу до 90...95 %;

висока чистота, густина покриттів і його гомогенність;

економічні переваги за рахунок спрощення та скорочення технологічного процесу.

Ці переваги реалізуються тільки в таких випадках:

для заданого гранулометричного складу і виду порошкового матеріалу за мінімального вмісту зв'язки гнучкий шнур має максимальну густину, достатньо еластичний і механічно міцний;

під час газотермічного напилювання матеріал гнучкого шнура повністю або частково плавиться до моменту впливу на продукти його диспергування плазмового або газополуменового струменя;

органічна зв'язка має задовільну адгезію до неорганічної складової ГПШ, але хімічно не взаємодіє з ним, легко видаляється у високотемпературних газових струменях, не виділяючи при цьому шкідливі речовини і не вносячи домішок до складу покриття;

шнур гнучкий і легко намотується на барабан діаметром 0,3...0,4 м та розмотується з нього без пошкоджень.

Основні види формування ГПШ – екструзія і мундштучне пресування пластифікованих сумішей. Екструзією можна одержувати ГПШ теоретично як необмеженої, так і дискретної довжини.

Відомі декілька технологічних схем одержання шнурів. Так, відома німецька технологія одержання ГПШ, що складається з напилюваного матеріалу і зв'язки об'ємною часткою 5...17 об. %. Як зв'язку використовують поліуретан або епоксидний полімер. Для виготовлення такого ГПШ частинки порошку покривають ПАР, наприклад силіконом, змішують з одночасним нагріванням зі зв'язкою і брикетують. Потім брикети подрібнюють у гранули, які використовують для отримання з них ГПШ екструзією з одночасним нагріванням.

Недоліки такої технології отримання шнура – її складність, що зумовлено потребою наносити на поверхню частинок ПАР, заздалегідь одержавши гранули, проводити процес з підігрівом при змішуванні та екструзії. Крім того, наявність в його складі поліуретану чи епоксидних полімерів значно ускладнює процес одержання і напилювання, що спричинено токсичністю продуктів розкладання. Особливо збільшується

шкідливий вплив поліуретану і епоксидних полімерів під час їх нагрівання та випаровування в процесі газотермічного напилення покриттів.

У разі газотермічного напилення покриттів оснащення, до якого належить також механізм подачі ГПШ в зону напилення, піддається нагріванню за рахунок передачі тепла випромінюванням і теплопровідністю до температур 100 °С і вище, в той час, як матеріал, виготовлений за німецькою технологією, за температури понад 80 °С стає м'яким. Останнє знижує технологічність дроту з використанням цих зв'язок, тобто потребує додаткових заходів щодо запобігання нагріванню оснащення і ГПШ під час його транспортування в зону напилювання. В іншому випадку за рахунок зміни властивостей зв'язки можливе переривання процесу подачі дроту, що негативно позначається на властивостях отриманих покриттів.

Більш досконалу технологію отримання ГПШ розробила французька фірма SNMI (*Societe Nouvelle De Industries*), згідно з якою виробляють ГПШ у Росії на російсько-французькому підприємстві "Технікорд" у м. Люберці Московської обл. Підприємство випускає ГПШ усіх трьох груп, характеристику яких наведено вище. Такі шнури складаються із серцевини із суміші неорганічних порошків та органічної зв'язки і тонкої зовнішньої оболонки з тієї ж речовини.

Як органічну зв'язку використовують гідрооксиетилметилцелюлозу з додаванням гліцерину і полівінілового спирту. Для виготовлення ГПШ готують пластифіковану суміш з порошку неорганічних матеріалів та розчину зв'язки шляхом змішування у шнекових змішувачах протягом 24 год. Отриману суміш сушать до певної вологості, гранулюють, пресують з неї циліндричні заготовки, діаметр яких відповідає діаметру матриці прес-форми для мундштучного пресування (див. рис. 2.23). Заготовки вміщують у матрицю прес-форми і за допомогою гідравлічного преса формують (видавлюють) на гідравлічному пресі шнур потрібного діаметра. Після цього його сушать на повітрі протягом 24 год, і потім за допомогою другого гідравлічного преса, із заздалегідь спеціально приготованого органічного матеріалу, наносять тонку зовнішню оболонку для надання йому механічної міцності та гнучкості. Можливе також нанесення оболонки одночасно з формуванням ГПШ.

Недоліки такого шнура – складність технології його виготовлення, потреба в нанесенні тонкої зовнішньої оболонки з органічного матеріалу, забруднення покриття продуктами піролізу органічної складової шнура і матеріалу зовнішньої оболонки.

Перспективною з погляду енерго- та ресурсовитрат є технологія виготовлення ГПШ, розроблена в Національному технічному університеті "Київський політехнічний інститут" (НТУУ "КПІ").

За цією технологією виготовляють ГПШ, який містить рівномірну

суміш неорганічного порошку й органічної зв'язки. Як органічний матеріал застосовують 20 %-й розчин сополіаміду в спирті. Органічна речовина має достатні характеристики міцності у сухому стані та відносне подовження 200...400 %. Нагріваючись до температури вищої за 300 °С, вона розкладається з виділенням газоподібних компонентів, переважну кількість яких складає водень та оксид вуглецю, які частково захищають напилюваний матеріал від окиснення. Органічна речовина в процесі формування ГПШ утворює каркас, у якому перебувають частинки порошку неорганічної речовини (рис. 2.28).

В оптимальних умовах між частинками порошку неорганічної складової ГПШ утворюється прошарок сополіаміду такої товщини, яка забезпечує задані характеристики міцності та гнучкості шнура, оскільки згинаючись шнур розтягується без порушення його цілісності.

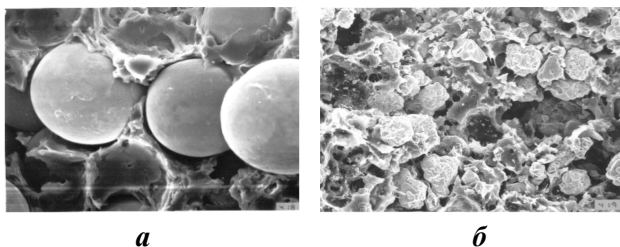


Рис. 2.28. Структура зламу ГПШ з використанням порошків:

a – сферичної форми; *б* – неправильної форми

Найважливіші характеристики ГПШ – це їх густина, міцність на розтягнення, кут загину та пружна післядія у процесі формування. Густина впливає на продуктивність напилення покриттів, міцність визначає конструктивні та силові параметри механізму подачі ГПШ у зону напилення, кут загину забезпечує технологічність шнура, а пружна післядія визначає кінцеві розміри (діаметр) шнура, який має відповідати заданому. На ці характеристики шнурів впливають властивості початкових порошків та пластифікованих сумішей, склад пластифікованої суміші та зв'язки, яку використовують для її приготування, умови формування та ін. Серед них найбільш значущі – розмір частинок порошків, їх питома поверхня, вміст пластифікатора та ступінь обтиснення пластифікованої суміші у процесі її формування. Вплив деяких факторів на властивості ГПШ показано на рис. 2.29 та 2.30.

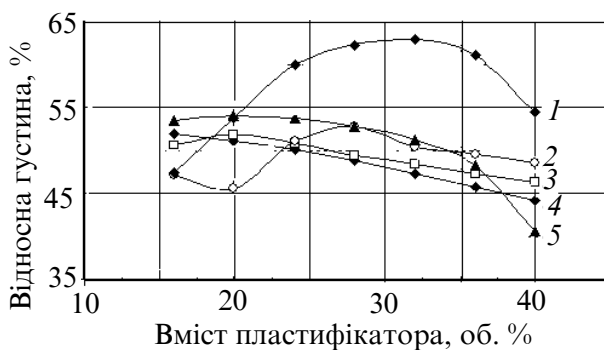


Рис. 2.29. Залежність густини ГПШ від умісту пластифікатора та розміру частинок, мкм:

1 – 16; 2 – 86; 3 – 120; 4 – 140; 5 – 75

Для визначення оптимальних умов формування ГПШ із заданими властивостями можна скористатись регресійними рівняннями, запропонованими О. В. Полегешко:

$$\rho = -4,833 + 4,139V + 0,504d - 0,04V^2 + 0,001d^2 + 4,857 \cdot 10^{-5}Vd^2 - 5,703 \cdot 10^{-4}V^3 - 7,284 \cdot 10^{-6}d^3;$$

$$\delta = -37,052 + 0,035V - 0,0063d + 0,396k + 0,169C - 0,00123VC;$$

$$\theta = -3870,4 + 716,5V - 147,1d - 57,7V^2 - 6,9d^2 + 0,004V^2d + 2,3V^3 + 0,05d^3 - 2,9 \cdot 10^{-6}V^2d^2 - 3,2 \cdot 10^{-5}V^3d - 0,05V^4 + 0,0005d^4 + 0,0003V^5 - 3,9 \cdot 10^{-6}d^5,$$

де ρ – густина, г/см³; δ – пружна післядія, %; θ – кут загину, град.; V – об'ємний вміст пластифікатора, %; C – концентрація пластифікатора, %; d – середній розмір частинок порошку твердої фази, мкм; k – ступінь обтиснення, %.

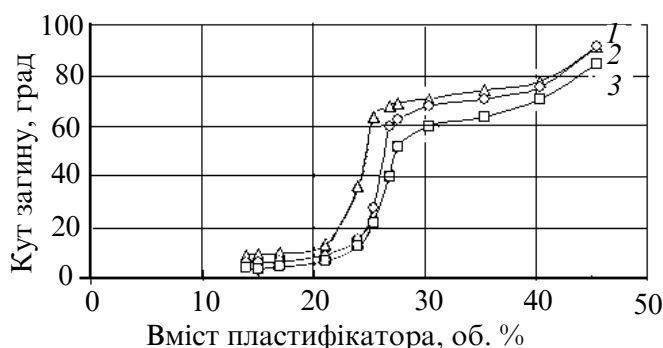


Рис. 2.30. Залежність кута загину від умісту пластифікатора та середнього розміру частинок порошку, мкм:

1 – 16; 2 – 86; 3 – 140

Ці рівняння з імовірністю 95 % дозволяють розраховувати необхідні характеристики процесу формування залежно від вмісту пластифікатора у межах 15...40 об.%; середнього розміру частинок порошку 16...160 мкм; ступеня обтиснення 96...99%; концентрації пластифікатора 21...35 %.

Сутність одержання гнучкого порошкового шнура за технологією НТУУ "КПІ" полягає у такому. Неорганічний порошок і 20 %-й розчин сополіаміду в спирті, взяті в необхідних кількостях, змішують в лопатевому чи шнековому змішувачі протягом 45...60 хв. У процесі змішування відбувається випаровування розчинника, у цьому випадку – етилового спирту. У разі досягнення певної вологості (15...18 %) пластифіковану суміш перевантажують у спеціальну прес-форму для мундштуч-

ного пресування або екструдер, за допомогою яких формують ГПШ потрібного діаметра. Він має механічну міцність та еластичність, достатню для транспортування і подачі за допомогою спеціального протяжного механізму в зону напилювання. Крім того, шнур має рівномірний розподіл густини по довжині й перерізу та максимальний вміст неорганічного порошку.

2.3. Загальні рекомендації щодо вибору матеріалу для напилення покриттів газотермічними методами

Матеріал в зону напилювання подається здебільшого у вигляді порошку, але застосовують і дроти, стрижні, порошкові дроти та гнучкі порошкові шнури. Детонаційне і газополуменеве напилення розраховані тільки на порошок; електродугове – на дроти, стрижні, порошкові дроти; плазмове – на всі види матеріалів.

Вибираючи порошок, треба враховувати таке: призначення деталі та покриття; умови експлуатації деталі з покриттям, матеріал покриття; властивості покриття та їх вплив на механічні й інші характеристики матеріалу деталі; допустимість контакту металу з металевими і неметалевими покриттями за ГОСТ 9.005–72; економічну доцільність.

Вибирати покриття рекомендується з урахуванням номенклатури порошків та рекомендацій виробників щодо їх застосування, а також прикладів використання порошків для газотермічного напилювання (наприклад, РТМ-1–87).

У теперішній час поширюється застосування порошкових дротів і гнучких шнурів. Вони найбільш перспективні з точки зору використання тонкодисперсних порошків і створення композиційних покриттів. Використання тонкодисперсних порошків при плазмовому напиленні надає можливість формувати покриття з наноструктурними елементами, що забезпечує високі експлуатаційні властивості.

Обладнання для газотермічного напилення покриттів оснащено відповідними пристроями для подачі матеріалу в зону напилення, тому вид матеріалу вибирають залежно від наявності того чи іншого пристрою та з урахуванням вимог до властивостей покриттів.

Як відомо, властивості покриттів значно залежать від КТР матеріалів покриття та основи. Бажано, щоб різниця КТР цих матеріалів була найменшою.

Враховуючи економічну сторону при виборі матеріалу, за інших рівних умов він повинен мати низьку вартість, яка може бути забезпечена методом його отримання.

3. ПІДГОТОВКА ПОВЕРХНІ ПІД НАПИЛЕННЯ

3.1. Очищення і миття виробів

Якісна обробка поверхні виробу перед напилюванням здебільшого гарантує високу міцність зчеплення покриттів. Поверхня виробу, який подається під напилення, має різні види забруднення:

1. Фізичні або механічні забруднення. До них відносяться пил, ворсинки, абразивні частинки та ін. Забруднення хімічно не зв'язані з поверхнею чи мають дуже слабку адгезійну взаємодію.

2. Органічні забруднення у вигляді адсорбованих тонких і товстих плівок. До них слід віднести різні мастила, віск, парафін та ін.

3. Забруднення, які розчиняються у воді: солі, кислоти, луги та ін.

4. Хімічно зв'язані забруднення. До них відносять оксидні, нітридні, сульфідні та інші, а також більш складні з'єднання (гідроксидні, оксинітридні тощо).

Поверхня виробу, який подається під напилення, знаходиться в системі термодинамічної рівноваги. Вільні зв'язки поверхневих атомів насичені хімічними зв'язками забруднень.

Комплексна оцінка забруднень на поверхні напилювання утруднена. Попередня оцінка показує наявність на поверхні близько 3...5 мкг/мм² органічних забруднень. Товщина оксидної плівки становить 3...30 нм і більше (1 нм = 10⁻⁹ м).

Особливо шкідливою є дія органічних забруднень. Суттєвий їх вплив помітний при вмісті 1 мкг/мм².

Оксидні плівки здійснюють менший вплив на міцність зчеплення покриття. Стійкі оксидні плівки товщиною менше 0,5 нм суттєво не впливають на контактну температуру. Разом з тим енергія активації оксидних плівок вище енергії активації відповідних металів. На міцність зчеплення покриттів впливають плівки товщиною 10...15 нм і більше.

Підготовка поверхні перед напиленням має на меті таке: позбавлення від жирових та інших видів забруднень; позбавлення від оксидних і більш складних плівок у процесі підготовки металевих, металідних і металоїдних поверхонь.

Підготовці поверхні до напилення покриття, що полягає в травленні, нагріванні, струминно-абразивній, електроіскровій чи іншій обробці, передують знежирювання органічними розчинами (бензином, уайт-спіритом, ацетоном, тетрахлоретиленом тощо), миючими сумішами, лужними розчинами і різними емульсіями за ГОСТ 9.402–80.

Очищення і миття деталей здійснюють загальноприйнятими способами (машинне або ручне промивання розчинами, обтирання, очищення скрабами, обдування стиснутим повітрям). Необхідно ретельно очистити не тільки напилювану поверхню, а і ділянки, які прилягають до

неї. Шпонкові канавки, отвори для доступу мастила ретельно очищують, промивають і продувають стиснутим повітрям. Для видалення мастила із пор деталей, які тривалий час працюють у ньому, їх нагрівають до 250 °С у нагрівальних шафах або печах, паяльною лампою або газовим паяльником. Після знежирювання деталей водними розчинами або емульсійними сумішами їх промивають водою, сушать у сушильних шафах при температурі 60...150 °С або обдувають стиснутим повітрям.

Вироби, які технічно чи технологічно недоцільно знежирювати вказаними способами, очищують від мастила за допомогою щіток або обтирального матеріалу, змоченого уайт-спіритом чи бензином. Деталі із простих металевих матеріалів (наприклад, отримані методом порошкової металургії) піддають нагріванню до вигорання мастила, яке міститься в порах.

Чавунні деталі, а також ті, що отримують методом порошкової металургії, можна кип'ятити у спеціальних посудинах з розчинником.

Поряд з цим необхідно активізувати напилювану поверхню, тобто вивести її зі стану термодинамічної рівноваги.

Активация поверхні значно підсилюється у разі утворення у поверхневому шарі структурних дефектів. При цьому не тільки зростає енергія атомів, але і збільшується швидкість їх дифузії у процесі хімічної взаємодії.

Підготовку поверхні треба здійснювати з таким розрахунком, щоб разом з очищенням здійснювався процес її активації.

3.2. Механічний, струминно-абразивний та інші способи підготовки

Вибір способу підготовки залежить від матеріалу напилюваного виробу і його конструкції. Необхідно враховувати наявність тонко-стінних елементів виробу, інакше активні зсувні деформації у поверхневих шарах призведуть до викривлення геометрії виробу.

Під час вибору способу підготовки поверхні необхідно враховувати і методи напилення. Для реалізації газотермічних методів необхідна шорсткість напилюваної поверхні $R_a \leq 16$ мкм, $R_z = 10...100$ мкм; менші значення – для детонаційного напилення, більші – для інших методів. Наявність на поверхні напилювання гребенів (виступів), які мають підвищену температуру, збільшує контактну температуру. При цьому збільшується сумарна поверхня взаємодії покриття, а отже, вплив механічного зчеплення на закріплення напилюваного матеріалу.

Цикл операцій підготовки поверхні, поданий на рис. 3.1, може змінюватися.

Очистка і миття деталей повинні гарантувати позбавлення усіх забруднень з їх поверхні, в першу чергу жирів.

Способи підготовки поверхні:

1. Видалення забруднень: очищення водою низького тиску; обертовим абразивним диском; гідроабразивна обробка шламом; травлення.

2. Видалення мастил і масла: очищення розчинниками; гарячою водою під високим тиском; парою; гідроабразивна обробка шламом; травлення.

3. Видалення солей: очищення гарячою водою під надвисоким тиском; гідроабразивна обробка шламом; травлення.

4. Видалення фарби: очищення водою під високим тиском; вібровідбійником; обертовим абразивним диском; піскоструминне чи дробоструминне очищення; гідроабразивна обробка шламом; травлення.

5. Видалення іржі: очищення водою під високим тиском; вібровідбійником; обертовим абразивним диском; піскоструминне чи дробоструминне очищення; гідроабразивна обробка шламом; травлення.

6. Видалення окалини: очищення водою під високим тиском; вібровідбійником; обертовим абразивним диском; піскоструминне чи дробоструминне очищення; гідроабразивна обробка шламом; травлення.

Метою попередньої механічної обробки є надання поверхні необхідної (з точки зору технології напилення) конфігурації, зокрема позбавлення дефектів, які спричиняються корозійним пошкодженням, місцевим зносом і т. ін.

Спеціальна механічна обробка (нарізання "рваної різи", фрезування канавок, насічка поверхні, накатування різи роликом) здійснюється у

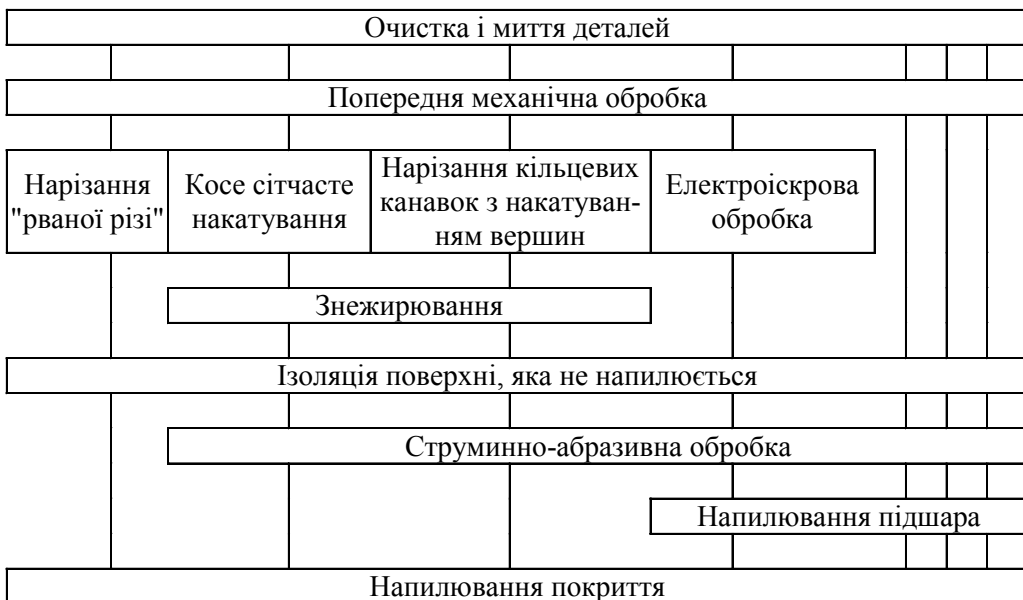


Рис. 3.1. Цикл операцій підготовки поверхні

випадку нанесення покриттів товщиною більше 1,0 мм або при експлуатації деталей в умовах динамічного навантаження.

Після механічної обробки проводять операцію повторного знежирювання для позбавлення забруднень, що внесені на цій стадії.

Струминно-абразивна обробка забезпечує активацію напилюваної поверхні і надає їй необхідну шорсткість, яка становить $R_z = 10 \dots 100$ мкм. При цьому використовують металевий дріб ДЧК, ДСК за номерами 01, 02, 03, 05 (ДСТУ 3184–91) або електрокорунд. Металевий дріб не рекомендується застосовувати для деталей, виготовлених із матеріалів з високою в'язкістю (мідь, мідні сплави і т. ін.), а також перед нанесенням жаро- і корозійностійких покриттів.

Перерва між струминно-абразивною обробкою і нанесенням покриттів має не перевищувати 3 год.

В окремих випадках для підготовки деталей, зокрема з поверхневою твердістю 50...60 HRC і більше, застосовують метод електроіскрової обробки.

Застосовують також хімічне травлення, наприклад, для підготовки поверхні алюмінію і його сплавів під керамічні покриття. Метод заснований на різній швидкості травлення кристалів і міжкристалітних включень оброблюваного матеріалу, що обумовлює появу шорсткуватої поверхні. На оброблюваній поверхні утворюється велика кількість западин, які звужуються в поверхні, що забезпечує достатнє зчеплення напилюваного матеріалу з основою. Якщо матеріал основи має дрібнозернисту структуру, то деталь попередньо відпалюють для укрупнення зерна.

Для травлення застосовуються переважно розчини кислот. Розчин вибирають дуже ретельно, тому що помилка може привести до пасивації поверхні і, отже, до зниження міцності зчеплення. Травлення звичайно проводять перед нанесенням покриття товщиною не більше 0,2 мм, найчастіше для підготовки тонкостінних деталей і конструкцій (товщина стінки 0,5 мм і менше). Травлення деталей виконують відповідно до ГОСТ 9.402–80. Перерва між травленням і нанесенням покриттів не повинна перевищувати 3 год.

Недолік хімічного травлення полягає в тому, що після нього в порах і щілинах на поверхні деталі може залишатися травильний розчин, що прискорює руйнування покриття під час експлуатації деталі.

Активация підкладки може здійснюватися дуговим розрядом між соплом плазмотрона і підкладкою при розрідженні в робочій камері. Тиск у робочій камері знижують до рівня нижче половини атмосферного. Потім між соплом плазмотрона і підкладкою встановлюють необхідну відстань і подають напругу. Одночасно продовжують відкачку для підтримки тиску в камері на рівні 50 кПа. При силі струму дуги, що

дорівнює 800 А, і зазначеному розрідженні в камері виникає дуже довгий надзвуковий плазмовий струмінь, який покриває значну площу підкладки і нагріває її до необхідної температури. Тривалість нагрівання для кожного матеріалу підбирається експериментально.

У Всеросійському інституті легких сплавів розроблено метод очищення й активації поверхні деталей зі сталей, титанових і жароміцних нікелевих сплавів прискореною іонною газовою плазмою, що забезпечує повне видалення оксидів без внесення макро- і мікроструктурних дефектів. Показано, що для поверхонь з параметром шорсткості $R_a < 0,3$ мкм енергія іонів не повинна перевищувати 200 еВ, а для поверхонь з $R_a \geq 0,3$ мкм – 400 еВ. Розроблено комплексну систему оцінки ефективності етапів технологічного процесу вакуумної іонно-плазмової обробки і якості формованої поверхні виробів зі сталей, титанових і жароміцних нікелевих сплавів. У рамках цієї системи запропоновано: метод кількісної оцінки ефективності процесів очищення й активації поверхні за зміною величини поверхневого потенціалу; рентгенівський флуоресцентний неруйнівний метод контролю товщини покриття. Установлено закономірності впливу енергетичних параметрів плазми на структурний стан поверхневого шару при модифікуванні, а також на структуру, кристалографічну текстуру і когерентність границь шарів під час формування багатошарових покриттів.

Технологічний процес підготовки поверхні перед нанесенням покриттів газотермічним напиленням розробляється на основі керівних технічних матеріалів (РТМ), наприклад РТМ-2-87.

3.3. Методи оцінки підготовки поверхні деталей під газотермічне напилення

Міцність зчеплення покриття з підкладкою можна регулювати при встановленні механізму взаємодії напилюваної частинки з поверхнею. Основними параметрами взаємодії частинок порошку з напилюваною поверхнею є швидкість і температура частинок, температура і шорсткість поверхні. Абразивна підготовка поверхні перед напилюванням дозволяє очистити поверхню і перевести її в активний стан, підвищити контактну температуру на виступаючих елементах рельєфу і збільшити площу поверхні. Розміри абразиву, як відомо, рекомендується вибирати в залежності від твердості поверхні, виду матеріалу покриття і його товщини. Розмір зерен абразиву рекомендується обирати в межах від 0,4 до 1,5 мм.

У результаті абразивної обробки на поверхні формується рельєф з параметрами шорсткості $R_a < 16$ мкм і $R_z < 160$ мкм. Слід зазначити, що величини R_a і R_z мають відносний характер, оскільки їхні значення не наводяться до абразивної обробки. Можна припустити, що під час абразивної обробки знімається досить товстий шар, порядку

0,05...0,06 мм, і в результаті нівелюється вплив початкового рельєфу поверхні.

Міцність зчеплення покриття з основою залежить від способу напилювання, при якому необхідно забезпечити відповідну чистоту поверхні виробу, а також її активацію. Технологія і режими напилювання, фракція порошку, який використовується для напилювання, визначають топографію покриття. Остання багато в чому залежить від чистоти і величини частинок напилюваного матеріалу, який класифікують відповідно до європейських норм EN ISO 4287 і EN ISO 8503.

В ІМЕТ ім. О.О. Байкова РАН разом з ТОВ "НИИ ЗП ТСЗП – Сатурн" (Росія) проведено ґрунтовний аналіз методів оцінки підготовки поверхні деталей під газотермічне напилення і встановлено, що проблема впливу приграничної поверхні на міцність зчеплення покриття з основою дотепер до кінця не вирішена.

Останнім часом проведені дослідження поверхні виробів, що напилюються із застосуванням тривимірного фрактального аналізу. Фрактали – це складні багаторівневі геометричні фігури, що будуються за певними законами. За їх допомогою задовільно описується багаторівнева розгалужена форма структурних елементів. Просторова тривимірна модель фрактала – це піна.

Досліджували вплив параметрів стуминно-абразивної підготовки поверхні деталі під газотермічне напилювання, наприклад, вакуумно-плазмовим способом з використанням порошку NiCr 80/20. Попередню обробку деталей перед вакуумно-плазмовим напилюванням проводили електрокорундом Al_2O_3 із зернистістю F24 (0,5...1,0 мм). У процесі обробки варіювали такі параметри: матеріал деталі; робоча відстань від зрізу сопла пістолета до оброблюваної поверхні (4, 6 і 9 см); кут нахилу пістолета до оброблюваної поверхні (45, 60 і 75°); число проходів.

Для контролю шорсткості підготовлених під вакуумно-плазмове напилювання поверхней зразків пластин застосовують різні способи: оптичний (лазерний), механічні (профілометром, пертометром, фрактальний AsFC) та ін. Слід зазначити, що застосування лазерно-скануючого пристрою контролю шорсткості поверхні зразків не дало задовільних результатів.

Досліджували вплив попередньої підготовки поверхні деталей (шорсткості і топографії) із різних матеріалів на міцність зчеплення покриття з основою при вакуумно-плазмовому напиленні з використанням порошку NiCr 80/20 за допомогою фрактального аналізу на приладі "Software Superfrax", що працює за принципом "Patch-Work". Вплив топографії поверхні різних матеріалів досліджували при безупинному фіксуванні параметрів чистоти поверхні (R_a , R_z та ін.). При фрактальному аналізі на вимірюваній поверхні відрядково фіксували результати

за трикутною схемою. Виявлено значний розкид показників міцності зчеплення.

Такий розкид показників у процесі нанесення порошкових металевих покриттів на різні елементи металоконструкцій часто пояснюють неминучим впливом методичних особливостей випробувань. Виявлення дійсних причин цього явища, пов'язаних зі структурою покриття, – один зі шляхів підвищення ресурсу і надійності матеріалів.

А.О. Токарев розв'язував цю задачу методами структурного і фрактографічного аналізу. Випробування на міцність зчеплення проводили на зразках з бічними гранями, підготовленими до мікроструктурного дослідження. Відрив покриття, яке наносили методом холодного газодинамічного напилення, здійснювали в спеціальному оправленні, домагаючись виникнення тріщини між покриттям і основою.

Після дослідження на оптичному мікроскопі тріщини, що утворилися між покриттям і основою, зразки виймали з оправлення і досліджували поверхню відриву на стереоскані "Tesla BSp-200". Установлено, що методом холодного газодинамічного напилення можна одержувати щільні алюмінієві покриття товщиною до 300 мкм. Розкид значень міцності зчеплення свідчить про відхилення умов напилювання від оптимальних. Порошок АСД-Т з розміром частинок до 50 мкм наносили на установці "Струя" (ІПМ НАН України, Київ), що розганяє частинки порошку до надзвукової швидкості.

Установлено, що міцність зчеплення покриття з основою краще корелюється з фрактальною розмірністю поверхні основи, ніж із традиційними параметрами шорсткості R_a і R_z .

Таким чином, розпочаті спроби оперувати відносно новим методом опису рельєфу поверхні за допомогою фрактальної розмірності. Аналізуючи отримані дані, варто пам'ятати, що метод визначення фрактальної розмірності – це лише один з методів опису рельєфу. В даний час застосовують також мультифрактальний аналіз.

В ІМЕТ ім. О.О. Байкова проведений аналіз структури поверхні основи покриття за допомогою лазерного профілографа. Досліджували такі параметри: ширину, висоту і довжину виступу (одиночного); кут нахилу виступу до поверхні основи і параметри шорсткості R_a і R_z .

Для встановлення кореляційного зв'язку геометрії і міцності зчеплення покриття з основою необхідний повний опис профілю основи після абразивної обробки.

В.І. Калита, В.І. Єрмоєнко, Д.І. Комлев під час досліджень рельєфу поверхні зразків використовували безконтактний трикоординатний лазерний профілограф, що складається із системи автофокусування, яка автоматично підтримує відстані від об'єктива до контрольованої ділянки поверхні зразка, приводів горизонтального сканування та вертикального переміщення об'єктива і системи його виміру. Максимальна пло-

ща сканування 100 x 100 мкм. Результати вимірювань геометричних характеристик поверхні титанових зразків такі: ширина профілю виступу $19,2 \pm 0,1$ мкм; кут профілю виступу $33,5 \pm 0,2^\circ$; висота профілю виступу $13,0 \pm 0,1$ мкм; довжина – $24,1 \pm 0,1$ мкм; $R_a = 18,6 \pm 4,9$ мкм; $R_z = 105 \pm 5$ мкм; $R_a/R_z = 0,177$.

У ТОВ "НИИЗП – Сатурн" контроль шорсткості поверхні деталей після абразивної обробки перед напилюванням проводили за допомогою профілометра "Perthometer M4P" (Італія). Перед нанесенням плазмового покриття на поверхню лопатки турбіни низького тиску авіаційних двигунів виробів (АЛ-31ФП і А-31СТ) виконували попередню абразивну обробку електрокорундом № 8 (ГОСТ 3647–80, 28818–90) фракції 0,8...1,0 мм. При цьому забезпечується параметр шорсткості поверхні лопаток із нікелевого сплаву ЦНК-7 $R_z = 40...45$ мкм.

Практичний і теоретичний інтерес викликають дослідження впливу шорсткості на міцність зчеплення покриття з основою. Розрахунки показують, що при напилюванні розплавлених частинок на основу, наприклад при 20°C , у частинках виникають залишкові напруження розтягнення внаслідок їхнього охолодження. Якщо частинка падає на поліровану поверхню, то при охолодженні вона відривається від неї. За наявності шорсткості основи в частинці під час охолодження виникають напруження, що можуть релаксувати у певному температурному інтервалі її охолодження. У керамічних частинках це відбувається при формуванні в них відповідної мікроструктури.

На думку авторів із США Fukunuma H., Ohno N., шорсткість надає можливість напилюваній частинці залишитися на основі за рахунок сил тертя, максимальна міцність зчеплення забезпечується при $R_a = 3$ мкм. Підігрів основи підвищує площу контакту між нею і частинкою за рахунок кращого змочування.

Якщо величина шорсткості перевищує оптимальне значення, напилювання відбувається під кутом, відмінним від 90° , а міцність зчеплення при цьому знижується.

Слід зазначити також вплив підігріву основи без її окиснення (напилювання на срібну основу, у вакуумі), що забезпечує міцне з'єднання частинок покриття з основою завдяки перебігу між ними фізико-хімічної взаємодії, побічною ознакою якої є змочування між основою і частинкою. У цьому випадку напилювана частинка після затвердіння має правильну регулярну форму у вигляді диска з рівною кромкою по периметру. Так формується частинка на полірованій металевій основі з температурою до 300°C . У разі підігрівання основи значення міцності зчеплення більш високі з істотно меншими значеннями шорсткості. Це можна пояснити тим, що розтікання і змочування на шорстких поверхнях більш утруднено, тому що необхідно "протиснути" рідку частинку в профіль основи, для чого витрачається її певна енергія.

4. ОБЛАДНАННЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ГАЗОПОЛУМЕНЕВОГО НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ

Газополуменевий метод напилення покриттів складається з формування на поверхні шару з частинок матеріалу, які мають достатній запас теплової та кінетичної енергії внаслідок взаємодії з газополуменевим струменем. Газове полум'я отримують шляхом згоряння горючих газів у кисні або повітрі. У спеціальних пальниках (розпилювачах) по периферії сопла подається горюча суміш, центральна частина призначена для подачі у сформований газополуменевий струмінь розпилюваного матеріалу.

Технологічне обладнання для газополуменевого напилення покриттів складається з основного і допоміжного (для підготовчих і фінішних операцій).

До складу установки для газотермічного напилювання входять розпилювач (пальник); механізм подачі розпилюваного матеріалу (дроту або порошку); джерело енергопостачання; система подачі розпилювальних газів; пульт керування. У деяких установках передбачено систему охолодження. Функціональну схему узагальненої установки для газотермічного напилення показано на рис. 4.1.

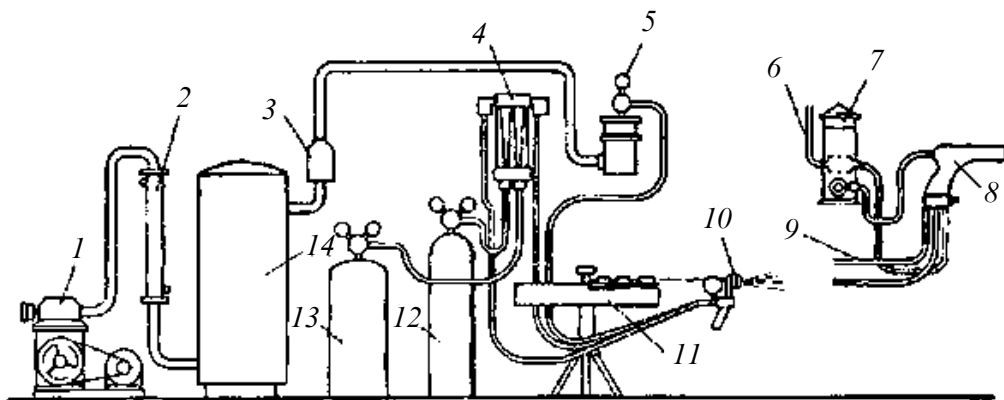


Рис. 4.1. Схема установки для газополуменевого напилення дротом і порошком:

1 – компресор; 2 – теплообмінник; 3 – осушувач; 4 – витратомір; 5 – редуктор для регулювання подачі стиснутого повітря; 6 – підвід до редуктора подачі стиснутого повітря; 7 – бункер для порошку; 8 – пальник для напилювання порошку; 9 – шланг до витратоміра; 10 – пальник для розпилювання дроту; 11 – бухта дроту; 12 – кисневий балон; 13 – ацетиленовий балон; 14 – ресивер

4.1. Газополуменеві установки та пальники для напилення

Ще у колишньому СРСР найпоширенішим видом напилення було газополуменеве напилювання. Це здебільшого пояснюється тим, що поряд з газополуменевим широко застосовувалося електродугове напилювання (дротом). Схема установки для газополуменевого напилювання дроту і порошку має такий вигляд, як показано на рис. 4.1.

В Україні експлуатуються переважно установки для газополуменевого напилювання, які розроблені ще за радянських часів. Апарати ВНПО "Ремдеталь" 01.02-11; 021-3; 021-4 застосовуються для газополуменевого напилення порошкових сплавів на вироби різної форми, установка УПН-8, "КНИИавтогенмаш" – для газопорошкового напилення самофлюсівних і термореагуючих сплавів. Для оплавлення покриттів вона комплектувалася газовим пальником "Звезда". Установка складається із бачка-живильника і розпилювального пістолета з інжекторним пристроєм. Порошок захоплюється киснем, який проходить через бачок-живильник, і потрапляє у центральний канал пістолета, а потім у зону полум'я.

Установку УГН-2 "ГОСНИТИ" використовували для роторного газополуменевого напилення фасок клапанних гнізд головок циліндрів; установку Л-5405, ІЕЗ ім. Є.О. Патона – для газополуменевого напилення порошкових матеріалів, композиційних матеріалів, пластмас.

До установок для напилення входять (залежно від призначення) пальники ГН-1, ГН-2, ГН-3. Це ацетиленокисневі факельні пальники дво-стадійного змішування, в яких спочатку порошок інжектуються киснем, далі киснево-порошкова суміш інжектуються ацетиленом. Товщина наплавки (напилення) становить до 1,5 мм. Пальник ГН-3 відрізняється від ГН-1, ГН-2 вищою потужністю і особливістю конструкції нижньої частини вузла подачі порошку (передбачено пристрій, який забезпечує всмоктування повітря з атмосфери). Пальник ГН-4 застосовують для наплавлення і напилення тіл обертання. Порошок у цьому пальнику транспортується через центральний канал киснем у зону полум'я, яке концентрично витікає із багатофакельного мундштука.

Металізатор МГІ-4 застосовують для напилення газовим полум'ям вручну дротом. Випускають різновиди МГІ-4А – для роботи ацетиленокисневою сумішшю і МГІ-4П – для роботи пропан-бутаново-кисневою сумішшю, МГІ-5 має надійнішу конструкцію вузла подачі дроту. Для напилення покриттів на деталі типу "вал" металізатори монтуються на супорті токарного верстата. Дріт діаметром 1,5...2,5 мм подається повітряною турбіною з відцентровим регулятором зі швидкістю 1,0...7,5 м/хв.

4.2. Особливості експлуатації обладнання і вимоги з техніки безпеки

Газополуменеві розпилювачі. Залежно від способу подачі горючого газу відрізняють інжекторні та безінжекторні розпилювальні пристрої. На виході з інжектора розвивається висока швидкість витікання кисню і місцеве розрідження. Підсмоктування горючого газу здійснюється через периферійні канали інжектора. За наявності інжектора розпилювач може працювати із застосуванням горючого газу, який перебуває під низьким тиском. Це важливо для ацетилену, який отримують від переносних ацетиленових генераторів низького тиску (0,005...0,010 МПа). За більш високих тисків горючого газу роль інжекції знижується. У випадку однакових або близьких тисків кисню і горючого газу може здійснюватися безінжекторна подача. Наявність інжектора забезпечує універсальність розпилювача щодо тиску горючого газу. Найвища температура полум'я досягається використанням ацетиленокисневих сумішей. Вищу теплотворну здатність мають пропан і бутан. Тому для наплення найчастіше застосовують ацетилен технічний (ГОСТ 54-57-75) або пропан-бутанову суміш (ГОСТ 20448-80). Під час утворення газополуменевого струменя тепловий ККД розпилювача становить 0,8...0,9, ефективний ККД нагрівання частинок порошку – лише 0,02...0,12. Гази постачаються головним чином у балонах місткістю 40 л під тиском 7,7 МПа (C_2H_2), що відповідає 6 м³ газу за нормального тиску. Для додаткового розпилювання у разі газополуменевого розпилювання використовують повітря. Роль газу-носія виконує кисень.

Якщо використовується стиснуте повітря, то воно постачається від спеціального компресора або заводської мережі до ресивера. Призначення ресивера полягає у вирівнюванні пульсацій повітряного тиску під час розпилювання. Із ресивера повітря спрямовується до газової магістралі, яка складається із запірної вентиля, редуктора, який регулює тиск, ротаметра і мастиловологовіддільника. Мастиловологовіддільник призначено для очищення повітря від мастила і вологи. Це циліндрична зварна конструкція зі знімною кришкою. Фільтр складається з повстяних прошарків і коксових наповнень, розділених на декілька секцій. Повсть затримує мастило, а кокс – вологу. Фільтр замінюють не менше двох разів на місяць за нормальної експлуатації.

Ротаметри складаються із градуйованої скляної трубки, внутрішня поверхня якої має форму конуса. В робочому стані трубку встановлюють вертикально конусом униз. Усередині трубки знаходиться поплавков. Його верхня кромка гостра, а на бічній поверхні нанесено гвинтоподібні прорізи. Під час проходження потоку через трубку поплавок обертається. Це забезпечує рівномірний кільцевий зазор між поплавком і стінками трубки. На поверхні трубки нанесено градування. По-

ложення поплавка в трубці показує витрату газу через ротаметр. Часто для вимірювання витрати газу використовують вимірювальні діафрагми (дюзи).

Основні вимоги безпеки. До роботи на установках для газополуменового напилення покриттів допускаються особи не молодше 18 років, які пройшли медичний огляд, навчання прийомів роботи на газополуменовому обладнанні, загальний інструктаж з техніки безпеки, а також інструктаж на робочому місці і мають посвідчення газозварювальника. Категорично не допускаються до роботи сторонні особи.

Особи, які працюють на установках для газополуменового напилювання, повинні забезпечуватися спецодягом, спецвзуттям і засобами індивідуального захисту.

Детально вимоги викладено у РТМ-2-88.

4.3. Матеріали для газополуменового напилення

Для газополуменового напилення покриттів різного призначення застосовують порошки металеві та металеві сплави (прості й складні), зокрема самофлюсівні сплави Ni–Cr–B–Si, а також композиційні порошкові і плаковані матеріали, широкий спектр полімерів. Детально матеріали для газополуменового напилювання описано у РТМ-2-88. Загальна характеристика матеріалів та методи їх отримання викладено в окремому розділі підручника.

4.4. Технологічні особливості газополуменового напилення.

Технологічна схема напилення

Горючий газ і окиснювач (кисень, рідко повітря) подають до змішувальної камери. Далі горюча суміш надходить до соплового пристрою. На виході з нього суміш підпалюється і утворює факел газового полум'я. Для стиснення полум'я застосовують додаткове сопло, в яке подають стиснутий газ, здебільшого повітря. Зовнішній потік газу подовжує високо-температурну частину газового потоку, підвищує її температуру і швидкість. У деяких газополуменових установках стиснений газ використовують для охолодження теплонавантажених елементів розпилювача.

Розпилюваний матеріал у вигляді порошку або дроту (стрижня) подають по осі газополуменового струменя. Такий спосіб подачі зумовлює більш інтенсивне нагрівання і розпилювання матеріалу. В основу класифікації способів газополуменового напилення покладено такі ознаки: *вид розпилюваного матеріалу* (газополуменове напилення порошковими і дрововими матеріалами), *тип горючого газу* (напилювання з використанням ацетилену, пропану, бутану, їх сумішей та ін.), *ступінь механізації* (ручне і механізоване напилювання).

Основні переваги газополуменевого напилення покриттів такі: можливість отримання покриттів з більшості матеріалів, які розплавляються за температури до 2800 °С без розкладання;

відносно малий тепловий вплив на виріб (у межах 350...150 °С), що дає змогу напилювати покриття на поверхню широкого кола матеріалів, зокрема пластмаси, дерево, картон та ін.;

товщина покриття може бути в межах від 50 мкм до 10 мм і більше;

можливість регулювання газового режиму роботи: пальник дозволяє керувати хімічним складом середовища (відновлювальне, нейтральне, окиснювальне) і енергетичними характеристиками струменя та напилюваних частинок;

висока продуктивність процесу (до 10 кг/год), наприклад 8...10 кг/год для самофлюсівного порошку сплаву типу ПГ-СР4 при витраті ацетилену 0,9 м³/год, і високий коефіцієнт використання матеріалу (0,60...0,95);

відносно низький рівень шуму і випромінювання: можливість нанесення покриттів за будь-якого просторового розміщення апарата;

простота обслуговування;

гнучкість технології і мобільність обладнання, що дозволяє проводити напилення на місці, без демонтажу деталей;

можливість автоматизації процесу і вмонтування в автоматичну лінію з невеликими витратами та ін.

Основними недоліками газополуменевого методу напилювання покриттів є:

не завжди достатня міцність зчеплення покриттів з основою (5...45 МПа) у разі випробування на нормальний відрив;

наявність пористості (5...25 %), яка обмежує застосування покриттів у корозійних середовищах без додаткової обробки;

невисокий коефіцієнт використання енергії газополуменевого струменя на нагрівання порошку (2...12 %);

неможливість нанесення покриттів із тугоплавких матеріалів з температурою плавлення більше 2800 °С.

Процес отримання покриттів газополуменим методом – це сукупність прийомів і операцій, які виконуються у послідовності, що показано в загальному вигляді на рис. 4.2.

4.5. Вибір технологічних параметрів газополуменевого напилення та їх вплив на ефективність процесу

Конструктивні параметри. До конструктивних параметрів, які найбільше впливають на ефективність процесу, належать діаметри газового сопла та отворів по периферії сопла; кут нахилу α осі отворів до осі розпилювача. Характер витікання струменя і його теплофізичні властивості значною мірою залежать від розмірів і профілювання стискаль-

ного сопла. Зазвичай конструктивні параметри газополуменового розпилювача розраховують або визначають експериментально.

Параметри режиму роботи газополуменового розпилювача. Найважливіші параметри такі: рід горючого газу, його тиск та вході до розпилювача і витрата; тиск окиснювача і його витрата, співвідношення між окиснювачем і горючим газом.

Найбільша ефективність процесу спостерігається у разі використання як горючого газу ацетилену або пропан-бутанової суміші.

Тиск горючого газу P_g визначає його витрату і стабільність подачі. Рекомендується $P_g \geq (30...35) \cdot 10^3$ Па. При цьому витрата горючого газу G_g становить $0,5...2,5$ м³/год. Значну роль відіграє співвідношення кисню і горючого газу β . На практиці $\beta = 1,1...4,0$ (нижні значення для ацетилену,



Рис. 4.2. Технологічна схема отримання покриттів газополуменовим методом:
а – для металевих виробів; **б** – для виробів з неметалевих матеріалів

верхні – для пропан-бутанової суміші). Значення β визначають фізико-хімічні властивості полум'я. Збільшення витрати горючого газу за певних значень β веде до збільшення теплової потужності полум'я W_T , його швидкості V_T і довжини високотемпературної частини потоку $l_{\text{п}}$. При цьому зростає швидкість подачі розпилюваного матеріалу V_p і відповідно продуктивність $G_{\text{п}}$.

Для стискування газового полум'я тиск газу (повітря) має становити $(300...400) \cdot 10^3$ Па, а його витрата – $30...40$ м³/год.

Параметри розпилюваного матеріалу і його введення в газове полум'я. Дисперсність порошкових частинок, які подаються в газове полум'я, становить $10...100$ мкм, оскільки більші частинки прогріваються недостатньо. Витрата порошку становить $0,5...10,0$ кг/год. Його подають двома способами. У більшості випадків порошок подають у газове полум'я за рахунок сили тяжіння у поєднанні з інжектуванням струменя. Також порошок подають транспортувальним газом: киснем або повітрям. Його тиск вибирають у межах $(100...200) \cdot 10^3$ Па, а витрату – $0,3...0,6$ м³/год.

Діаметр дроту становить $1,5...5,0$ мм, швидкість його подачі – $0,15...1,00$ м/с.

Параметри, які характеризують зовнішні умови напилювання. Для газополуменового процесу це головним чином дистанція напилення, яка становить $100...200$ мм.

Параметри струменя і потоку напилюваних частинок. Максимальна температура полум'я поблизу зрізу сопла становить $3000...3273$ °С і залежить переважно від роду горючого газу і величини β . Швидкість газополуменового струменя становить $150...300$ м/с і визначається витратою горючого газу, значенням β і профілем сопла. В деяких випадках досягається надзвукова швидкість витікання. Склад газового полум'я визначається коефіцієнтом β . Довжина високотемпературної частини газополуменового струменя залежить від роду горючого газу, його витрати і величини β . Для ацетилену і пропан-бутанової суміші ця довжина становить $70...150$ мм.

Температура напилюваних частинок при порошкових способах напилення не перевищує 2200 °С. Дротове напилення може забезпечити і більш високу температуру частинок (близько 2800 °С). Швидкість частинок поблизу поверхні напилення становить $20...100$ м/с і вище, густина потоку напилюваних частинок – $10^3...10^5$ част./см²·с.

4.6. Перспективи розвитку газополуменового напилення покриттів

Досвід експлуатації виробів із газотермічними, зокрема газополуменовими, покриттями свідчить, що найзначнішими показниками якості є міцність зчеплення та їх густина, тобто ступінь наближення до моно-

літного матеріалу. Високий рівень цих характеристик досягається завдяки розгону напилюваних частинок до максимальної швидкості і нагрівання до оптимальної температури.

Новим напрямком розвитку газополуменового напилення є створення пристроїв для високошвидкісного напилення. Початок покладено в 1980–1984 рр., коли у США було розроблено ряд способів і пристроїв для високошвидкісного газополуменового напилення покриттів. Результатом нових технічних рішень було створення установки для надзвукового напилення покриттів Jet Kote у декількох модифікаціях. На виході із сопла пальника створюється газовий струмінь з температурою 3100 °С і швидкістю 1370 м/с. Порошок подається вздовж осі струменя. Швидкість частинок порошку (88 % WC і 12 % Co) розміром до 45 мкм досягає значень понад 900 м/с, міцність зчеплення зі сталеву основою – 120 МПа, пористість – менше 0,5 %. Коефіцієнт використання матеріалу становить 70...75 %. У цих установках застосовують метил – ацетилен – пропадієнову суміш горючих газів, а як окиснювач – кисень.

Таким чином, для отримання високої швидкості частинок, що в 5...10 разів перевищує швидкість у звичайних газополуменових установках, зазначені установки потребують в 10...15 разів більших питомих витрат дефіцитних горючих газів при ККД 50 %.

В Інституті газу НАН України розроблена установка для надзвукового газополуменового напилювання, яка має порівняно більший ресурс роботи сопла, ККД 80 % і розрахована на споживання недефіцитних горючих газів.

Установка побудована на основі прямооточного пальника з транспіраційним охолодженням і зворотним інжектором.

Така конструкція дозволяє суттєво знизити втрати тепла і ефективно використовувати горючий газ метан у процесі напилення більшості металів і сплавів. Для напилення керамічних та інших тугоплавких матеріалів як горючі гази необхідно застосовувати пропан або бутан, швидкість частинок порошку при цьому досягає 700 м/с.

Високошвидкісні газополуменові установки для напилення дротом більш економічні порівнянно з напиленням порошком. Проте існує складність регулювання масопереносу.

Ці способи, які називають ще HVOF-способами, демонструють ефективність і економічну доцільність заміни термохімічних і гальванічних методів поверхневого зміцнення на високошвидкісне напилення.

5. ОБЛАДНАННЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ЕЛЕКТРОДУГОВОГО НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ

5.1. Апаратура і обладнання для електродугового напилення покриттів

Установки для електродугового напилення покриттів комплектуються розпилювачами ручного, стаціонарного або змішаного типу; джерелом живлення дуги; системою подачі стиснутого газу (переважно повітря) і пультом керування.

Систематичний випуск апаратури для електродугового напилювання у колишньому СРСР розпочався ще в 1949 р., останніми роками випускається комплектне обладнання. До складу комплекту входить не тільки електродуговий розпилювач (один або декілька), а також джерело живлення до нього, касети для дроту і пульт керування.

На практиці широко застосовують комплект для електродугової металізації КДМ-2, створений на базі моделі комплекту КДМ-1. До складу КДМ-2 входять: електродуговий розпилювач ЕМ-14; джерело живлення ТИМЕЗ-500; переносна стійка з котушкою для дроту; пульт керування; повітряний фільтр і засоби індивідуального захисту.

Технічні характеристики КДМ-2:

Потужність, кВт.....	менше 25
Робочий струм, А.....	менше 400
Робоча напруга, В.....	17...44
Робочий тиск стисненого повітря, мПа.....	0,5...0,6
Витрата стисненого повітря, м ³ /год.....	90
Діаметр розпилюваного дроту, мм.....	1,5...2,0
Швидкість подачі дроту, м/хв.....	2...14
Продуктивність, кг/год:	
за алюмінієм.....	12,5
за сталлю.....	10,0
Коефіцієнт використання матеріалу.....	0,70...0,75
Маса комплекту, кг.....	470

Принцип роботи електродугового розпилювача полягає в тому, що через два канали безперервно подають два дроти (діаметром 1,5...3,2 мм), між кінцями яких збуджується дуга, яка розплавляє дроти. Розплавлений метал підхvacується струменем стиснутого повітря, яке витікає із центрального сопла електродугового розпилювача, і в дрібнорозплавленому вигляді переноситься на поверхню основного матеріалу. Розпилювання і транспортування розплавленого металу здійснюються стиснутим повітрям; для напилювання корозійностійкою сталлю і алюмінієвими сплавами використовують азот. Для електродугового напилення застосовують джерела живлення постійного струму.

Електродуговий розпилювач ЕМ-14 призначено для напилення покриттів з багатьох дротових матеріалів і розраховано для проведення переважно ручних робіт. Для електродугового напилення покриттів у стаціонарних умовах випускають розпилювачі ЕМ-12, ЕМ-15. Особливістю конструкції ЕМ-12 є те, що змінні шестерні редуктора дозволяють отримати вісім ступенів швидкості надійної подачі дроту.

Електродуговий розпилювач ЕМ-15 – це удосконалена модифікація ЕМ-12. Основна відмінність – вузол подачі дроту, який подається двигуном постійного струму з тиристорним регулятором кількості обертів, що забезпечує плавне регулювання швидкості подачі дроту в інтервалі 1...14 м/хв.

5.2. Способи і технологічні особливості електродугового напилення покриттів

Дуга як джерело нагрівання розпилюваного матеріалу. Із наведеної на рис. 5.1 схеми електродугового напилення покриттів видно, що горіння дуги відбувається в специфічних умовах.

Площа активних плям на електродах обмежується невеликими діаметрами дротів, які використовуються для напилення. Горіння дуги здійснюється в умовах впливу швидкісного потоку газу. Це зумовлює стиснення стовпа дуги. Інша особливість горіння дуги – її непостійна довжина. Принципово можливі дві схеми горіння дуги: без короткого замикання і з періодичними короткими замиканнями. Характер горіння дуги визначається, перш за все, родом струму і режимом процесу.

Під час живлення дуги змінним струмом уникнути коротких замикань неможливо. Застосування джерел постійного струму дозволяє вести процес з коротким замиканням і без нього. Однак у цьому випадку в горінні дуги спостерігається циклічність.

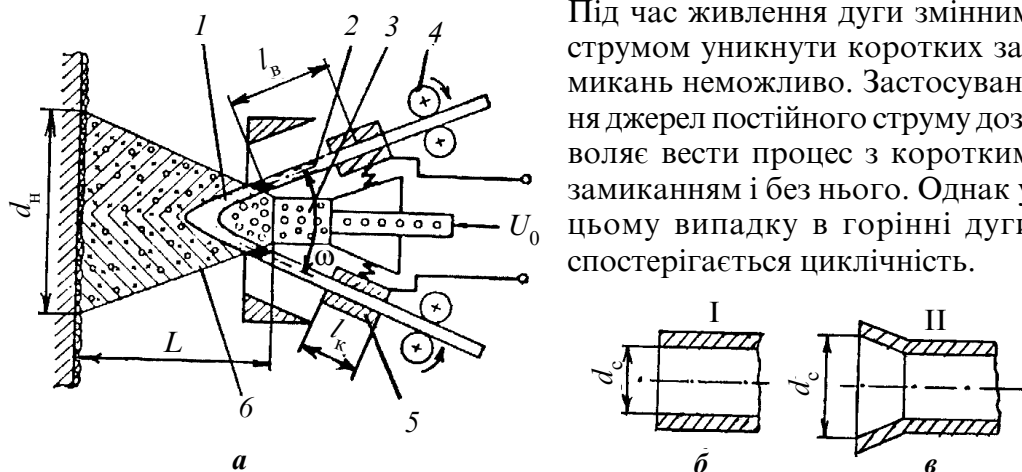


Рис. 5.1. Схема процесу електродугового напилення:

l – електрична дуга; 2 – дріт; 3 – сопло; 4 – механізм подачі дроту; 5 – контактні пристрої; 6 – струмінь напилюваного матеріалу; I – циліндричне сопло; II – циліндричне сопло у поєднанні з конічним; L – дистанція напилення; l_k – довжина контакту; l_v – довжина виходу дроту

Дуга рухається в міжелектродному просторі і перебуває під дією електро- і газодинамічних сил. Досить чітко спостерігаються два етапи у циклі горіння. Перший етап пов'язаний зі збудженням і розвитком початкової стадії горіння дуги. На другому етапі дуга виноситься за межі оплавлення торців електродів. На цій стадії, відносно стабільного горіння, можна прийняти $l_g \approx \text{const}$. У цей час здійснюється інтенсивне плавлення металу. Розділовим моментом між двома етапами в циклі є скидання металу з кінців (торців) електродів. Тривалість першого і другого етапів у циклі залежить від багатьох змінних, зокрема статистичних і динамічних властивостей джерела живлення. Термін першого етапу може бути оцінено $\tau_1 = 10^{-5} \dots 10^{-6}$ с; другого – $\tau_2 = 10^{-2} \dots 10^{-3}$ с. Смуга частот знаходиться у межах 250...2500 Гц. Теплота, яка виділяється в активних плямах, майже повністю витрачається на плавлення електродного фронту. Значна частина теплоти стовпа дуги витрачається на нагрівання розпилювального газу.

Під час нагрівання дугою торців електродів фронт їх плавлення орієнтується під кутом ϕ до осі дроту. Оптимальне значення кута встановлюється автоматично залежно від режиму роботи розпилювача. Наприклад, за постійних значень кута схрещування електродів ω і швидкості подачі дроту зміна потужності дуги веде до зміни кута нахилу фронту плавлення. В цьому полягає зміст процесу саморегулювання системи. Так, у разі живлення дуги постійним струмом, не зважаючи на різне тепловиділення на катоді й аноді, швидкість подачі обох дротів однакова. Енергетичний ККД розпилення під час електродугового напилення покриттів має найбільше значення з усіх методів газотермічного напилення і становить 0,7...0,9.

Технологічні особливості способів електродугового напилення.

Найбільшого поширення набула двохелектродна схема напилення. Дріт 2 діаметром 1,5...3,2 мм (див. рис. 5.1) подається в зону горіння дуги 1 механізмом подачі 4. Напруга від джерела живлення U_0 підводиться до контактних пристроїв 5. Поміж електродів, які схрещуються, розташоване сопло 3, призначене для створення швидкісного розпилювального потоку газу. Для цього здебільшого використовують стиснуте повітря. Газовий струмінь зриває розплавлений метал з торців дротів, диспергує його і утворює потік частинок і газу (двофазний струмінь). Конфігурація потоку аналогічна іншим методам газотермічного напилення.

Поряд з двохелектродним застосовують і трьохелектродні схеми напилення. Електроди (дроти) розміщуються на твірних урізаного конуса під кутом 120° . Для живлення використовують трифазний змінний струм. Застосування трьохелектродної схеми дає змогу отримати трикомпонентне покриття.

Методи електродугового напилення класифікують за кількістю електродів (дротів) (двох- і трьохелектродні способи напилення), а також за механізацією процесу (ручне і механізоване напилювання).

Для отримання рівномірних за товщиною покриттів на великих поверхнях за програмою задають складні рухи розпилювача (механізоване напилювання).

Процес отримання покриттів електродуговим методом – це сукупність прийомів і операцій, які використовуються у послідовності, загальний вигляд якої показано на технологічній схемі (рис. 5.2).

Параметри режиму електродугового напилення та їх вплив на ефективність процесу. Конструктивні параметри. Найбільше впливають на процес розпилювання форма і розміри сопла. Здебільшого застосовують циліндричні сопла з $d_c = 3...6$ мм. Для створення ефективного розпилювального потоку такі сопла потребують великих витрат газу ($50...60$ м³/год). Крім цього, утворюється значна турбулентність зі стрибками ущільнювання, на які витрачається значна частина енергії. Ці недоліки майже зникають у разі використання циліндричних сопел у поєднанні з конусною частиною (див. рис. 5.1). Діаметр циліндричних сопел вибирають у межах $d_c = 4...6$ мм. У розширеній конусній частині $d_c = 6,5...8,5$ мм. Загальна довжина сопла становить $30...50$ мм.

Кут схрещування електродів ω впливає на формування потоку частинок. За малих кутів часто спостерігається утворення двох потоків частинок, відповідно з кожного дроту. Великі кути ускладнюють конструктивне виконання розпилювача; на практиці $\omega = 30^\circ$. Зі збільшенням довжини контакту l_k зменшується сумарне падіння напруги. Допускається сумарне падіння напруги $0,8...1,0$ В на 1000 А. Більш досконала конструкція забезпечує падіння напруги $0,2...0,3$ В на 1000 А. Конструктивні параметри електродугового розпилювача визначають і його тепловий ККД, який має високі значення: $\eta_{т.р} = 0,8...0,9$.

Параметри режиму роботи електродугового розпилювача. Найбільш важливими параметрами режиму роботи є потужність дуги і витрата розпилювального газу. Процес розпилювання доцільно вести на мінімальних значеннях питомої енергії, яка витрачається на плавлення, перегрівання і випаровування металевого матеріалу. Ентальпія частинок легко регулюється зміною питомої потужності дуги N_D^* . На практиці під час напилювання цей параметр становить $2...10$ МДж/кг. Зі збільшенням N_D^* зростають втрати перегрітого металу на випаровування і ймовірно на розбризкування у процесі формування покриття. Однак збільшення ентальпії і температури позитивно впливає на якість покриття, зокрема на міцність зчеплення та коефіцієнт використання матеріалу (рис. 5.3).

Питома потужність дуги N_D^* визначає продуктивність процесу і ентальпію потоку частинок. Ефективний ККД електродугового розпилення становить 0,70...0,85 і є самим високим з усіх методів газотермічного напилення. Потужність дуги визначається значеннями струму і напруги. Необхідну потужність встановлюють за значенням струму. В практиці електродугового напилення покриттів використовують потужності від 5 до 20 кВт, струм 80...600 А і напругу 18...35 В.

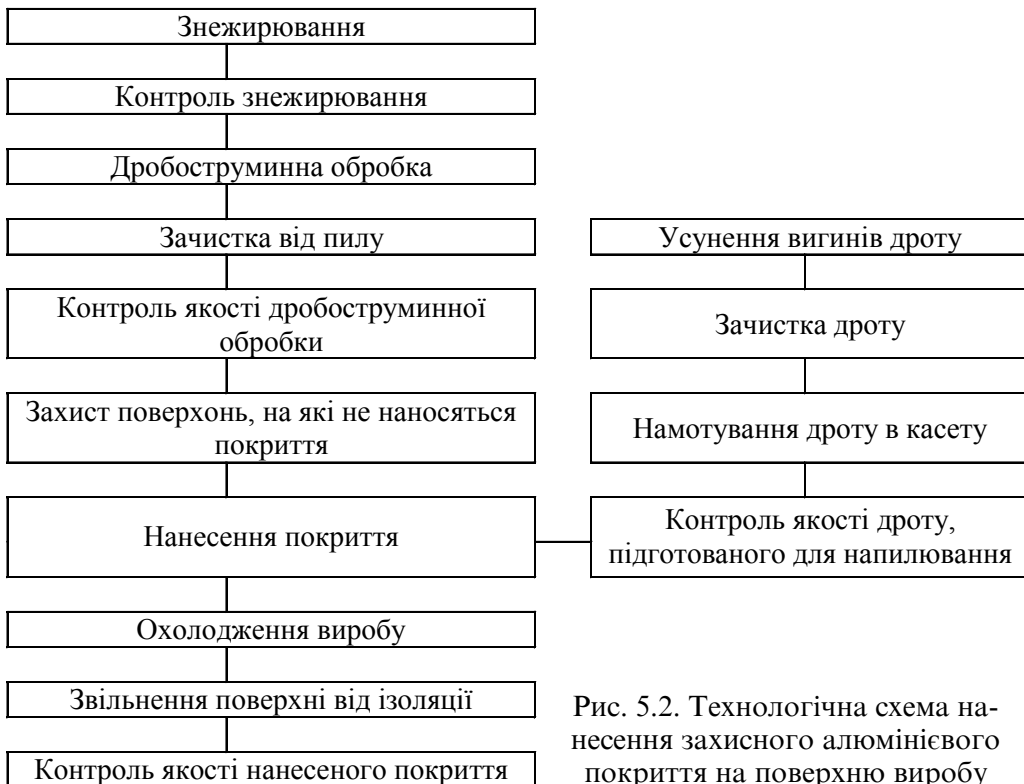


Рис. 5.2. Технологічна схема нанесення захисного алюмінієвого покриття на поверхню виробу

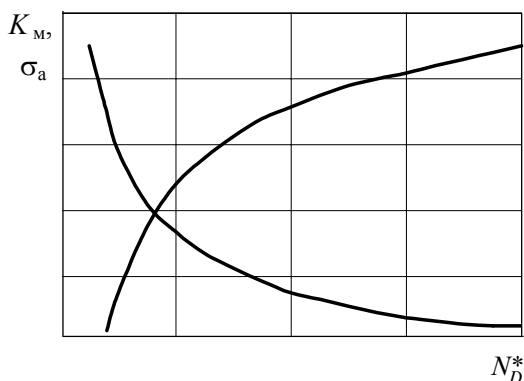


Рис. 5.3. Вплив питомої потужності дуги N_D^* на коефіцієнт використання матеріалу K_m і адгезійну міцність σ_a

У разі надзвукового витоку газу з мінімальним перепадом тиску на зрізі сопла полегшується евакуація розплавленого металу з поверхні плавкого дроту, його диспергування і збільшення швидкості частинок. На практиці тиск розпилювального газу вибирають 0,35...0,55 МПа (близько 3,3...5,5 атм.). При цьому його витрата становить 60...150 м³/год. Як розпилювальний газ використовують головним чином стиснуте повітря.

Параметри розпилюваного матеріалу і введення його в зону нагрівання. Найбільш значущі параметри – діаметр електродного дроту d_d і швидкість його подачі. Зазвичай d_d вибирають у межах 1,0...3,5 мм і більше. За максимального d_d можна досягти більш високої продуктивності. Зі збільшенням діаметра дроту підсилюється турбулізація струменя. Малі діаметри дроту визначають високу швидкість подачі і при цьому спостерігається інтенсивне блукання торців дроту. Швидкість подачі дроту вибирають максимальною для заданого режиму роботи розпилювача, завдяки чому досягається мінімальне значення питомої потужності N_D^* . На практиці швидкість подачі дроту становить 0,05...0,35 м/с, при цьому продуктивність розпилення $G_{\Pi} = 2...50$ кг/год.

Суттєвий вплив на процес здійснює довжина вильоту дроту з катодного пристрою l_v . Зі збільшенням l_v починає виділятися джоулеве тепло. Особливо це характерно для металів з підвищеним питомим електроопором (легованої сталі, титану, нікелю та ін.). Для таких металів швидкість плавлення зростає на 10...20 %. Збільшення вильоту призводить до небажаного блукання торців дротів. Допустима величина зміщення дроту в процесі розпилення $\Delta \leq 0,25 d_d$.

Параметри, які характеризують зовнішні умови напилення, мало відрізняються від інших методів ГТН. Кут зустрічі потоку з поверхнею напилення становить 65...90°, мінімальний кут – 45°, а дистанція напилення L – 60...150 мм. Швидкість переміщення плями напилення обмежується 30...50 м/хв.

Параметри розпилювального струменя і потоку частинок. Характер витоку газу із сопла підкоряється загальним закономірностям утворення затопленого струменя. За межами стовпа дуги середньомасова температура газу висока. Однак у разі великих витрат газу (на порядок більших, ніж за плазмового напилювання) температура по осі та в перерізах швидко падає. Очевидно, що додаткового нагрівання розпилених частинок на початковій ділянці струменя не відбувається. На основній ділянці струменя частинки охолоджуються.

Швидкість розпилювального струменя максимальна на зрізі сопла і зберігається майже постійною у межах початкової ділянки. Вона оцінюється значеннями, близькими до звукових або дещо вищими. Зрив з дроту розплавленого металу і його диспергування здійснюються у межах початкової ділянки високошвидкісного потоку газу або так званого

жорсткого струменя. На цій ділянці розпилення частинки отримують високе прискорення.

У момент диспергування розпиленого металу утворені частинки мають рідкий стан.

За даними багатьох дослідників під час розпилювання вуглецевої сталі розмір більшості частинок 30...50 мкм, інших металів – 10...100 мкм. Поблизу поверхні виробу швидкості газового струменя і потоку напилюваних частинок приблизно однакові – 50...150 м/с. Більшість частинок потрапляють на поверхню напилення у розплавленому стані, особливо крупні (40...100 мкм і більше). Про те, що покриття формується з розплавлених частинок, свідчить чітко виражена шаруватість.

Висока продуктивність напилення визначається густиною напилюваних частинок, яка оцінюється значеннями $10^3 \dots 10^5$ част./($\text{см}^2 \cdot \text{с}$).

Повітряний розпилювальний струмінь створює умови для окиснення і насичення металу азотом.

Застосування електродугового напилення. Переваги і недоліки. Перспективи розвитку. Найбільш широке застосування електродугова металізація отримала під час створення корозійностійких покриттів на різних будівлях та спорудах. Це переважно покриття з алюмінію і цинку. Як зносостійкі покриття напилюють різні сталі, бронзи та ін. Найбільш перспективні композиційні покриття з міді та сталі, міді та олова й інших сполук, зокрема металополімерних.

Основні переваги методу – це його висока продуктивність, яка досягає 50 кг/год, максимальне значення енергетичного ККД розпилення. Завдяки великим значенням ентальпії напилюваних частинок можна отримати якісні покриття з достатньою міцністю і низькою пористістю. **Недоліками** вважають невисоку міцність зчеплення, інтенсивну взаємодію частинок з активним газовим середовищем. Напилений метал насичений киснем і азотом, а також має значну кількість оксидів. Використовуються тільки дроти, що обмежує можливості методу.

До *перспектив розвитку* відносять можливість використовувати порошкові дроти, які складаються з металевої оболонки і порошкової серцевини; напилювання за низького тиску. Висока якість електродугових покриттів досягається при напилюванні у камері із загальним захистом і розпилюванням металу інертними газами.

Для плавлення розпилюваного металу використовують індукційне нагрівання (високочастотну металізацію). Особливістю цього методу є поверхневе плавлення металу на невелику глибину (десяті частки міліметра). Застосовують дріт діаметром 3...6 мм. При цьому швидкість подачі 0,4...1,3 м/хв, витрата газу 0,5...1,0 м³/хв. Цей спосіб застосовують рідко через складність обладнання тощо.

Перспективним вважається активоване електродугове напилення (АДМ). Його особливості полягають у використанні активних газів-носіїв; певному взаємному розташуванні сопел; цілеспрямованому впливі на зону горіння дуги. Це дозволяє знизити розбризкування металу на 40 %, зменшити кут розпилу в 3,0...3,5 разу, підвищити коефіцієнт використання металу на 25...40 % і зменшити ступінь окиснення покриттів на 40 % порівняно з типовими електродуговими апаратами.

Нову перспективу розвитку електродугового напилення розкриває модернізація електродугового розпилювача, яка дозволяє подавати у високотемпературну зону порошок, створюючи необхідні умови для отримання металокерамічних і металополімерних покриттів.

6. ОБЛАДНАННЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ПЛАЗМОВОГО НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ

6.1. Обладнання для плазмового напилення покриттів

У практиці плазмового напилення застосовують велику кількість різних установок: дослідних, напівпромислових і промислових. Їх можна класифікувати за способом отримання плазми, способом захисту процесу, за тиском у камері і за регенерацією газу.

За способом отримання плазми виокремлюють установки з дуговим плазмовим розпилювачем і високочастотним індуктивним розпилювачем.

За способом захисту процесу випускають установки для ведення процесу на повітрі, з місцевим захистом (використовують різні насадки на плазмотрон, місцеві негерметичні камери та інші пристрої), із загальним захистом процесу у герметичних камерах. Вони комплектуються установками для напилювання на повітрі, які відносять до базових.

За величиною тиску в камері вирізняють установки для напилення у камерах за тиску плазмотвірного газу, близького до атмосферного ($P_k \approx 0,1$ МПа), у разі низького вакууму ($P_k \geq 4 \cdot 10^3$ Па), а також за підвищеного тиску ($P_k > 0,1$ МПа). Найбільш широко застосовують установки для напилення у низькому динамічному вакуумі.

За регенерацією газу бувають установки, в яких плазмове напилення можна вести з повним викидом плазмотвірного газу в атмосферу і з його регенерацією за замкненим циклом. В останньому випадку установки стають більш складними, однак при цьому можна економити дорогий і дефіцитний газ.

Найбільш поширені установки для плазмового напилення, які призначені для нанесення багатошарових двокомпонентних, металевих, керамічних і металокерамічних покриттів з порошків або дрітків, – це "Київ-7" та установки типу УПУ. Їх механічні характеристики і схеми наведено в табл. 6.1 та на рис. 6.1, 6.2.

Установку плазмову універсальну УПУ-3Д розроблено в колишньому СРСР. Її універсальність полягає у можливості як порошкового, так і дрітового напилювання. У разі дрітового напилення процес здійснюють нейтральним дрітом і дрітом-анодом. Установка комплектується двома плазмотронами: для порошкового (ПП-25) і дрітового (ПМ-25) напилювання. Відповідно до складу установки входить порошковий дозатор роторного типу і механізм подачі дроту з електроприводом постійного струму. Для живлення дуги використовується джерело живлення ИПН-160/600. Газова система передбачає подачу двох плазмотвірних газів і газу-носія. Система водяного охолодження здійснюється від водопроводу. Для інтенсифікації охолодження передбачено додатковий водяний насос. Не зважаючи на очевидні переваги, на базі

Таблиця 6.1. Технічні характеристики установок для плазмового напилення

Характеристики установок	Київ-7	УПУ-3Д
Продуктивність, кг/год:		
порошок керамічний	10	
порошок металевий	25	1...3
дріт, $d = 1,0...1,2$ мм	–	4...6
Робочий газ	Стиснене повітря або його суміш з пропан-бутаном	N ₂ , Ar (суміші з H ₂ або He)
Потужність плазмотрона, кВт	80	25 (400 А)
Витрати, м ³ /год:		
плазмотвірного газу	0,1...12,0	0,9...6,0
води	–	0,6
Тиск, МПа:		
плазмотвірного газу	0,2...0,6	–
води	–	0,4

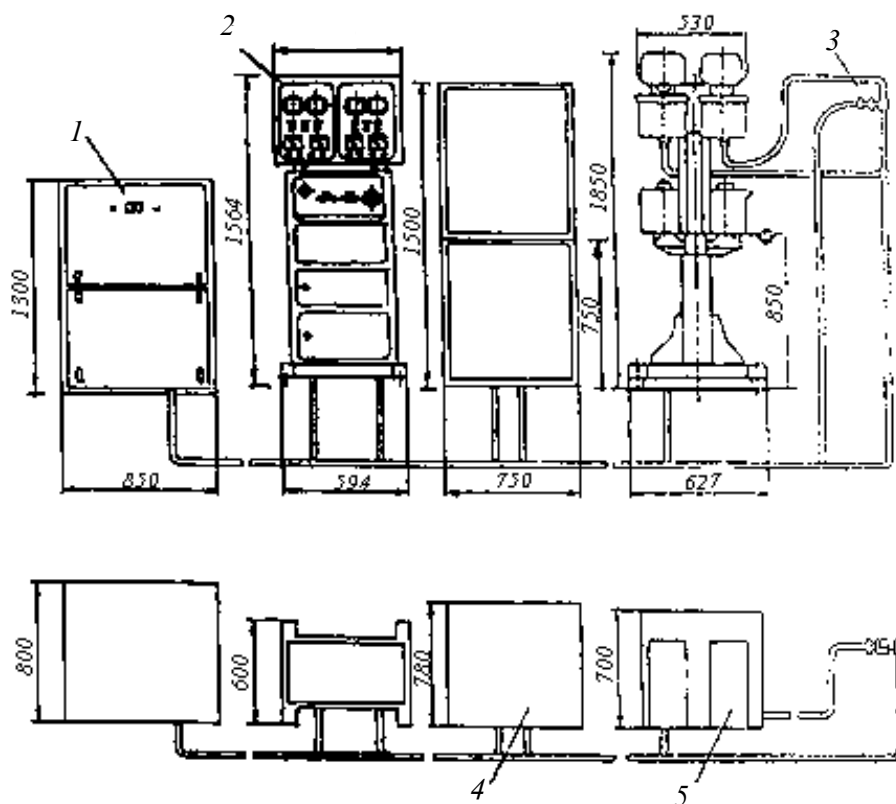


Рис. 6.1. Схема установки "Київ-7":

1, 2 – блоки електроживлення та блок керування; 3 – плазмотрон;
4, 5 – блоки автономного охолодження та подачі порошків

цієї установки випускалась УПУ-5, у якій був замінений розпилювач для порошкового напilenня. Перевагою цієї установки є можливість

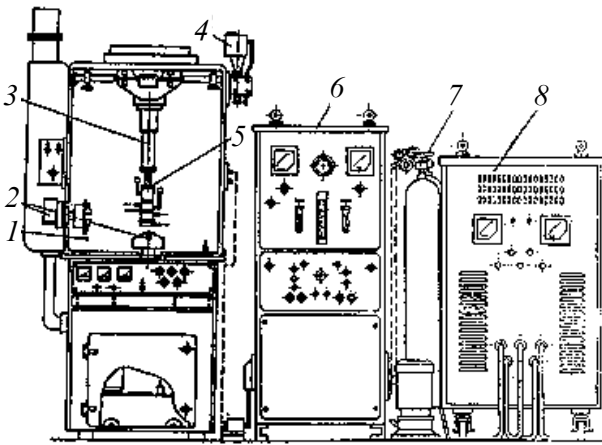


Рис. 6.2. Схема установки УПУ-3Д:

1 – шафа для напilenня; 2 – механізм обертання виробу; 3 – маніпулятор плазмотрона; 4 – порошковий дозатор; 5 – плазмовий розпилювач; 6 – шафа керування; 7 – балон з газом; 8 – джерело живлення

головним чином до їх щільності та міцності зчеплення, спонукали до створення нового типу обладнання для нанесення плазмових покриттів – напilenня в динамічному вакуумі. У поєднанні з використанням плазмотронів для отримання надзвукових струменів та попереднім

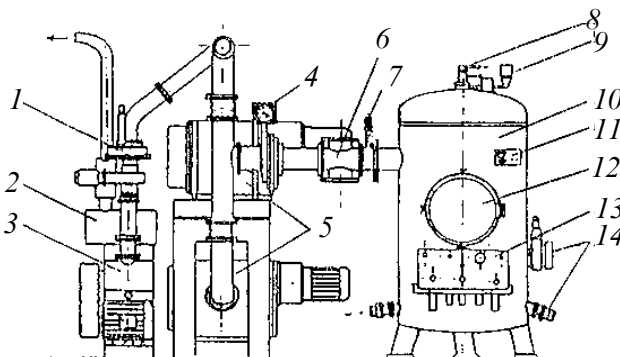


Рис. 6.3. Принципова схема установки плазмового напilenня за зниженого тиску (динамічного вакууму):

1 – вакуумний засув; 2 – масловіддільник; 3 – вакуумний насос АВЗ-180; 4 – вакуумметр стрілковий зразковий; 5 – вакуумні насоси 2ДВН-500М; 6 – фільтр вакуумпроводу; 7 – вакуумна лампа; 8 – плазмотрон; 9 – порошковий дозатор; 10 – вакуумна камера; 11 – вакуумметр; 12 – ілюмінатор; 13 – пульт керування; 14 – приводи маніпулятора

на базі одного корпусу зібрати декілька плазмових розпилювачів різного призначення: для напilenня дозвуковим і надзвуковим плазмовими струменями, ламінарною плазмою з самоустановлюваною із фіксованою довжиною дуги. Джерело живлення ИПН-160/600 замінено на тиристорне, більш потужне.

Установки для плазмового напilenня покриттів у динамічному вакуумі. Зростаючі вимоги промисловості до якості покриттів,

головним чином до їх щільності та міцності зчеплення, спонукали до створення нового типу обладнання для нанесення плазмових покриттів – напilenня в динамічному вакуумі. У поєднанні з використанням плазмотронів для отримання надзвукових струменів та попереднім

підігріванням порошку це дозволяє отримати щільність покриттів 99 % та міцність зчеплення 140 МПа.

Принципову схему установки для напilenня у динамічному вакуумі показано на рис. 6.3.

До устаткування такого типу належить установка УН-118 (рис. 6.4.) для плазмового напilenня у динамічному вакуумі. Її призначено для плаз-

мового нанесення покриття з металевих та керамічних порошків у розрідженій контрольованій атмосфері для захисту аерогазодинамічних профілів та інших поверхонь, що перебувають під дією високотемпературних струменів, від спрацювання.

Установка складається з водоохолоджувальної вакуумної камери 1, у якій розміщено платформу, що виходить з неї, з чотирьох позиційним столом і трикоординатним маніпулятором, на якому закріплено плазмотрон.

Установка має три типи плазмотронів потужністю 30, 60 та 100 кВт. Вакуумування камери виконує блок вакуумних насосів 2 і 3, що складається з трьох агрегатів: 2ДНВ-500М, АДЗ-63Д та АВЗ-2Д. Між камерою та блоком насосів встановлено масляний фільтр 10. Установка має два джерела живлення 7, 8 – УПС-301 та ВПН-630, два блоки автономного охолодження 5 та фреоновий холодильник 6 типу АВ-30, два двобункерні живильники порошку 12 з шафами керування 16, два пульти керування 14 та 15, блок газопідготовки 13, блок контролю 19, дві шафи керування 18 та 20, стійок керування маніпулятором 17 та камери сухого та мокрого очищення аерозолів 4.

Після встановлення виробів на чотирьохпозиційний стіл установка працює в автоматичному режимі: закриваються двері вакуумної камери, вмикається блок вакуумних насосів та відбувається вакуумування камери до 6,45 Па ($5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.), потім напускається інертний газ до тиску 5...20 мм рт. ст. При цьому тиску з використанням джерела живлення УПС-301 відбувається іонне очищення деталі. У разі нанесення покриття з активних матеріалів перед іонним очищенням згідно з програмою проводиться багаторазове продування камери інертним газом.

Після очищення деталей нагрівається до потрібної температури, підвищується тиск напуском інертного газу до 6,45...19,90 кПа

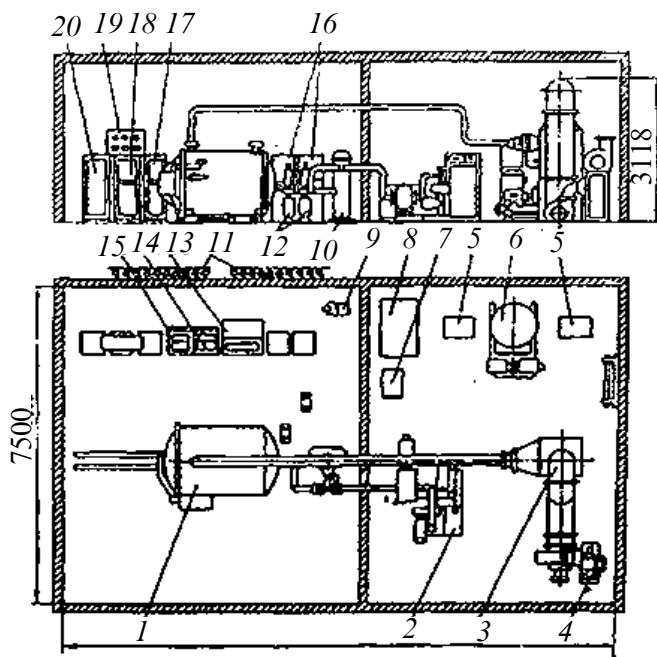


Рис. 6.4. Установка для напыления у динамическому вакууме УН-118

(50...150 мм рт. ст.) і проводиться напилення з використанням джерела живлення ВПН-630.

Плазмотвірними газами можуть бути аргон, азот, гелій, водень.

Бункери живильників порошку мають нагрівальні пристрої, які дозволяють підготувати порошок перед напиленням і підтримують необхідну температуру.

Після напилення знов знижується тиск до 0,645...2,580 кПа (5...20 мм рт. ст.) та проводиться термообробка напиленого шару.

Для нанесення покриття з великою міцністю зчеплення та пористістю менше 1 % на деталі складної форми створено програмний комплекс УН-130 УХЛ4 "КВАРТ" для плазмового напилення у динамічному вакуумі.

Технічні характеристики установки УН-118

Розміри напилюваного виробу, мм:

довжина..... 700

діаметр..... 400

Маса, кг..... 80

Продуктивність установки за напиленням самофлюсівним сплавом (типу NiBCrSiFe), кг/год..... 0,1...18,0

Робочий тиск у камері, Па..... $6,4...9,8 \cdot 10^4$

Час вакуумування до тиску в камері 6,4 Па ($5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.), хв, не більше..... 8

Потужність плазмотронів, кВт, не більше..... 30, 60, 100

Швидкість обертання виробу, s^{-1} 0...1,66

Швидкість переміщення плазмотрона, мм/с:

вертикальна..... 1,44...72,00

поздовжня..... 0,36...18,00

Коливання плазмотрона, град/с..... 1,0...50,0

Витрата газів при тиску 490 кПа, m^3 , не більше:

водню..... 0,8

азоту, гелію..... 6,0

аргону..... 7,0

газу-носія порошку (Ar, N₂)..... 3,0

Місткість системи для дистильованої води, л..... 500

Тиск води, МПа, в межах:

дистильованої..... 0,1...0,8

технічної..... 0,2...0,4

Витрата дистильованої води у замкненій системі, m^3 /год, не менше..... 2,0

Витрата технічної води, m^3 /год..... 8...10

Напруга живильної трифазної мережі, В..... 380

Потужність, кВт, не більше..... 330

Площа, що використовується установкою, m^2 , не менше..... 100

Маса, кг, не більше..... 12000

Комплекс складається з п'яти основних модулів: вакуумного, плазмового, внутрішньокамерного устаткування, допоміжного обладнання та системи програмного керування.

Додаткове обладнання (дробоструминна шафа, розривна машина і т. ін.), контрольно-вимірювальна апаратура (товщиноміри, профілограф-профілометр, дефектоскоп і т. ін.) застосовують відповідно до рекомендацій типового технологічного процесу.

Вимоги до обладнання:

настроювання обладнання на необхідний режим роботи треба здійснювати відповідно до технічної документації на обладнання;

допускається застосовувати обладнання, яке є на підприємстві і забезпечує режими технологічного процесу, якість покриттів згідно зі стандартом;

балони і мережеві газові редуктори мають відповідати вимогам ГОСТ 6168–68;

балони для аргону, азоту і повітря мають задовольняти вимоги ГОСТ 949–73.

6.2. Матеріали для плазмового напилення

Для отримання покриттів плазмовим (газотермічним) напилюванням застосовують такі матеріали: матеріали, з яких формується покриття (напилювані матеріали); матеріали для підготовки поверхні виробу; гази плазмотвірні та гази-носії.

Для плазмового напилення застосовують головним чином порошок, дріт і гнучкий шнур. У практиці напилення застосовують як однорідні порошки різних матеріалів (металів, сплавів, оксидів, безкисневих тугоплавких з'єднань), так і гетерогенні складні структури – композиційні, а також механічні суміші вказаних матеріалів. На частку сплавів припадає 32 %, а на механічні суміші – 27 % із загального переліку матеріалів для напилення.

Напилювані матеріали у вигляді порошків використовують для плазмового, газополуменевого і детонаційного процесів. Номенклатура порошків дуже широка. Вона охоплює різноманітні галузі застосування покриттів (табл. 6.2).

Для плазмового напилювання переважно застосовують дріт діаметром до 1,2 мм з аустенітної низьковуглецевої корозійностійкої сталі типу 12X18H10T. Цей, а також дріт з високохромистих сталей доцільно застосовувати для нанесення зносостійких покриттів на зношені і нові деталі. Покриття із цих дротів мають низьку усадку і малу схильність до утворення тріщин. Ці позитивні властивості зберігаються і в покриттві збільшеної товщини.

Дріт із Ni–Al, сплавів екзотермічних, а також із NiCr використову-

Таблиця 6.2. Порошки для плазмового наплення

Порошки	Властивості покриттів	Галузь застосування покриттів
Сплави на основі Fe, Ni, Cr, Co, Al, Ti	Корозійна стійкість, мала усадка, легка оброблюваність. У інтерметалідних покриттів – стійкість до агресивних газів за високої температури	Відновлення зношених і виготовлення нових деталей, нанесення підшарків на деталі в енергетичному, сільськогосподарському, гірничому і транспортному машинобудуванні, суднобудуванні
Метали: Al, Zn, Cu, Cr, Ni	Висока стійкість проти корозії в атмосфері, у морській воді й інших агресивних середовищах на термін 20...50 років	Металеві конструкції: мости, вежі, естакади, щогли ліній електропередач, трубопроводи, об'єкти нафтохімії, причали, судна
Бронзи, бабіти, метали: Cu, Pb, Cd, Sn	Низький коефіцієнт тертя, стійкість проти кавітації і корозії	Антифрикційні покриття деталей двигунів, тракторів, верстатів, сільгосптехніки, харчових машин
Тугоплавкі метали: W, Mo, Ta, Nb і суміші на їх основі	Висока адгезія, стійкість проти впливу агресивних середовищ і підвищених температур	Підшар, захисні покриття деталей, металургійного устаткування, машин в оптичній промисловості, ракетній техніці
Самофлюсівні сплави на основі Cr – B – Ni – Si	Висока зносостійкість, стійкість проти впливу агресивних середовищ і підвищених температур	Захисні покриття деталей машин у нафтовому, вугільному, транспортному і хімічному машинобудуванні, деталей двигунів
Карбіди W, Cr, Ti у сумішах із Co та інтерметалідами, самофлюсівні сплавами	Висока твердість, щільність, зносостійкість (зокрема при роботі з абразивом)	Зносостійкі покриття деталей машин, верстатів, енергетичного, хімічного, нафтового устаткування, авіадвигунів, ракет
Оксиди: Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , C ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaO, VO, MgO, Fe ₂ O ₃	Стійкість до розплавлених металів, кислот і лугів, абразивного зношування; високі електро- і теплоізоляційні властивості	Зносо- і корозійностійкі, електро- і теплоізоляційні покриття деталей в атомному, енергетичному, металургійному, хімічному, текстильному машинобудуванні, деталей приладів, ракетної і космічної техніки, паперових машин

Захисні покриття деталей авіаційної, ракетної і космічної техніки, двигунів	ють для підшарів, бо вони мають високу міцність зчеплення з основою. Дріт із БрА10 застосовують для нанесення антифрикційних покриттів.
Задовільна прироблюваність, високі ущільнювальні і теплоізоляційні властивості, стійкість до окиснювання і термічних ударів, зносостійкість	Ведуться роботи у напрямі використання порошкових дротів і гнучких шнурів.
Кермети на основі сумішей: BN – Al – NiCr; MgO·ZrO – NiCr; MgO·ZrO ₂ – Al, Ni; C – Ni; Al ₂ O ₃ ·ZnO ₂ – Al, Ni	Матеріали для підготовки поверхні такі: дріб технічний із чавуну і сталі – ДСК, ДЧК (ГОСТ 1964–81), електрокорунд (ТУ), мийні розчини, уайт-спірит.
	Як плазмотвірні використовуються переважно такі гази: аргон газоподібний, перший сорт, вищий сорт (ГОСТ 10157–73), азот газоподібний, перший сорт ГОСТ 9293–74, стиснуте повітря.
	Вимоги до матеріалів: абразивні матеріали, які застосовуються для дробоструминної обробки і під час нанесення покриттів, не повинні містити слідів вологи і мастила;
	стиснуте повітря, яке застосовується для дробоструминної обробки та нанесення покриттів, не повинно мати слідів вологи і мастила. Клас забруднення повітря згідно з ГОСТ 17433–80 не нижче третього;
	усі початкові матеріали для нанесення покриттів повинні мати паспорт заводу-виробника і піддаватися випробуванням на відповідні вимоги стандартів і технічних умов;
	для нанесення покриттів використовуються матеріали у вигляді дротів діаметром від 0,8 до 1,2 мм;
	перед намотуванням дротів на котушку їх треба очистити від забруднень і мастила та піддати випрямлянню для усунення вигнутості і т. ін.;
	очищення дротів від мастила та інших забруднень треба здійснювати препаратами для миття. Бронзовий дріт необхідно протравити за ОСТ 5.9527–71;
	порошки для напилювання необхідно висушити.
	Сушити треба в сушильній шафі за температури 130...150 °С протягом 3...5 год на листах з нержавіючої сталі. Товщина шару засипки має бути не більшою за 20 мм. Керамічні порошкові матеріали прожарюють в електропечі за температури 600...700 °С протягом 3...5 год;
	після сушіння порошок треба просіяти для виділення фракції 40...60 мкм (використовують прилад для визначення зернового складу моделі 029);

матеріали у вигляді дротів треба зберігати в сухих обігріваних приміщеннях бухтами або в катках, які мають бирку з маркуванням за ГОСТ 2246–70;

у сушильній шафі за температури 70...100 °С термін зберігання просушених і просіяних порошків необмежений, у герметичній тарі з вологопоглинальним реактором – не більше 90 діб, у кладових (за температури повітря не нижче 18 °С і вологості не більше 50 %) у тарі з полімерної плівки – не більше 5 діб.

Порошки, термін зберігання яких закінчився, треба повторно сушити. Кількість повторних просушувань необмежена.

6.3. Способи і технологічні особливості плазмового напilenня

Для напilenня застосовують головним чином плазмовий струмінь, який отримують у дугових плазмотронах. Плазмотрони з високочастотним індукційним нагрівником газу майже не використовуються. Основні типи конструкцій плазмотронів показано на рис. 6.5.

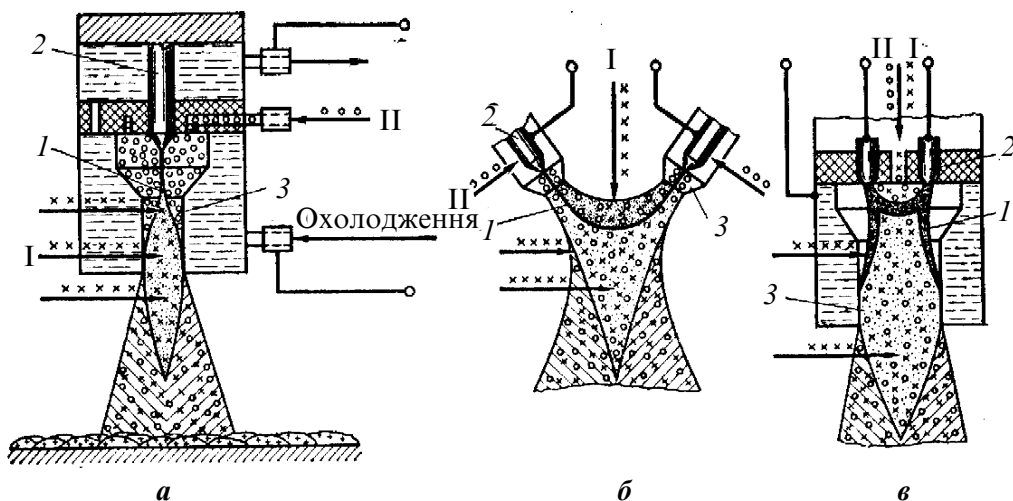


Рис. 6.5. Схеми плазмотронів:

a – однодугові; *б* – двоструминні (дводугові); *в* – трифазні; *I* – подача розпилюваного матеріалу; *II* – подача плазмотвірного газу

У дугових плазмових розпилювачах джерелом нагрівання є дуга *I*, яка горить між електродами, що охолоджуються водою. У верхній частині плазмотрона розміщується стрижневий катод *2* з вольфраму або іншого тугоплавкого металу. У нижній частині розміщено електрод у вигляді соплового пристрою *3*, виготовленого переважно з міді. Інколи застосовують вставки з тугоплавких і теплопровідних матеріалів. До електродів підводять напругу від джерела постійного струму. При цьому частіше застосовують пряму полярність (мінус на стрижневому елек-

троді). За зворотної полярності значно вище теплове навантаження на стрижневий електрод. Поряд з однодуговими плазмотронами для напилення застосовують і більш складні: двострумінні і трифазні.

Максимальна ефективність нагрівання газу буде забезпечуватися за максимальних значень напруги стовпа дуги і його довжини. Тому в однодугових плазмотронах виділяють схеми порошкового напилення із самоустановлюваною дугою та фіксованою за довжиною. Довжина фіксованої дуги значно перевищує самоустановлювану. Це досягається розтягуванням стовпа дугового розряду до максимальних значень. Порошок подають на різних ділянках плазмового розпилювача. Найбільш ефективна подача порошку вище анодної плями.

Плазмове напилювання дротом здійснюють двома способами: нейтральним дротом і дротом-анодом. подача радіальна, головним чином на зріз сопла. Під час використання дроту-анода на нього подається позитивний потенціал. Нагрівання і плавлення дроту відбуваються переважно за рахунок тепла, яке виділяється в анодній плямі. Плазмовий струмінь здебільшого виконує функції розпилювача.

Процес плазмового напилення легко механізується і автоматизується.

За ступенем захисту процесу розділяють плазмове напилення без захисної атмосфери, з місцевим і загальним захистом (атмосферою).

Плазмове напилення без захисту супроводжується окисненням і насиченням азотом матеріалу покриття. Навіть застосування інертного плазмотвірного газу не забезпечує захисту від взаємодії з повітрям.

У разі плазмового напилювання з місцевим захистом (з місцевими камерами) використовують насадки на соплову частину розпилювача, ізоляцію кільцевим потоком газу. Також регулюється термосиловий вплив струменя.

Плазмове напилення із загальним захистом (напилення в камері) застосовують для напилювання покриттів особливо відповідального призначення. Застосовують головним чином два способи: за нормального тиску газу в камері (невеликий надлишковий тиск) і за зниженого тиску (0,133...2,00 кПа). Останній – плазмове напилення у динамічному вакуумі. Він забезпечує найбільш високу якість покриттів. Є можливість активації поверхні виробу газовими електричними розрядами.

6.4. Технологічна схема плазмового нанесення покриттів

У технічній літературі, технологічних і виробничих інструкціях наводяться схеми типових способів плазмового напилення, а в ряді випадків – стосовно конкретних матеріалів або виробів. Типову технологічну схему показано на рис. 6.6.



Рис. 6.6. Технологічна схема плазмового напилювання

6.5. Вибір оптимального режиму плазмового напилення

Взагалі режим плазмового напилення вибирають шляхом нанесення покриттів на зразках-свідках, тобто з того самого матеріалу, що й виріб, за рекомендаціями, наведеними у типовому технологічному процесі, наприклад, РД5Р.9910-91, табл. 5. Але у цій таблиці наведено дуже обмежену номенклатуру порошоків. Тоді користуються рекомендаціями інших джерел інформації і розрахунками.

6.5.1. Математичне моделювання процесу плазмового напилення

Для визначення умов оптимального проплавлення частинок порошку і максимального росту товщини покриття В.І. Юшковим, Ю.С. Борисовим, С.М. Гершензоном запропоновано використати спрощену

модель поведінки конденсованої частинки у плазмовому струмені, за допомогою якої легко встановити зв'язок між її газодинамічними параметрами і теплофізичними властивостями порошків. Цей зв'язок дає змогу оцінити потрібну потужність для розплавлення частинок порошку. На підставі розв'язання рівняння, яке описує нагрівання частинок порошку, що рухаються у плазмовому струмені, і рівняння руху частинки на ізотермічній ділянці струменя отримано рівняння, яке дозволяє визначити мінімальну теплову потужність $P_c^{\min}$, що відповідає ступеню розплавлення частинок на рівні 0,9:

$$P_c^{\min} \geq 24,4 \frac{V_r^{1,5} d_{\text{ч}} D^{0,5}}{R_0 l_i^{0,5}},$$

де V_r – витрата газу, $\text{м}^3/\text{с}$; $d_{\text{ч}}$ – діаметр частинок порошку, м ; R_0 – радіус сопла, м ; l_i – довжина ізотермічного шляху, м ; $l_i = l_k + 6(R_0 - R)$; l_k – відстань від точки введення порошку до зрізу сопла, м ; R – поточний радіус траєкторії частинок, м , умовно $R = 0,9R_0$; D – параметр проплавлення (важкості плавлення), для однокомпонентного матеріалу $D = C_e^2 T_{\text{пл}}^2 \rho$, де C_e – еквівалентна теплоємність частинки, $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$; $T_{\text{пл}}$ – температура плавлення матеріалу, К ; ρ – густина частинки, $\text{кг}/\text{м}^3$. Значення D наведені у розд. 2.

Для аргонної плазми оцінити (саме оцінити, тому що ККД плазмотрона залежить від витрати плазмотвірного газу тощо) електричну потужність плазмотрона можна з виразу

$$P_e = 2,99 \frac{V_r^{1,5} D^{0,5} d_{\text{ч}}}{\eta R_0^{0,5} (l_k + 6(R_0 - R))^{0,6}}.$$

Термічний ККД плазмотрона η змінюється залежно від струму дуги від 0,1 до 0,6 (часто для розрахунків беруть 0,6, або 60 %).

Для багатосекційного плазмотрона ПН-14М1 $\eta = 2,48 \cdot 10^5 I^{0,25} G^{-0,38}$, де I – величина струму дуги, А ; G – витрата газу, $\text{г}/\text{с}$.

Електрична потужність P_e , яка підводиться до плазмотрона, якщо $V_r = 40 \text{ л}/\text{хв}$ ($6,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$), $d_{\text{ч}} = 50 \text{ мкм}$, розрахована для Fe з $\eta = 0,3$, $R_0 = 3 \cdot 10^{-3}$, $l_k = 5 \cdot 10^{-3}$:

$$P_e = 2,99 \frac{(6,7 \cdot 10^{-4})^{1,5} \cdot \sqrt{2,081 \cdot 10^{10}} \cdot 50 \cdot 10^{-6}}{0,3(3 \cdot 10^{-3})^{1,25} (5 \cdot 10^{-3} + 6 \cdot 0,3 \cdot 10^{-3})^{0,6}} = 17,22 \text{ кВт}.$$

Під час вибору режимів ураховуються також техніко-економічні показники процесу. Економічність процесу оцінюють ефективністю

використання потужності (відношенням потужності, отриманої порошком чи дротом, до потужності дуги плазмотрона), яка підводиться до плазмового розпилювача, коефіцієнтом використання напилюваного матеріалу і продуктивністю напилення. Ефективність використання енергії плазмового струменя становить 1...5 % для стандартних розпилювачів. Вона дещо збільшується із застосуванням аміаку як плазмотвірного газу і може бути збільшена до 25...27 % при нагріванні порошку стовпом дугового розряду.

Для забезпечення нанесення якісних покриттів необхідно досягти стадії проплавлення частинок у плазмовому струмені. При цьому в площині струменя від зрізу сопла вздовж осі ефективним вважають переріз, в якому досягається стадія плавлення. З підвищенням потужності, підведеної до розпилювача, температура струменя в ефективному перерізі підвищується, збільшується також і відносний ефективний радіус:

$$\varepsilon^2 = f(P),$$

де P – потужність плазмової дуги, $\varepsilon = R_{\text{еф}}/R_0$ – відносний ефективний радіус; $R_{\text{еф}}$, R_0 – радіуси ефективного перерізу і сопла відповідно.

Із розплавлених частинок утворюється шарувата структура покриття, що має високі службові властивості.

Запропонована математична модель має ряд припущень, зокрема не враховує аеродинамічного опору частинок порошку й не дозволяє оптимізувати процес з достатньою точністю і підвищити його економічні показники. Взагалі відомі розроблені математичні моделі також мають ряд припущень і дозволяють розрахувати газодинамічні та теплофізичні параметри плазмового потоку, температуру й швидкість газу на зрізі сопла, температуру й швидкість частинок порошку в потоці плазми. Вплив припущень на результати розрахунків не однозначний і залежить від їх кількості та ступеня коректності. Оскільки на процес плазмової обробки металів впливають кілька десятків факторів, що важко піддаються оптимізації, то можливість складання узагальненої математичної моделі, яка дозволить ефективно управляти процесом шляхом вибору та коригування більш точних моделей окремих стадій напилювання, має велике теоретичне і практичне значення.

Математичну модель двофазного плазмового струменя на зрізі сопла плазмотрона (рівняння (6.1)–(6.5)), взято за основу узагальненої моделі, яка містить 14 рівнянь¹:

$$P_{\text{пл}} = \frac{P}{3}(i+5) - \frac{2\mu_{\Gamma}}{3R} C_{\Gamma} P; \quad (6.1)$$

¹Робота виконана Дубовим О.М. і Янковець Т.А.

$$C_{\Gamma} = \frac{R}{2\mu_{\Gamma}} \left[i + 2 + \frac{e_0^3 \alpha^{3/2} \sqrt{P}}{K^2 T_{\text{пл}}^2 \xi_0^{3/2}} \right]; \quad (6.2)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{B}{1+B}}, \quad B = 3,2 \cdot 10^{-2} a^2 T_{\text{пл}}^{5/2} P_{\text{пл}}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{11600\phi_{\Gamma}}{T_{\text{пл}}}\right); \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{P\mu_{\Gamma}V_{\Gamma}C_{\Gamma}}{RT_0} T_{3.c}^2 - \left[W - W_p + \frac{P\mu_{\Gamma}V_{\Gamma}C_{\Gamma}}{RT_0} \right] T_{3.c} \right] + \\ & + \frac{E_{\Gamma}PV_{\Gamma}X}{K} + \frac{2\phi_{\Gamma}e_0PV_{\Gamma}\alpha^2}{K(i+\alpha)} = 0; \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$w_0 = \frac{RT_{3.c}\rho_{\Gamma}V_{\Gamma}}{\mu_{\Gamma}P_0S}; \quad (6.5)$$

$$w_{\Gamma i} = w_{\Gamma 0} \exp\left[-\frac{G_{\text{ч}}}{G_{\Gamma}} \sqrt{\frac{3\rho_{\Gamma}C_D\Delta x_i}{2\rho_{\text{ч}}d_{\text{ч}}}}\right]; \quad (6.6)$$

$$T_{\Gamma i} = T_{\Gamma 0} \exp\left[-\frac{12\alpha_T G_{\text{ч}}}{w_{\Gamma i} G_{\Gamma} G_{\text{ч}}} \sqrt{\frac{2\Delta x_i}{3\rho_{\Gamma}\rho_{\text{ч}}C_D d_{\text{ч}}}}\right]; \quad (6.7)$$

$$\eta_i = \eta_{(i-1)} \sqrt{\frac{T_{\Gamma(i-1)}}{273}} \cdot \frac{1 + \frac{\xi}{273}}{1 + \frac{\xi}{T_{\Gamma(i-1)}}}; \quad (6.8)$$

$$a_{wi} = \frac{d_{\text{ч}}^2 \rho_{\text{ч}} w_{\Gamma i}}{18\eta_i}; \quad (6.9)$$

$$a_{Ti} = \frac{d_{\text{ч}}^2 C_{\Gamma} \rho_{\text{ч}} w_{\Gamma i}}{6\text{Nu}\lambda_{\Gamma}}; \quad (6.10)$$

$$\Delta T_{\text{ч}i} = (T_{\Gamma i} - T_{\text{ч}(i-1)}) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta x_i}{a_{Ti}}\right)\right); \quad (6.11)$$

$$\Delta w_{qi} = (w_{gi} - w_{q(i-1)}) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta x_i}{a_{wi}}\right) \right); \quad (6.12)$$

$$w_{qi} = w_{q(i-1)} + \Delta w_{qi}; \quad (6.13)$$

$$T_{qi} = T_{q(i-1)} + \Delta T_{qi}; \quad (6.14)$$

де e , K , ε_0 , R – фундаментальні фізичні константи; i – число степенів вільності; μ_r , ϕ_r , a , E_r , ζ – теплофізичні властивості плазмотвірного газу; T_0 , P – початкові температура і тиск плазмотвірного газу; α – ступінь однократної іонізації; V_r – об'ємна витрата газу, м³/с; W – електрична потужність, яка подається на плазмотрон, Вт; W_p – потужність, яка розсіюється у плазмотроні, Вт; $W_p = m_b c_b T$; m_b – масова витрата охолодної води, кг/с; c_b – питома теплоємність води; $c_b = 4190$ Дж/(кг·К); T – зміна температури води на вході та виході з плазмотрона; P_0 – тиск навколишнього середовища, Па; S – площа перерізу сопла плазмотрона, м²; ΔT_{qi} – зміна середньої температури частинки в i -му елементі, К; $\Delta T_{q(i-1)}$ – середня температура частинки на вході в i -й елемент об'єму, К; T_{gi} – середня температура плазми в i -му елементі об'єму, К; Nu – критерій Нуссельта; λ_r – теплопровідність плазми, Вт/(м·К); Δw_{qi} – зміна середньої швидкості частинок, що вводяться в плазму, м/с; $w_{q(i-1)}$ – середня швидкість частинок на вході в i -й елемент об'єму, м/с; w_{gi} – середня швидкість плазми в i -му елементі об'єму, м/с; η_i – коефіцієнт динамічної в'язкості газу, Па·с; w_{0r} – швидкість газу в перерізі введення порошку у потік, м/с; ρ_r , ρ_q – густини плазмотвірного газу і частинок порошку відповідно, кг/м³; G_r , G_q – витрати плазмотвірного газу і порошку (продуктивність процесу) відповідно, кг/год; C_D – коефіцієнт аеродинамічного опору частинок порошку; d_q – діаметр частинок порошку (дисперсність матеріалу), м; Δx – шлях, який пройдено частинкою (дистанція напilenня), м; T_{r0} – початкова температура газу, К; α_T – коефіцієнт тепловіддачі від газу до частинки; C_r – середня теплоємність плазмотвірного газу за постійного тиску; ω_r – швидкість плазмотвірного газу, м/с.

Рівняння (6.1)–(6.5) дозволяють визначити температуру і швидкість плазмового струменя на зрізі сопла плазмотрона.

Рівняння (6.1) і (6.2) описують відповідно зміну тиску і теплоємності плазмотвірного газу. За допомогою рівняння (6.3) визначається ступінь іонізації газу. Рівняння (6.4) є рівнянням енергетичного балансу на зрізі сопла. Швидкість плазмового струменя визначається за рівнянням (6.5).

Для визначення температури та швидкості газу в кожному елементарному об'ємі вздовж осі струменя використовують рівняння (6.6), (6.7), які дозволяють урахувати сили аеродинамічного опору частинок порошку.

Температуру та швидкість частинок порошку визначають в кожному елементарному об'ємі двофазного плазмового струменя за рівняннями (6.8)–(6.14).

Коефіцієнт в'язкості плазмотвірного газу в кожному елементарному об'ємі двофазного струменя визначається за рівнянням (6.8). Рівняння (6.11), (6.12) дають змогу визначити зміну температури та швидкості частинок порошку в кожному елементарному об'ємі. Для цього коефіцієнти a_{wi} , a_{Ti} , що є складовими згаданих вище рівнянь, розраховуються за рівняннями (6.9), (6.10). Швидкість і температура частинок порошку в кожному елементарному об'ємі описуються рівняннями (6.13), (6.14).

За математичною моделлю (6.1)–(6.14) здійснюється оптимізація параметрів нанесення покриттів. Дистанція напилення (відстань від зрізу сопла до поверхні виробу) залежить від типу порошку, режиму напилення, конструктивних особливостей виробу та технічних характеристик установки плазмового напилення і плазмотрона.

Оптимальна дистанція нанесення покриттів фіксується в момент досягнення частинкою порошку температури плавлення і лежить у межах 0,1...0,3 м. Це можна обґрунтувати тим, що при нанесенні покриттів основою повної питомої енергії частинок є внутрішня складова.

6.5.2. Експериментальна перевірка адекватності узагальненої математичної моделі

Оскільки температура плазмового струменя на зрізі сопла плазмотрона є визначальним фактором для усієї узагальненої моделі, то адекватність математичної моделі, що дозволяє встановити цю температуру (рівняння (6.1)–(6.4)), встановить достовірність узагальненої математичної моделі, тим більше що експериментальне визначення температури частинки порошку і ступеня проплавлення на підльоті до основи – завдання значно складніше, ніж визначення температури плазмового струменя на зрізі сопла плазмотрона.

Адекватність запропонованої математичної моделі можна встановити методом порівняння розрахункової температури плазмового струменя на виході із сопла і температури, отриманої в результаті безпосереднього вимірювання на його зрізі. Методи, за допомогою яких можна визначити температуру плазми, поділяють на дві групи: прямого і непрямого вимірювання. Метод прямого вимірювання дозволяє за допомогою термопар вимірювати температури до 800 °С (термопара хромель–копель) і до 1800 °С (термопара вольфрам–реній (5 % ренію)–вольфрам–реній (20 % ренію)). Вимірювання температури вище 1800 °С можливе тільки непрямым методом. Для цього необхідні експериментальні установки. Одним з непрямих методів вимірювання температури є калориметричний, що базується на законах збереження енергії і маси. Інші

ґрунтуються на тепловому випромінюванні з використанням оптичних пірометрів і дають можливість вимірювати температури до 6000 °С, проте точність таких вимірювань істотно залежить від точності визначення ступеня чорноти плазми і може досягати $\Delta T = 1200$ °С.

Математичний опис термодинамічного стану плазмового струменя на зрізі сопла плазмотрона дозволить визначити температуру, яка лежить в основі подальших етапів моделювання, отже, визначає точність усіх розрахунків. Для перевірки його адекватності непрямим методом калориметрування на спеціально створеній установці (рис. 6.7) визначали температуру плазмового струменя на зрізі сопла плазмотрона.

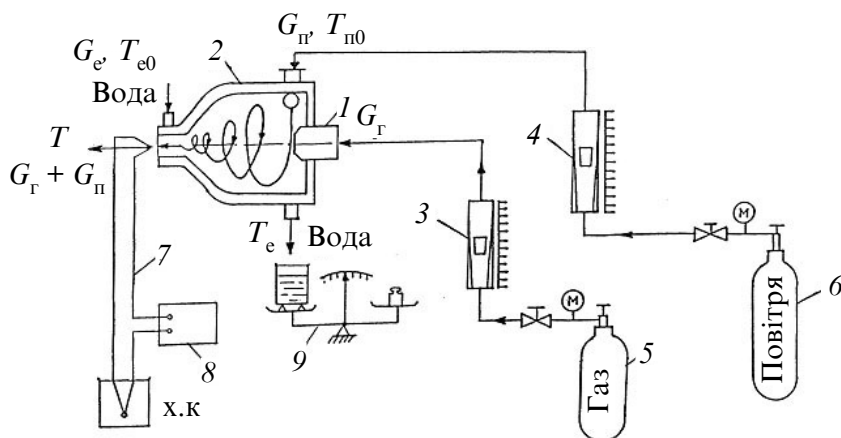


Рис. 6.7. Схема установки для визначення температури плазмового струменя на зрізі сопла плазмотрона:

1 – плазмотрон; 2 – калориметр; 3, 4 – ротаметри для замірів витрат аргону і повітря; 5, 6 – балони з аргонем, повітрям; 7 – термопара хромель-копель; 8 – потенціометр; 9 – пристрій для вимірювання витрати води для охолодження ваговим методом

Як калориметр використовують мідну насадку до плазмотрона, яка охолоджується водою. В експериментах застосовували установку УПУ-3Д і плазмотрон ПН-14М, плазмотвірний газ – аргон. Температуру заміряли після 3...5 хв роботи установки. Електрична потужність, що споживалась, змінювалась у межах 26...36 кВт, витрата плазмотвірного газу – $(7,14...8,90) \cdot 10^{-4}$ кг/с. Витрати води і повітря вибирали таким чином, щоб температура на виході із калориметра не перебільшувала 700 °С.

Тоді рівняння теплового балансу для калориметра набуде вигляду:

$$Q_{\text{пл}} = Q_{\text{п}} + Q_{\text{в}}, \quad (6.15)$$

де $Q_{\text{пл}}$ – кількість теплоти, відданої плазмовим струменем повітрю і воді в одиницю часу, Дж/с; $Q_{\text{п}}$ – кількість теплоти, переданої плазмовим стру-

менем повітря в одиницю часу, Дж/с; Q_B – кількість теплоти, переданої плазмовим струменем воді в одиницю часу, Дж/с;

Вираз для визначення $Q_{пл}$, $Q_{п}$ і Q_B можна записати таким чином:

$$Q_{пл} = c_{пл} c_{г} (T_{пл} - T); \quad (6.16)$$

$$Q_{п} = c_{п} G_{п} (T - T_{п}); \quad (6.17)$$

$$Q_B = c_B c_B (T_B - T_{B0}), \quad (6.18)$$

де $c_{пл}$ – питома теплоємність плазми на зрізі сопла плазмотрона, Дж/(кг·К); $G_{г}$ – витрата плазмотвірного газу, кг/с; $c_{п}$, c_B – питомі теплоємності повітря і води, Дж/(кг·К); $G_{п}$, G_B – витрати повітря і води, кг/с; $T_{пл}$ – температура плазми на зрізі сопла плазмотрона, К; T – температура суміші газів на виході з калориметра, К; $T_{п}$ – температура повітря на вході в калориметр, К; T_{B0} – температура охолоджуючої води на вході і на виході, К.

Підставляючи вирази (6.16)–(6.18) у (6.15) і розв'язуючи його відносно $T_{пл}$, одержимо:

$$T_{пл} = \frac{c_{п} G_{п} (T - T_{п}) + c_{пл} G_{г} T + C_B G_B (T_B - T_{B0})}{c_{сп} G_{г}}. \quad (6.19)$$

Величини, зазначені в правій частині рівняння (6.19), з певною абсолютною похибкою задавалися в ході експерименту або запозичувалися з довідника.

Для підрахунку похибки вимірювання температури плазмового струменя на зрізі сопла плазмотрона $T_{пл}$ використовувався метод частинного диференціювання.

Повний диференціал виразу (6.19) в приростаннях має вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta T_{пл} = & \frac{G_{п} (T - T_{п})}{c_{пл} G_{г}} \Delta c_{п} + \frac{c_{п} (T - T_{п})}{c_{пл} G_{г}} \Delta G_{п} + \left(\frac{c_{п} G_{п}}{c_{пл} G_{г}} + 1 \right) \Delta T + \\ & + \frac{G_B (T_B - T_{B0})}{c_{пл} G_{г}} \Delta c_B + \frac{c_B (T_B - T_{B0})}{c_{пл} G_{г}} \Delta G_B + \frac{c_B G_B}{c_{пл} G_{г}} \Delta T_B, \end{aligned} \quad (6.20)$$

де $\Delta c_{п}$, Δc_B – абсолютні похибки питомих теплоємностей повітря і води відповідно, Дж/(кг·К); $\Delta G_{п}$, ΔG_B – абсолютні похибки витрат повітря і води відповідно, кг/с; $\Delta T_{пл}$, ΔT , ΔT_B – абсолютні похибки експериментального визначення температури плазми, температури, виміряної на виході із калориметра, та охолоджуючої води відповідно, К.

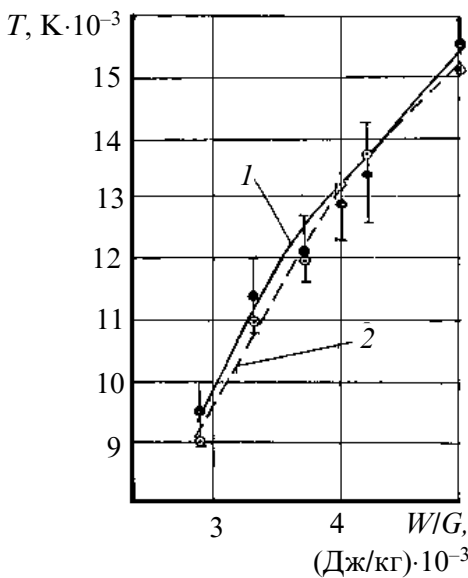


Рис. 6.8. Залежність температури плазмового струменя на зрізі сопла плазмотрона від густини споживаної електричної потужності, W/G :

1 – експериментальна крива; 2 – розрахункова

Підставляючи значення фізичних величин і абсолютних похибок у вираз (6.20), одержимо абсолютну похибку виміру температури плазми на зрізі сопла калориметричним методом.

Результати визначення $T_{\text{пл}}$ розрахунковим і експериментальним методами при різних значеннях відношення споживаної електричної потужності до масової витрати плазмотвірного газу (аргону), а також поле похибок для даного експерименту наведено на рис. 6.8.

На підставі наведених на рис. 6.8 даних можна зробити висновок, що розрахункова крива лежить у полі абсолютних похибок. Відносна похибка експерименту – 5...7 %.

Таким чином, можна судити про адекватність отриманої моделі з відносною похибкою не більше 7 %.

6.5.3. Комп'ютерна оптимізація параметрів режиму плазмового напilenня покриттів

Розрахунки оптимальних параметрів режиму плазмового напilenня покриттів за допомогою персонального комп'ютера (ПК) показали, що є можливість знизити потужність процесу напilenня шляхом вибору оптимальних дистанції, витрат газу та порошку. Навіть розрахункові значення мінімальної потужності можуть бути знижені при використанні згаданої узагальненої математичної моделі. Це пояснюється тим, що попередня модель має дуже багато наближень; узагальнена математична модель ураховує зміни теплоємності та тиску плазми, ступенів іонізації та дисоціації, коефіцієнт аеродинамічного опору.

Результати розрахунків режимів за узагальненою математичною моделлю за допомогою персонального комп'ютера (ПК) та дані для порівняльного аналізу зведені у табл. 6.3.

З цієї таблиці видно, що для оксидної кераміки Al_2O_3 , ZrO_2 та CrB_2 при близьких витратах порошку та газу є можливість знизити потужність процесу плазмового напilenня покриттів у середньому на 29 %. Для чистих металів Fe, Ni цей показник становить 27 %. Для сплаву X20H80 при досягненні рекомендованої потужності треба знизити витрату плазмотвірного газу (аргону).

Таблиця 6.3. Параметри режиму плазмового напilenня матеріалів

Параметри	Значення параметрів					
	розрахункові	довідкові	розрахункові	довідкові	розрахункові	довідкові
	Al ₂ O ₃		ZrO ₂		CrB ₂	
Потужність, кВт	14	34,0 14,0...19,0 23,1...27,0	18	25,2 21,0 19,2	13	21,7
Витрата газу, м ³ /с	0,0007	0,00067...0,00039 0,00045	0,0001	0,00012 0,00083	0,0004	–
Витрата порошку, кг/год	2,2	2,4	2,7	3...4	2,7	–
Дистанція напilenня, мм	210	120 110...130	130	90	160	–
Ni						X20H80
Потужність, кВт	12	15,5 18,9	12	17,5	12	10,6...12,8
Витрата газу, м ³ /с	0,0005	0,0005	0,0005	–	0,0004	0,00058...0,00067
Витрата порошку, кг/год	2,7	–	2,7	–	2,7	–
Дистанція напilenня, мм	230	–	210	–	200	100...120

Експериментальна перевірка результатів розрахунків щодо зниження електричної потужності при напиленні порошку ніхрому з використанням повітря як плазмотвірного газу підтвердила можливість зниження потужності на 7 %. При цьому значення коефіцієнта використання порошку за розрахунковим режимом складає 67,1 %. При нанесенні покриття на режимах, які рекомендуються паспортом установки "Київ-7", значення вказаного коефіцієнта – 56,8 %.

Таким чином, оптимізація процесу плазмового напилення за допомогою узагальненої математичної моделі дозволяє знизити потужність і зробити процес плазмового напилення покриттів більш економічним.

6.6. Вплив технологічних параметрів плазмового напилення на структуру і властивості покриттів

Якість покриттів залежить від великої кількості змінних факторів (за даними різних авторів, до 60): конструкції розпилювача; роду і витрати плазмотвірного газу; споживаної потужності; фізико-хімічних властивостей; грануляції напилюваного матеріалу; швидкості його подачі; відстані від розпилювача і виробу; температурного режиму в процесі формування покриття і т. ін. Тому залежно від напилюваного матеріалу, а також від матеріалу і форми виробу для кожного конкретного випадку режим напилювання вибирають (уточнюють) експериментально, користуючись загальним положенням теорії газотермічного напилювання.

Плазмові покриття, особливо напилені на повітрі, мають значну пористість. Причинами пористості напилених покриттів є неоднорідність потоку частинок (різна ступінь розігрівання), недостатня пластичність частинок у момент удару і т. ін. Густина покриттів коливається у межах 85...93 % від теоретичної і залежить головним чином від товщини напилюваного шару.

Залежно від енергії частинок у момент їх удару об поверхню виробу утворюються різні типи структури напиленого покриття. До першого типу належить зерниста структура, утворювана з підплавлених частинок, коли теплової і кінетичної енергії недостатньо для їх деформації. Таке покриття має низьку міцність і високу пористість. Структура другого – шарувата (луската). Вона утворюється з розплавлених частинок, які мають високу швидкість руху в момент удару, і забезпечує більшу якість покриттів (рис. 6.9).

Однією із найважливіших початкових характеристик процесу є міцність зчеплення покриття з поверхнею виробу. Існують різні способи регулювання міцності зчеплення:

термічні: підвищення ентальпії частинок; перегрівання частинок; екзотермічні реакції частинок; підвищення температури основи; підігрівання плазмою плями напилювання;

зміна теплофізичних властивостей і структури поверхні основи: піскоструминна обробка, хімічне травлення, легкоплавкий підшар;

фізико-хімічні: зниження енергії активації взаємодії; збільшення швидкості частинок; застосування підшарів з низькою енергією зв'язку у ґратках і тверді частинки порошку в легкоплавкій оболонці.

Зчеплення між напилюваними частинками та основою забезпечується: механічним зчепленням; слабкими ковалентними зв'язками; хімічними взаємодіями; спіканням.

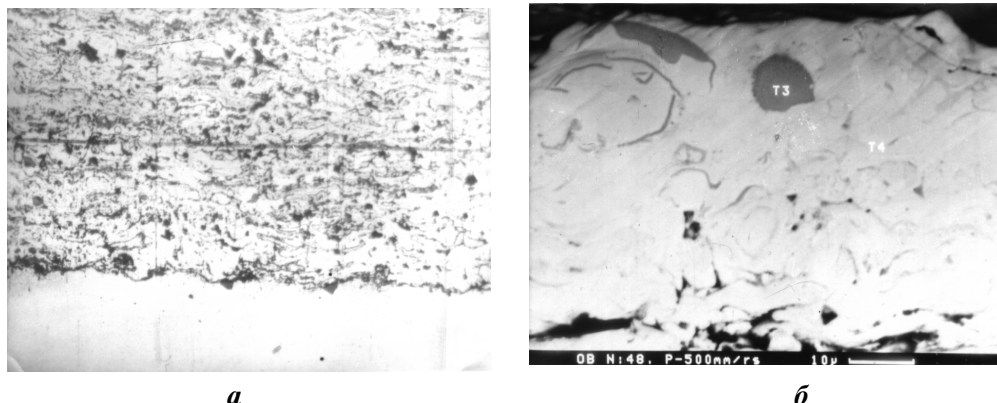


Рис. 6.9. Мікроструктура напилених плазмових покриттів:

a – без захисту; *б* – з загальним захистом (у динамічному вакуумі)

Покриття, в якому спостерігається до 15 % нез'єднання його з основою, оцінюється як покриття доброї якості. Для отримання щільних покриттів з металевим з'єднанням з основою необхідно нагріти підкладку мінімум до 700 °С (рис. 6.10). Якщо $T_{\text{п}} > 800$ °С, то мікротвердість покриття знижується.

На міцність зчеплення покриття з основою суттєво впливають дистанція напилювання, температура і швидкість напилюваних частинок, а також відсоток обплавлених частинок (рис. 6.11–6.13).

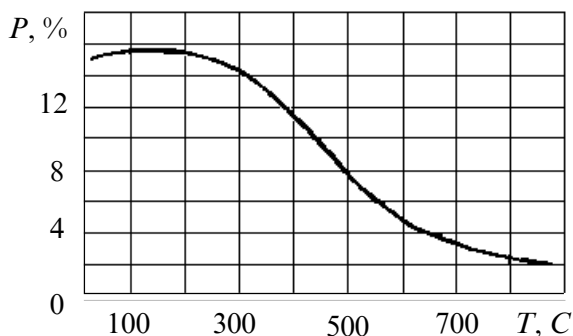


Рис. 6.10. Залежність пористості від температури основи

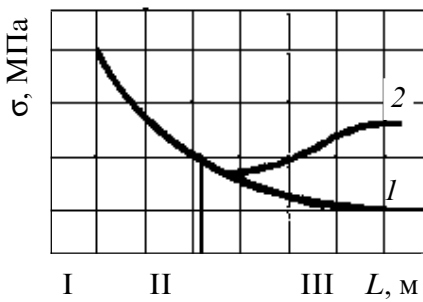


Рис. 6.11. Схема залежності міцності зчеплення з основою σ від дистанції напилювання L :

1 – звичайні матеріали, 2 – термореагуючі порошки; I – ядро плазми; II – підігрівання основи плазмою (50...150 мм); III – зона охолодження частинок для 1, зона екзотермічної реакції для 2

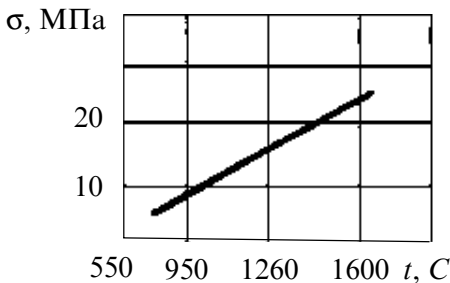


Рис. 6.12. Залежність міцності зчеплення покриття з основою (клейова методика) від середньомасової температури напилюваних частинок

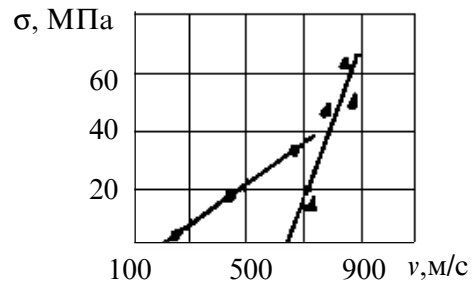


Рис. 6.13. Вплив швидкості частинок на міцність зчеплення Ni-покриття з основою зі сталі 45 при напилюванні сферичних обплавлених частинок:

• – 75 %; ▲ – 50...70 %

Попередня підготовка поверхні напилювання помітно впливає на міцність зчеплення.

6.7. Галузі застосування і перспективи розвитку плазмового напилення. Переваги й недоліки методу

Плазмове напилювання призначено для нанесення покриттів різного призначення розпиленням порошкових і дровових матеріалів. Товщина покриття становить від 0,15 до 2,00 мм із середньою рівнотовщинністю $\pm 20\%$, однак можна отримати покриття і з більшою товщиною. Плазмовим напилюванням створюють покриття навіть із самих тугоплавких матеріалів. Бажана велика різниця у температурах плавлення і кипіння розпилюваного матеріалу (понад 473 К). Плазмове напилення здійснюють багатьма способами. Це і визначає універсальність методу та широке його застосування.

Галузі застосування. Плазмові покриття широко застосовують для зміцнення, захисту, відновлення зношених деталей та усунення деяких дефектів, а також для виготовлення деталей у різноманітних галузях техніки: чорній і кольоровій металургії, машинобудуванні і суднобуду-

ванні, авіабудуванні і ракетно-космічній техніці, енергетиці, електротехніці, електроніці та радіотехніці, приладобудуванні, будівельній, вугле- і нафтодобувній промисловості, медичній техніці тощо.

Переваги: висока продуктивність процесу (від 2 до 8 кг/год для плазмотронів потужністю 20...60 кВт і до 50...80 кг/год для плазмотронів потужністю 150...200 кВт); широкий вибір видів розпилюваного матеріалу (дріт, порошок з різною температурою плавлення); велика кількість параметрів, які забезпечують гнучке регулювання процесу напилення; регулювання в широких межах якості напилюваних покриттів, зокрема отримання особливо якісних покриттів напилюванням із загальним захистом; високі значення коефіцієнтів використання матеріалу для напилювання дротом (0,25...0,70) і порошком (0,3...0,8); можливість комплексної механізації і автоматизації процесу; доступність методу, достатня економічність і невисока вартість обладнання.

Недоліки: невисокі значення коефіцієнта використання енергії (2...18 % за дровового напилення і 1...5 % – порошкового); наявність пористості та інших видів несущільностей (2...15 %); невисока адгезійна і когезійна міцність покриття (максимальне значення 80...140 МПа); високий рівень шуму в разі відкритого ведення процесу (60...120 дБ). У міру вдосконалення плазмового напилювання кількість недоліків і їх рівень знижуються.

Перспективним є напилювання з надзвуковим витоком плазмового струменя, що дає можливість формувати покриття із частинок у в'язко-пластичному стані, без розплавлення; упровадження осьової подачі розпилюваного матеріалу в дугових плазмових розпилювачах.

Перспективне також напилення з використанням двох дуг або трифазних плазмотронів. У цьому випадку утворюється плазма без забруднень, спрощується осьова подача розпилюваного матеріалу.

7. ОБЛАДНАННЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ДЕТОНАЦІЙНОГО НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ

7.1. Установки для детонаційного напилення

Детонаційна установка (рис. 7.1) являє собою водоохолоджуваний ствол довжиною 1,0...1,8 м з внутрішнім діаметром від 10 до 40 мм. У ствол подається суміш кисню і ацетилену разом з порцією порошку.

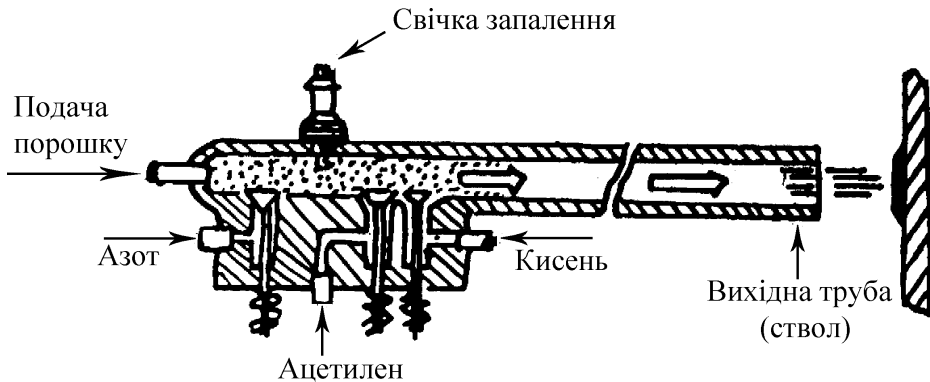


Рис. 7.1. Схема детонаційної установки

Вибухова газова суміш загоряється за допомогою електричного імпульсу, детонаційна хвиля переміщується вздовж ствола, прискорює і нагріває порошок. Частинки порошку, які прискорюються разом з продуктами детонації, набувають швидкості 500...1000 м/с і більше; нагріваються до потрібної температури й ударяються об поверхню деталі, утворюючи пляму діаметром декілька сантиметрів і товщиною декілька мікронів. Ствол очищується азотом і процес повторюється. Послідовність операцій схематично зображено на рис. 7.2. Загальна тривалість одного циклу близько 0,25...0,50 с. Частота повторення в сучасних установках досягає 4...8 циклів/с. Із переміщенням деталі відносно ствола здійснюється накладання плям з утворенням безперервного покриття товщиною 1...2 мм і більше.

Для забезпечення роботи детонаційної установки в автоматичному режимі необхідно, щоб до комплекту установки входили: системи газопостачання і газорезервування, газорегулювання і газорозподілення; пристрій для запалювання робочої суміші та подачі напилюваного матеріалу; ствол (детонаційна камера згоряння) і пристрій автоматики, який регулює послідовність і тривалість операцій. Детонаційна установка розміщується у боксі, оскільки шум, який виникає під час її роботи, перевищує допустимий рівень. Пульт детонаційного керування розміщено біля вікна камери напилення. Він виконує функції газорегулювання і керування детонаційною установкою. Маніпулятор у камері служить для переміщення деталі відносно ствола установки.

Технічні характеристики установок наведено у табл. 7.1.



Рис. 7.2. Послідовність операцій в разі детонаційного напилення

Таблиця 7.1. Технічні характеристики установок для детонаційного нанесення покриттів

Назва	Тип	Продуктивність	Гази	
			Вид	Витрата, м ³ /с
Установка для детонаційного нанесення покриттів	УДН-2М	2...8	Кисень	2,00
			Ацетилен	1,40
			Повітря	3,00
Детонаційно-газова установка	"Дніпро"	—	Кисень	1,80...5,40
			Ацетилен	1,80...5,40
			Пропан-бутан	1,20...3,60
Детонаційно-газова установка	ДН5М	0,5...6,0	Кисень	0,50...4,00
			Ацетилен	5,00...3,00
			Азот	0,12...0,72
Автоматичний детонаційний комплекс	АДК	1...9	Кисень	1,50
			Ацетилен	1,50
			Азот	4,00
"Зевс" (дослідно-промисловий зразок)	—	0,72 за Al ₂ O ₃	Кисень	5,00
			Ацетилен	2,00
			Пропан-бутан	1,00
			Азот	0,10
Детонаційна установка	АУДН-2М	2,5...4,0	Кисень	1,00...2,50
			Ацетилен	1,00...2,50
			Азот	2,50...3,50

7.2. Технологічні особливості способів детонаційного напилення

У камеру згоряння подається задана кількість робочої суміші газів, наприклад $C_2H_2-O_2-N_2$. Азот (аргон) додається як технологічна домішка, що очищує канали робочих газів від вибуху, чистить канал ствола від продуктів детонації. За допомогою звичайної (автомобільної) свічки суміш запалюють. Теплові хвилі, що виникають при цьому, зароджують ударні, а потім і детонаційні хвилі. У каналі ствола детонаційна хвиля розпадається з утворенням продуктів згоряння газової суміші. Одночасно із заповненням ствола вибуховою сумішшю подають напилуваний порошок. На виході зі ствола утворюється дульне полум'я і потік напилуваних частинок.

Детонаційне напилування – циклічний процес. Виділяють три складові тривалості циклу $\tau_{\text{ц}}$: час, потрібний для заповнення камери і ствола газовою сумішшю і порошком, τ_3 ; час, який витрачається на утворення вибуху і викидання продуктів детонації і порошку, $\tau_{\text{в}}$; час продування камери і ствола $\tau_{\text{п}}$,

$$\tau_{\text{ц}} = \tau_3 + \tau_{\text{в}} + \tau_{\text{п}}.$$

Термін циклу становить приблизно 0,2...0,5 с. Зазвичай намагаються досягти мінімального значення $\tau_{\text{ц}}$. Протягом одного циклу на поверхню напилення переноситься 30...40 мг розпилюваного матеріалу.

На практиці широко застосовують різновиди методу детонаційного напилення. Класифікацію здійснюють за типом детонаційної суміші, конструктивними особливостями газового температурного тракту і кількістю детонаційних камер-стволів.

Як детонаційні суміші використовують детонувальні гази C_2H_2 , CH_4 , C_3H_8 , CO , H_2 та інші, а також продукти піролізу бензину, гасу тощо.

Конструктивні особливості газового температурного тракту полягають у попередньому форкамерному заповненні та запаленні у стволі.

За кількістю детонаційних камер-стволів. Установки бувають одно- і багатоствольні. Останні забезпечують підвищену продуктивність праці.

7.3. Параметри детонаційно-газового напилення та їх вплив на ефективність процесу

Конструктивні параметри розпилювача. Найбільший вплив на ефективність процесу справляє діаметр ствола ($d_c = 16...50$ мм). З його зменшенням утруднюється детонаційний вибух, збільшуються теплові втрати. Часто застосовують пушки з $d_c = 16$ мм. Довжину ствола l_c вибирають у межах 1000...1800 мм. Максимальне значення l_c (інколи до 2000 мм) вибирають з умов отримання найбільш високих швидкостей напилуваних частинок. Зі збільшенням кількості циклів збільшується продук-

тивність процесу і знижується прояв гравітаційних сил з уведенням порошку в детонаційну суміш. Для запобігання впливу гравітації, якщо $d_c = 25$ мм, потрібна швидкострільність більша ніж 14 циклів за 1 с.

Параметри режиму роботи детонаційного розпилювача. Найбільш важливі параметри – рід і витрати газів, які складають детонаційну суміш, співвідношення між горючим газом і киснем. Зазвичай витрати ацетилену і кисню становлять $0,2...6,0$ м³/год залежно від застосовуваних типу установки і тиску газів ($0,05...0,15$ МПа). Якщо використовують суміш $C_2H_2 - O_2$, додають 15 % (об'ємних) азоту. Без азоту підсилюється процес сажоутворення. У разі використання ацетилену за оптимальне значення β (відношення O_2 до C_2H_2 у детонуючій суміші) беруть $1,21...1,25$.

Параметри розпилюваного матеріалу й умови його введення. Найбільше на ефективність процесу впливають діаметр порошкових частинок і їх густина. Застосовують частинки із середнім діаметром $10...50$ мкм. Продуктивність процесу становить $0,5...12$ кг/год. Порошок подається на $200...400$ мм від зрізу детонаційної хвилі.

Параметри, які характеризують зовнішні умови детонаційного напилення: кут зустрічі $45...90^\circ$; дистанція $50...200$ мм; зміщення деталей між двома циклами (крок) має не перевищувати $0,5 d_n$.

Параметри детонаційної хвилі і продуктів її розпаду, потоку частинок. Найбільш значущі параметри – температура, ентальпія і швидкість газового потоку всередині каналу і на виході. Ці параметри залежать здебільшого від складу і витрати робочої газової суміші. Температуру детонаційної хвилі оцінюють значеннями $4000...5700$ К. Продукти розпаду – газова суміш, яка переміщується за детонаційною хвилею і має менші показники: $T_{г.с} = 3000...4000$; К, $v_{г.с} = 850...1400$ м/с. Швидкість і температура полум'я швидко знижуються на відстані $40...70$ мм від зрізу ствола.

Експериментами доведено, що в разі детонаційно-газового напилення температура частинок поблизу поверхні напилення може досягати 1873 К і більше, а їх швидкість становить $800...1300$ м/с.

Густина потоку частинок по плямі напилення підпорядковується нормальному закону розподілу, як у всіх газотермічних методах. Інтегральна густина частинок по плямі напилення становить $10^3...10^5$ част./($см^2 \cdot с$). Параметри потоку частинок визначають коефіцієнт використання порошку. Для цього методу він становить $0,3...0,6$.

7.4. Галузі застосування, переваги, недоліки та перспективи розвитку детонаційного напилення покриттів

Детонаційний метод напилення застосовують для нанесення покриттів різноманітного призначення з оптимальною товщиною $0,1...0,5$ мм.

Розміри і форма виробів майже не обмежені і визначаються технічними можливостями пристроїв для їх переміщення в процесі нанесення покриття, а також розмірами звукоізовованого боксу. Наприклад, напиленню піддають вироби довжиною 10 м і діаметром 2...3 м, масою до 4 т; внутрішні поверхні циліндричних виробів діаметром більше 10 мм, відкритих з обох боків (довжина не перевищує 1,5 діаметра), а також дрібні вироби (хірургічний інструмент, свердла, мітчики та ін.). Твердість матеріалу виробу не повинна перевищувати 60 HRC.

До переваг методу слід віднести: високу міцність зчеплення ($\sigma_a \geq 100$ МПа, $P \leq 1$ %) і низьку пористість; широку номенклатуру розпилюваних матеріалів; досить високу продуктивність (до 12 кг/год); невисоку чутливість до стану поверхні виробу.

Недоліки: труднощі напилення покриттів з матеріалів з невисокою питомою масою наприклад, TiC, високий рівень шуму (140 дБ і більше); необхідність застосування герметичних боксів і детонаційного керування процесом; досить висока вартість обладнання.

Перспективи широкого застосування пов'язані зі зниженням шуму під час роботи установки.

8. ГАЗОДИНАМІЧНЕ НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ

Формування покриття газодинамічним методом здійснюється в результаті закріплення твердих металевих частинок, які мають велику кінетичну енергію, на напилюваній поверхні при зіткненні з нею. Відсутність високих температур, у порівнянні з газотермічними методами, дала підставу назвати цей метод холодним газодинамічним напиленням (ХГН). Термін "холодне" введений для того, щоб підкреслити, що температура частинок істотно менша їхньої температури плавлення, а термін "газодинамічне" вказує на першорядну роль високої швидкості частинок під час формування покриття.

Обладнання, яке розроблено Обнінським центром порошкового напилення (Росія), забезпечує створення надзвукового газового струменя та введення у цей струмінь частинок порошку і їх прискорення до швидкості, необхідної для розм'якшення і утворення металевих зв'язків. Основою апарату для напилення металевих порошків стали надзвукове сопло і малогабаритний електричний нагрівник стиснутого повітря, здатний довести температуру потоку до 500...600 °С. При нагріванні тиск повітря в камері відповідно до закону Шарля підвищується, отже підвищується і швидкість витоку із сопла.

Використання повітря як робочого газу дозволило одночасно вирішити проблему введення порошку в газовий струмінь. Коли газ проходить по каналу змінного перерізу, то у вузькому місці його швидкість збільшується, а статичний тиск падає і може навіть бути нижчим атмосферного. Канал, по якому порошок подається із живильника, розмістили саме у такому місці, тому він переміщується в сопло за рахунок підсмоктування повітрям (рис. 8.1).

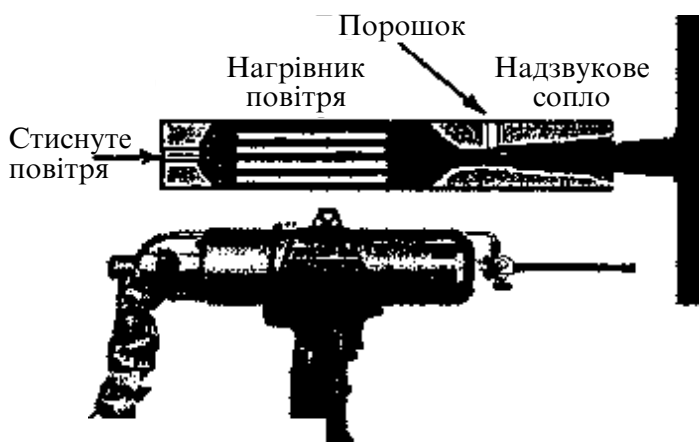


Рис. 8.1. Схема і загальний вигляд апарату для напилення металевих покриттів

До складу установки ХГН, крім апарату (напилювача), який закріплюється у маніпуляторі або оператор тримає в руках, входять порошковий живильник, блок контролю і управління роботою напилювача і живильника. Все це монтується на стояку.

За допомогою надзвукового сопла (сопла Лавалю), яке дозволяє отримати швидкість струменя з числом Маха до $M = 2...4$, забезпечується достатня міцність зчеплення покриття з основою. Як робочий газ використовується суміш повітря з гелієм при загальному тиску $P_0 = 2,0$ МПа. Змінюючи склад суміші, можна змінювати швидкість частинок від 200 до 1200 м/с.

Струмінь високошвидкісних частинок за рахунок ерозійної дії очищує поверхню основи від оксидів, мастила, іржі, абсорбованих речовин та інших забруднень. При цьому поверхня активізується, оголюються ювенільні ділянки, формується розвинений мікрорельєф поверхні основи.

При швидкості частинок вище критичної формуються зони контакту покриття з основою, які відповідають за міцність зчеплення. Співудар металевих частинок з поверхнею основи супроводжується пластичною деформацією та утворенням у контактній плямі металевих зв'язків без плавлення або мікрозварювання на окремих ділянках плавлення.

Наступні шари покриття формуються, коли напилювані частинки контактують не з основою, а з раніше напиленими частинками.

Послідовні удари частинок по частинках, що закріпилися на поверхні, додатково деформують їх, ущільнюючи покриття, зменшуючи пористість і підвищуючи міцність зчеплення з поверхнею.

Для отримання високої швидкості частинок на підльоті до основи необхідно не тільки обрати відповідну геометрію сопла, але й знизити несприятливу гальмуючу дію стиснутого шару газу безпосередньо перед основою.

Досвід використання газодинамічного методу нанесення покриттів показав, що, застосовуючи надзвуковий струмінь газу з температурою не більше 300 К, можна отримати покриття з більшості металів.

Процес взаємодії твердої частинки з основою при газодинамічному напиленні істотно залежить від розміру частинки. Для реалізації цього методу доцільно використовувати порошки з грануляцією $d_{\text{ч}} \leq 60$ мкм.

Газодинамічне нанесення покриттів дозволяє отримувати покриття з металів і композитного матеріалу з металічною матрицею та включеннями кераміки в діапазоні від 2 до 25 % за об'ємом з міцністю зчеплення покриття з основою на рівні 40...80 МПа та пористістю 3...7 %.

Технологічні параметри процесу такі: витрата робочого газу (повітря або суміші повітря з гелієм чи іншими газами) $G_{\text{г}}$, м³/год; тиск робочого газу у фотокамері P , МПа; витрата порошку $G_{\text{п}}$, кг/год; грануляція порошку $d_{\text{ч}}$, мкм; кут напилення, α , град.; дистанція напилення

L_d , мм; швидкість відносного переміщення сопла розпилювача та виробу $V_{\text{пер}}$, мм/хв (мм/об.).

Ці параметри, разом з геометричними параметрами надзвукового сопла, визначають швидкість газового струменя та швидкість частинок порошку у двофазному потоці.

Продуктивність методу ХГН досягає 3...15 кг/год, товщина покриття – 250 мкм за один прохід.

Застосування газодинамічного напилення. Переваги, недоліки та перспективи розвитку. Метод газодинамічного напилення покриттів може застосовуватися у різноманітних галузях промисловості. Особливо ефективний він при ремонтних роботах, коли необхідно відновити окремі ділянки виробів, наприклад заповнити тріщину або раковину. Завдяки невисоким температурам процесу легко відновлювати тонкостінні вироби.

Метод може бути корисним у багатьох випадках. Ось деякі з них: відновлення зношених або пошкоджених ділянок поверхні, усунення течії у трубопроводах, нанесення електропровідних покриттів, антикорозійний захист, відновлення підшипників ковзання.

До переваг ХГН слід віднести те, що використання робочої суміші повітря з гелієм підвищує доступність та безпеку даної технології.

Частинки порошку в процесі їх прискорення не нагріваються вище 200...300 °С, перебувають у твердому стані та практично не окиснюються при нанесенні покриття.

Ця технологія не викликає високотемпературного нагрівання основи, що забезпечує низький рівень залишкових напружень у покриттях, їх високу адгезію та можливість нарощувати досить великі товщини, причому матеріал основи, як і матеріал частинок, практично не окиснюється.

Під час дії високошвидкісного потоку частинок відбувається очищення поверхні від забруднень, а також її ефективна активація, що сприяє підвищенню міцності зчеплення покриття з основою.

До недоліків методу слід віднести низький КВМ, обмеження щодо матеріалів покриттів (тільки металеві або метал з додавання тугоплавких сполук), їх низькі механічні властивості.

Перспективи розвитку цієї технології пов'язані з підвищенням швидкості частинок порошку, що забезпечить достатні механічні властивості покриттів, підвищить КВМ та розширить номенклатуру матеріалів для ХГН.

9. ОБЛАДНАННЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ВАКУУМНОГО КОНДЕНСАЦІЙНОГО НАПИЛЕННЯ (ОСАДЖЕННЯ) ПОКРИТТІВ

9.1. Технологічні особливості вакуумних конденсаційних методів нанесення покриттів

Відомо, що покриття у процесі вакуумного конденсаційного напилення формуються з потоку частинок, які перебувають в атомарному, молекулярному або іонізованому станах. Потік частинок отримують розпиленням матеріалу шляхом дії на нього різними енергетичними джерелами. Розділяють методи термічного випаровування, вибухового випаровування–розпилення та іонного розпилення твердого матеріалу. Процес проводять у жорстких герметичних камерах за тиску $13,3...133,0 \cdot 10^{-3}$ Па. Завдяки цьому забезпечується потрібна довжина вільного пробігу частинок і захист процесу від взаємодії з атмосферними газами.

Схематично класифікацію вакуумного конденсаційного напилення (ВКН) покриттів показано на рис. 9.1.

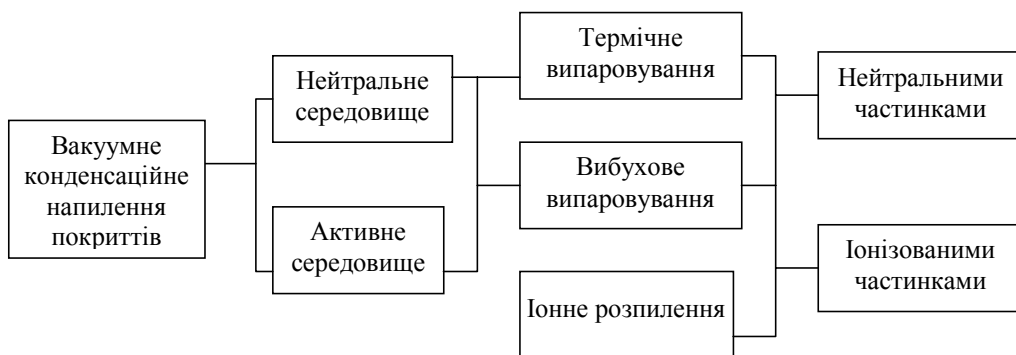


Рис. 9.1. Схема класифікації вакуумного конденсаційного напилення

Вибір методу напилення і його різновидів (способів) визначається вимогами, які ставляться до покриттів з урахуванням економічної ефективності, продуктивності, простоти керування, автоматизації і т. ін.

Найбільш перспективний спосіб вакуумного конденсаційного нанесення покриттів є напилення з іонізацією потоку напилюваних частинок, які стимулюються плазмою. Часто їх називають іонно-плазмовими. До виробів, які напилюються ВК-методом, ставляться такі вимоги: розміри виробу повинні відповідати технічному рівню установки; матеріал виробу повинен мати невисокий тиск насичених парів за температури процесу; можливість нагрівання поверхні напилення для підвищення адгезійної міцності.

Вакуумне конденсаційне напилення (ВКН) широко застосовують у техніці. Вакуумним реакційним напиленням створюють покриття на виробках різного призначення: парах тертя, пресовому, різальному інструменті тощо.

До переваг ВКН відносять високі фізико-механічні властивості покриттів, можливість їх отримання із синтезованих сполук (карбідів, нітридів, оксидів та ін.); нанесення тонких і рівномірних покриттів; використання для напилення широкого класу неорганічних матеріалів; ВКН не забруднює навколишнє середовище і не порушує екологію. Цим воно вигідно відрізняється від хімічних і електролітичних методів нанесення тонких покриттів (плівок).

Недоліки ВКН: невисока швидкість процесу (продуктивність) – близько 1 мкм/хв, підвищена складність обладнання, низькі показники енергетичних коефіцієнтів розпилення і напилення (близько 7 %).

9.2. Обладнання для вакуумного конденсаційного напилення покриттів

Принципові структурно-технологічні схеми установок для вакуумного конденсаційного напилення покриттів, не зважаючи на їх численність, мають такі основні системи, пристрої і прилади:

вакуумну систему, яка включає робочу камеру, засоби відкачування та ін.;

випаровувальні або розпилювальні пристрої – генератори потоку напилюваних частинок;

систему електроживлення;

системи живлення робочим газом, водяного охолодження і підігрівання;

транспортувальні пристрої та оснастку;

інші допоміжні пристрої та оснастку.

Основою класифікації є такі ознаки:

1. За режимом роботи установки бувають періодичної, напівбезперервної і безперервної дії.

2. За конструктивною компоновкою установки виготовляють з вертикальним розміщенням робочої камери (ковпакові) і горизонтальним.

3. За структурою будови установки поділяють на одно- і багатопозиційні.

4. За характером засобів, що відкачують, – масляні та інші; відповідно низько- і високовакуумні.

5. За типом розпилювальних пристроїв установки бувають термічного випаровування-розпилення; іонного розпилення; змішаного типу розпилення.

За призначенням установки поділяють на лабораторні і промислові для дрібносерійного та багатосерійного виробництва.

Сучасні установки для ВКН – це складні комплекси. Тому одна з основних вимог полягає в їх надійності і високих техніко-економічних показниках. Установки мають бути зручними в експлуатації, легко розбиратися для ведення ремонтних робіт і прибирання. Важливе значення має швидкість відкачування робочої камери за мінімального потоку парів масла із системи, що відкачується. Для виготовлення основних елементів установок доцільно використовувати корозійностійкі сталі та інші матеріали. Певні елементи установок потрібно оброблювати з високим ступенем точності.

Установки випускають як в однокорпусному виконанні, так і такі, що складаються з декількох блоків, які пов'язані між собою комунікаційними лініями. Виготовляють установки, в яких виділені в окремі блоки робоча камера з розпилювачем та іншими вузлами, системи відкачування, силового електроживлення, керування тощо.

Випускають установки (промислові) періодичної дії для застосування у разовому і дрібносерійному виробництві.

Установки ВКН з термічним випаровуванням. Установку з резисторним нагріванням УВН-2М призначено для відпрацювання технології розрізненого напилення та серійного виробництва плівкових елементів і електросхем. В установці застосовується камера ковпакового типу (діаметром 500×640 мм) об'ємом $0,12 \text{ м}^3$, яка розміщена на базовій плиті. Максимальна температура використовуваного матеріалу 1500°C . Потужність джерела живлення резисторних нагрівників становить близько 20 кВт .

Установки електронно-променевого напилення покриттів – досить складні й енергоємні агрегати, розраховані на безперервну роботу протягом 10...15 год і більше. У нашій країні розроблено ряд промислових і експериментальних установок з електронно-променевим випаровуванням. Із них найбільш поширені установки УЭ-137 (рис. 9.2.) і УЭ-135, розроблені ІЕЗ ім. Патона для напилення захисних покриттів на лопатки ГТД.

Багатотигельний випарник УЭ-137 (див. рис. 9.2) складається з двох циліндричних тиглів 12 для випаровування металевих сплавів і трьох прямокутних тиглів 11 для випаровування хімічних сполук (карбідів, нітридів, оксидів). У міру випаровування передбачена узгоджена подача стержнів спеціальним механізмом 13. Рівень випаровуваного металу контролюється телевізійним слідкувальним пристроєм (на схемі не показано). Багатотигельний випарник з лінійним розміщенням джерел дозволяє напилювати композиційні жаростійкі, теплозахисні та інші покриття.

Установка має три камери: робочу 1, допоміжну б і камеру для електронних гармат 2. До допоміжної (шлюзової) камери закріплюється

привід 7 для подачі, переміщення і обертання виробів 5 через шток 8. Використано стандартизовані електронні гармати для випаровування 3 і нагрівання виробів 4. Відкачування з камер здійснюють диференційно за допомогою вакуумних насосів 15. Установа обладнана вакуумним затвором 9, засувкою 10 та екраном 14. У ній передбачено також систему безконтактного контролю температури виробів, на які напилюють покриття.

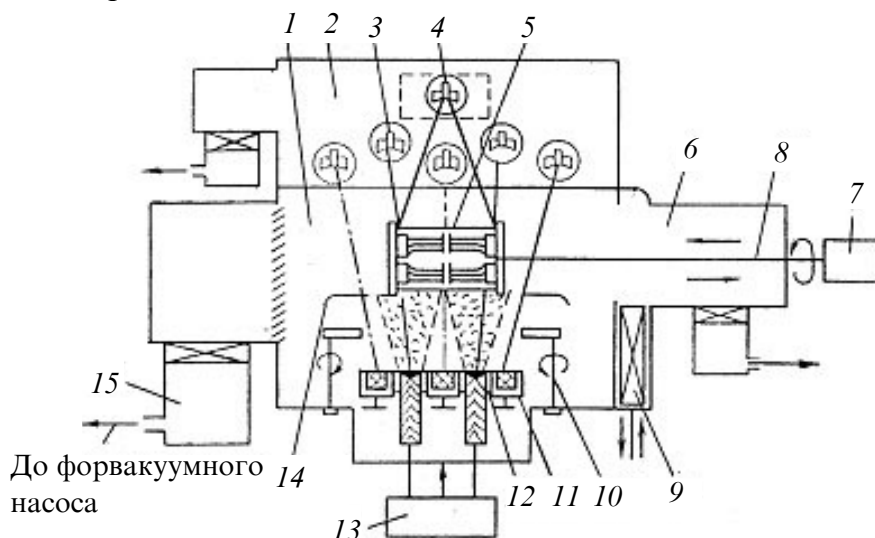


Рис. 9.2. Схема установки УЭ-137 для вакуумного конденсаційного напилення електронно-променевим випаровуванням

Більш досконала установка УЭ-135. Попереднє електронне нагрівання виробів здійснюється у допоміжних камерах, розміщених з обох боків від робочої камери. Передбачено автоматичну систему контролю і керування технологічним процесом випаровування на базі міні-ЕОМ.

Для напилення електронно-променевим випаровуванням великих тіл обертання діаметром до 2,5 м і висотою 2 м створено установки УТН-1, УТН-2. Застосовуються установки з іонізацією пари.

Для виробів електронної техніки застосовують установки УВН-83-1; "Лада-5" та ін.

Набули значного поширення установки високошвидкісного розпилення дугою низького тиску типу "Булат" – розробки національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут" (рис. 9.3).

Базовим елементом установки є камера 1 з водяним змішувачем, у який поміщають виріб 2. Відкачувальні насоси 5 забезпечують у камері вакуум до $10^{-2} \dots 10^{-3}$ Па. Для виморожування парів мастила передбачено азотний схоплювач 6. Дуговий розряд збуджується між водоохолоджувальним анодом 8 і розпилюваним матеріалом –

катодом 9. Для початкового збудження дуги існує допоміжний електрод 11. Електродуговий прискорювач плазми 10 працює від спеціалізованого джерела живлення постійної напруги. Установку обладнано мас-спектрометром 3, пристроєм для натікання газу 4, блоком керування натіканням газу (реакційне напылення) і високовольтним джерелом живлення 7. Основне призначення таких установок – напылення зносостійких покриттів (здебільшого TiN) на різальний інструмент.

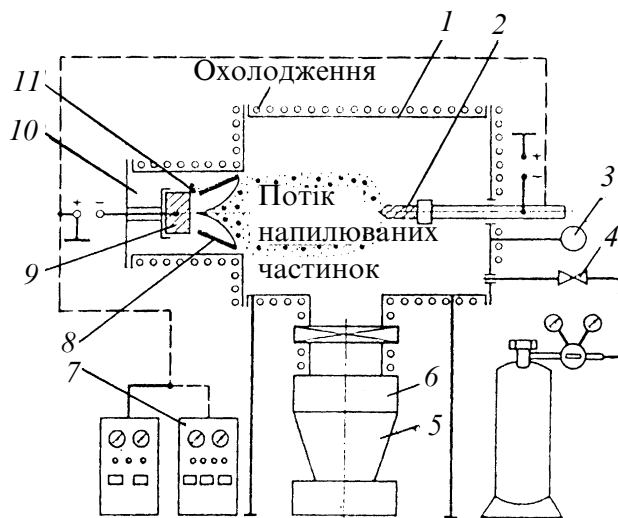


Рис. 9.3. Схема установки типа "Булат"

9.3. Матеріали для вакуумного конденсаційного напылення покриттів

Для вакуумного конденсаційного напылення покриттів використовують широкий спектр різних матеріалів, у тому числі й композиційних. Поряд із загальнопромисловими матеріалами використовують спеціальні матеріали, які виготовляють для напылення покриттів із заданими властивостями. Наприклад, сплави Ni–Cr; Co–Cr; Ni–Co–Cr; Ni–Cr–Al–Y; Co–Cr–Al–Y та ін.

Для розпилення застосовують матеріали у вигляді порошку, дроту, стрижня, таблеток, дисків та інших форм. Загальними вимогами до матеріалів є строга відповідність хімічному складу за основними легувальними елементами; високий ступінь чистоти за домішками та вкрапленнями; мінімальна загазованість.

Для нанесення теплозахисних покриттів ВКН на лопатки газових турбін застосовують таблетки із $\text{ZrO}_2(7\%\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Підготовка поверхні в разі ВКН має забезпечувати вимогу, що шорсткість має бути одного розміру з товщиною покриття.

10. ПРОЦЕСИ ДОДАТКОВОЇ ОБРОБКИ ПОКРИТТІВ

Розділяють такі види обробки напилених покриттів: зміцнювальна обробка; обробка для зняття напружень; механічна обробка.

10.1. Зміцнювальна обробка напилених покриттів. Зняття залишкових напружень

Такі види обробки застосовують для збільшення міцності покриттів, зниження кількості несучільностей (наприклад, пористості), вирівнювання мікро- і макроструктури. На практиці відомі декілька способів високотемпературного зміцнення напилених покриттів: спікання, оплавлення, просочування, пластичне деформування.

Спікання проводять загальним нагріванням виробу. Набуло поширення спікання у твердій фазі за температури $(0,8...0,9)T_{\text{пл}}$ за наявності рідкої фази. Часто для активації твердофазного спікання використовують попередній наклеп (деформування) напиленого покриття. Наприклад, для зміцнення деяких вакуумних конденсаційних покриттів перед спіканням (відпалом) наклепують поверхні металевими кульками. Твердотільне спікання застосовують переважно для зміцнення композиційних покриттів. У цьому випадку під час нагрівання розплавляється один з компонентів або відбувається контактне плавлення під час взаємодії компонентів покриття. Рідка фаза, утворена при цьому, проникає у несучільності покриття, сприяє його зміцненню.

Оплавлення – поширений спосіб зміцнення покриттів. Процес ведуть з місцевим або загальним нагріванням напиленого виробу до температури плавлення матеріалу покриття. Для збереження тонкої структури процес оплавлення необхідно вести так, щоб виключити зливання розплавлених частинок між собою. На практиці це викликає значні труднощі. Завдання полегшується, якщо матеріал покриття має велику різницю температур ліквідусу і солідусу, зберігає значну частину первинної структури напиленого матеріалу. Найлегше процес оплавлення реалізується в покриттях із самофлюсівного сплаву. Під флюсуванням розуміють самочинне вилучення оксидів з поверхні частинок покриття під час їх оплавлення. Для цього треба, щоб оксиди мали невисоку температуру плавлення, малу густину і добру рідкоплинність. Такі оксидні системи легко відшлаковуються в процесі оплавлення і впливають на поверхню покриття. Самофлюсівний матеріал має у своєму складі елементи, які легко окиснюються. Оксиди цих елементів утворюють між собою легкоплавкі шлакові системи. Типовим представником самофлюсівних матеріалів, які призначені для напилювання покриттів, є сплави на основі Fe, Ni, Co з домішками Si і B.

Найбільш поширені сплави системи Ni–Cr–B–Si. Оксиди

$B_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ утворюють між собою досить легкоплавкий шлак, який легко вилучається під час оплавлення покриття.

Просочування – найпоширеніший спосіб зміцнення газотермічних покриттів. Застосовують просочування органічними і неорганічними матеріалами. Для цього на поверхню наносять різними способами матеріал для просочування. Розплавляючись під дією капілярних сил, матеріал проникає у несущільності покриття. Правильно вибраний склад цього матеріалу і режим процесу забезпечують заповнення більшості відкритих несущільностей. Так поведуть себе смоли, мідь, більшість припоїв під час просочування покриттів з карбідів вольфраму тощо.

Просочування керамічних плазмових покриттів потрібне для зниження відкритої пористості. Це значно підвищує їх здатність захищати метал від газової корозії.

Для просочування покриттів, які працюють за низьких температур, застосовують віск або фенольні смоли; для помірних температур (100...390 °С) – епоксидні або фенольні смоли; покриття, просочені силіконовими смолами, стійкі у парі солоної води за температури до 480 °С.

Із відомих хімічних способів ущільнення в комбінації з термічною обробкою найбільш ефективно просочування покриттів із Al_2O_3 у розчині $Al(NO_3)_3$ з наступним відпалом за температури 825 °С. Для зменшення пористості з 5...15 до 2...3 % обробку повторюють до 25 разів.

Для просочування застосовують припої – сплави систем Ag–Cu, Cu–Zn, Ni–Mn, Ni–Mn–Cr і мідь М1. Припій у покриття вводять у процесі напилювання після попереднього ретельного перемішування напилюваного порошку з порошком припою.

При просочуванні покриттів з карбідів вольфраму міддю кількість несущільностей різко зменшується, міцність покриттів на розрив збільшується з 15...30 до 50...70 МПа.

Жаростійкі газотермічні покриття можна отримати шляхом просочування пористого покриття із підплавлених оксидів розчинами хромистої або фосфорної кислоти, які під час нагрівання переходять в оксиди.

Перспективним способом підвищення фізико-механічних характеристик напиленого оксидного шару є просочування його фосфатними зв'язуючими з наступною термічною обробкою. Необхідними умовами вибору зв'язуючого є його здатність проникати у шарувато-ніздрювату структуру за рахунок змочування. Застосовують фосфорні кислоти, алюмофосфатні або слюдофосфатні зв'язуючі. Термообробка полягає у нагріванні деталей за визначеним режимом до температури, яка перевищує 600 °С.

Покриття із Al_2O_3 після просочування алюмофосфатним зв'язуючим дають підвищення зносостійкості у 4,8 разу, газопроникність знижується у 700 разів.

Пластичне деформування проводять за різними схемами нагрівання і деформування. Поширення набула схема електроконтактного нагрівання для вальцювання покриттів мідним роликом.

Зняття залишкових напружень. У покриттях завжди є залишкові напруження розтягу або стиску. Із досягненням їх критичної величини покриття відшаровуються. Для підвищення надійності доцільно проводити операцію зняття напружень. Обробку виконують за температури 600...700 °С. За меншої температури релаксація відбувається не достатньо. Для деяких покриттів, наприклад для жаростійких, процес зняття залишкової напруги суміщують з дифузійним "заліковуванням пор". При цьому термообробку здійснюють у вакуумі за температури до 1100 °С.

10.2. Механічна обробка напилених покриттів

Більшість виробів з напиленими покриттями піддають кінцевій механічній обробці. При цьому мають на меті надання виробу кінцевих розмірів і доведення поверхні до необхідного класу точності.

Основними видами механічної обробки напилених покриттів є різання, шліфування і полірування. Обробку здійснюють з мінімальним зняттям шару за один прохід.

Швидкість різання вибирають експериментально, для різних покриттів вона становить 15...100 м/хв за подачі 0,05...0,15 мм/об. Для шліфування доцільне охолодження, якщо це не призводить до погіршення властивостей покриття. Вибирають абразивні круги з порівняно грубою структурою і неміцним зв'язуючим. Для шліфування покриттів з підвищеною твердістю (самофлюси) використовують круги зі зв'язуючим середньої міцності й абразивними частинками із зеленого карборунду або карбиду силіцію. Швидкість шліфування вибирають у межах 15...40 м/с при глибині 0,015...0,030 мм/об. Напилені покриття з високою твердістю обробляють алмазним шліфуванням і поліруванням (інколи для доводки – абразивними стрічками).

11. ВЛАСТИВОСТІ НАПИЛЕНИХ ПОКРИТТІВ, МЕТОДИ ЇХ ВИПРОБУВАННЯ ТА КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ

Напилені покриття повинні мати певні міцність зчеплення з основою, зносо-, жаро- і корозієстійкість, теплозахисні та інші властивості залежно від призначення.

Для нанесення покриттів використовують різні матеріали: метали, сплави, кераміку й полімери. У разі напилення одним і тим самим матеріалом рівень властивостей покриття значною мірою залежить від режиму і техніки напилення.

Газотермічні покриття потребують спеціальних способів визначення або оцінки властивостей, серед них ще не всі досягли статусу загальноприйнятих. Якість покриттів визначається рівнем фізико-механічних і спеціальних (службових) властивостей. Спосіб випробування, методика визначення властивостей встановлюються технічними умовами, технологічною інструкцією; для загальноприйнятих способів випробування вказуються ДСТУ, ГОСТ.

11.1. Визначення міцності зчеплення покриттів

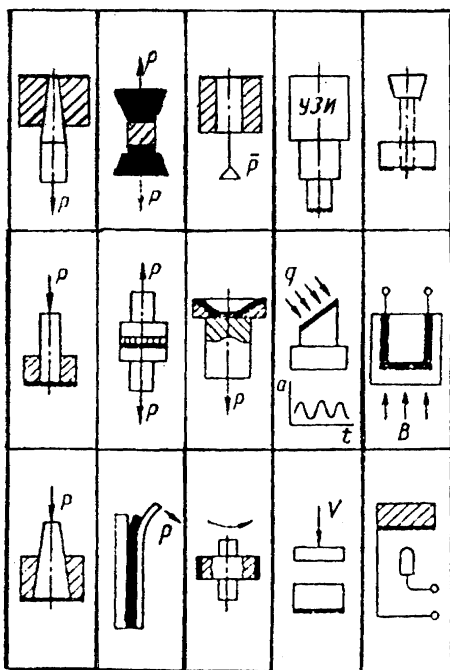


Рис. 11.1. Схеми випробування покриттів на відрив від основи

Міцність зчеплення вимірюють для того, щоб оцінити ефективність зміни режимів нанесення покриттів та обробки поверхонь під покриття і таким чином оптимізувати умови досягнення необхідної міцності зчеплення; відділити деталі та вироби з недопустимо низькою міцністю зчеплення покриттів від придатних; отримати більш глибокі уявлення про механізм утворення міцних адгезійних зв'язків між покриттям та основою.

Випробування на відрив покриттів від основи здійснюють шляхом створення нормальних напружень на межі їх поділу. Основні їх схеми наведено на рис. 11.1. Цей вид випробувань поділяють на 14 самостійних способів.

Міцність зчеплення покриття з основою на відрив часто визначають за ГОСТ 14760–69 (клейова методика).

Недолік цієї методики полягає в тому, що величина міцності зчеплення, яку визначають, не повинна перевищувати міцність клею (30...50 МПа).

На рис. 11.2 показано один із найбільш поширених пристроїв для випробовування на міцність зчеплення покриття з основою витягуванням штифта.

Покриття напильється на торцеву поверхню втулки 2, в яку вставляється штифт 3. Штифт фіксується у втулці гвинтом 5 так, щоб торці втулки і штифта були в одній площині. Різью штифт 3 закріплюється на столі пристрою 6. Рухома каретка 4 переміщується вгору і відриває втулку 2 від штифта 3.

Випробування на зсув проводять шляхом створення дотичних напружень на межі поділу покриття з основою. Основні схеми таких випробувань подано на рис. 11.3. Цей вид випробувань поділяють на вісім самостійних способів.

Основні схеми оцінювання міцності зчеплення для різних видів напруженого стану зразків з покриттям наведені на рис. 11.4.

Якщо вибрати ту чи іншу схему випробувань, то можна отримати різні види напруженого стану в зоні зчеплення покриття з основою і тим самим оцінити міцність зчеплення в умовах, найбільш близьких до умов реальної експлуатації виробів з покриттям.

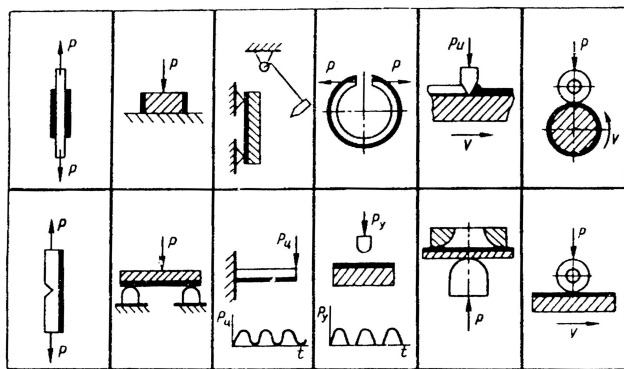


Рис. 11.4. Схеми оцінювання міцності зчеплення для різних видів напруженого стану

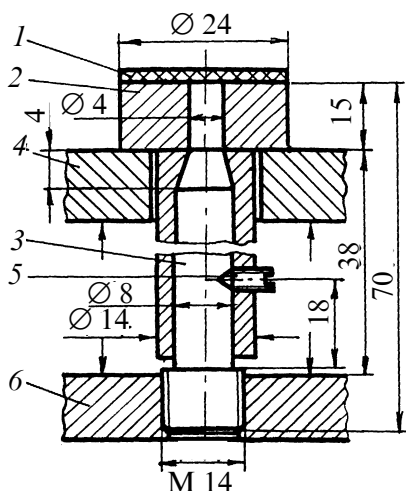


Рис. 11.2. Пристрій для визначення міцності зчеплення покриття з основою витягуванням штифта

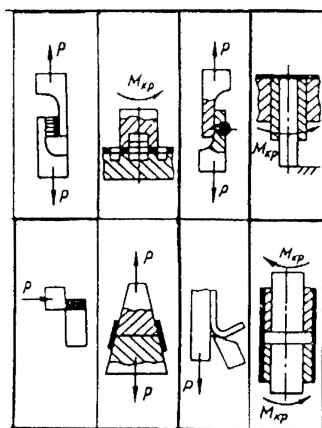


Рис. 11.3. Схеми випробування міцності зчеплення на зсув

11.2. Визначення пористості та інших властивостей покриттів

Іншою характеристикою газотермічних покриттів, що підлягає постійному контролю, є пористість. Вона, з одного боку, є непрямим показником умов напilenня і може служити параметром оптимізації процесу, а з другого – безпосередньо впливає на ефективність захисних властивостей покриття (стійкість виробів з покриттям до зносу та корозії), його тепло- та електропровідність, механічні та інші характеристики.

Загальноприйнятою методикою визначення пористості є гідростатичне зважування (ГОСТ 18893–89). Однак особливості структури напilених покриттів, а також малі розміри зразків зумовлюють велику похибку результатів за цією методикою (100 % і більше). У зв'язку з цим використовують модифікований варіант гідростатичного зважування, що забезпечує зниження похибки з 25...150 до 5...20 % (для зразка товщиною 0,05...0,25 мм, більша похибка – для більш тонких покриттів). Підвищення точності вимірювання досягається головним чином застосуванням для підвіски мідного або платинового дроту діаметром 0,03...0,10 мм та багаторазовим зважуванням зразка, насиченого рідиною, через контрольовані інтервали часу (15...30 с). Останній спосіб дозволяє усунути похибку, що пов'язана з випаровуванням рідини з поверхні зразка під час зважування. Дійсне значення маси зразка, насиченого рідиною P_n , знаходять екстраполяцією кривої залежності P_n від часу до нульового моменту часу.

Відкрити $P_{\text{відкр}}$ та загальну $P_{\text{заг}}$ пористості та густину ρ покриття, відділеного від основи, розраховують за загальноприйнятими формулами згідно з ГОСТ 18893–89:

$$P_{\text{відкр}} = \frac{P_n - P_c}{P_n - P_p} \cdot 100; \quad P_{\text{заг}} = \left(1 - \frac{\gamma}{\rho}\right) \cdot 100; \quad \rho = \frac{P_c}{P_n - P_p} \rho_p$$

де P_c , P_n , P_p – маса зразка: сухого, насиченого рідиною та зануреного у рідину відповідно; ρ_p , ρ – густина рідини та зразка відповідно. Густина матеріалу покриття ρ визначається пікнометричним методом (ГОСТ 2211–65). Пористість покриття за цією методикою можна визначити і безпосередньо на виробі.

Загальну пористість останнім часом часто визначають за допомогою сучасних методів комп'ютерної металографії комп'ютерним дослідженням цифрових зображень структури покриттів.

Захист від зносу є найпоширенішим призначенням газотермічних покриттів. Однак різновиди зносу, поєднання його з іншими діями на поверхню ускладнює завдання стандартних методик. Для оцінювання можливої стійкості до зносу використовують результати визначення мікротвердості покриття (ГОСТ 9450–76), мікротвердості за Вікерсом (ГОСТ 2999–75) або Роквелом (ОСТ 9013–59). До стандартних методик

прямого визначення зносостійкості належить методика оцінювання зносу під час тертя об закріплені абразивні частинки (ГОСТ 17367–71). Закордонними фірмами для отримання показника зносостійкості покриттів широко використовують установку, де стандартний абразив (кварцовий пісок) протирається по площині покриття за допомогою еластичного гумового колеса.

Визначаючи **жаростійкість** зразків (або деталей) з газотермічними покриттями, керуються ГОСТ 6130–71 і ГОСТ 21910–76, у разі випробувань на атмосферну корозію – ГОСТ 9.909–86 і ГОСТ 9.902–85.

Контроль товщини напилених покриттів належить здійснювати мікрометром, штангенциркулем або іншим вимірювальним інструментом, який забезпечує потрібну точність вимірювання шляхом визначення діаметра деталі або її товщини до і після нанесення покриттів в одних і тих самих місцях і не менше ніж у трьох перерізах.

11.3. Властивості газотермічних покриттів як показники якості

До основних показників якості газотермічних покриттів відносять міцність зчеплення (на відрив, на зсув), пористість (загальну, відкриту, наскрізну), зносостійкість, макро- і мікротвердість. Крім того, залежно від технічних вимог до виробу з покриттям може виникати потреба у визначенні стійкості до окиснення й корозії, термостійкості, теплопровідності, коефіцієнта термічного розширення, гарячої твердості, міцності матеріалу покриття на розрив, утомленості системи основа–покриття, оптичних, електрофізичних та інших характеристик покриттів.

Основні властивості напилених покриттів з найпоширеніших матеріалів наведено в табл. 11.1–11.9.

Таблиця 11.1. Властивості плазмових покриттів із порошків сталей

Напилюваний порошок	$\sigma_{зч}^1$, МПа	H_{μ} МПа ³⁾		HRC, од. тв.	ρ , г/см ³
		Після напилення	Після термообробки ²⁾		
Сталь 10	29,1...36,2	$\frac{3600...3740}{3300...6050}$	$\frac{1660...2010}{3110...4050}$	–	6,67
Сталь 50	28,2...33,2	$\frac{3300...3340}{5760...6050}$	$\frac{1710...1850}{3600...3900}$	–	–
Сталь У12А	23,5...34,4	$\frac{3600}{4400...5250}$	$\frac{1700...1800}{2470...4560}$	$\frac{21,1...22,8}{47,0...48,0}$	6,36
9ХС	16,1...28,4	$\frac{6970}{3600...4780}$	$\frac{1300...1900}{-}$	–	6,47
P18	–	$\frac{5250...7020}{7020...8280}$	$\frac{2800}{-}$	$\frac{33,3...34,2}{33,0...36,0}$	–

¹⁾ Значення $\sigma_{зч}$ на відрив визначено клейовим методом.

²⁾ Після термообробки у вакуумі (910 °С).

³⁾ У чисельнику значення H_{μ} металевої фази, а у знаменнику – оксидної.

Таблиця 11.2. Властивості плазових покриттів із порошків Со-сплавів

Напилюваний порошок	$\Delta_{\text{макс}}$, мм	ρ , г/см ³	$\sigma_{\text{зч}}$, МПа	$HV0.3$, МПа	HRC , од. тв.
М 18С	—	7,90	Дуже добра	—	50,
М 45С-NS	0,63...0,76	7,83	23,4	—	350...380
М 45VF-NS	0,38	7,65	34,5	3432	340
CoCrNiW (Cr 25; Ni 10; W 7)	2,54 ¹⁾	7,80	—	4210	440
	0,38 ²⁾	7,60	—	3240	340

¹⁾ Напилення проводилося у вакуумі.

²⁾ Напилення проводилося на повітрі.

Таблиця 11.3. Пористість, міцність зчеплення та мікротвердість плазових покриттів із порошків марок Стеліт 31, Т-400, Т-800

Марка	П, %	$\sigma_{\text{зч}}$, МПа	$H_{\text{ц}}$, МПа при $P = 4,9$ Н
Стеліт 31	20 ¹⁾	—	—
	4 ²⁾	—	—
Т-400	Менше 8	Більше 48	Більше 3500
Т-800	Те саме	Те саме	Більше 3920

¹⁾ $d_{\text{ч}} = 44...74$ мкм.

²⁾ $d_{\text{ч}} = 5...40$ мкм.

Таблиця 11.4. Властивості газотермічних покриттів із порошків Al_2O_3

Напилюваний порошок	Спосіб нанесення покриття	Δ , мм	ρ , г/см ³	П, %	$\sigma_{\text{зч}}$, МПа	$H_{\text{ц}}$, МПа	HRC , од.тв.
LA-6	Плазовий	—	3,38	3	52,0 (зі сталлю)	8100 ($P = 2,94$ Н)	62
М 105		0,1...0,15	3,30	6 (відкрита) 9 (закрита)	Добра	—	60
М 105NS		—	3,40	—	14,50	—	62
М 105SF		0,50	3,50 *	—	55,15 (зі сталлю)	7950 ($P = 2,9$ Н)	65; 69 *
PP-33		—	3,31	—	18,40	—	—
PP-34		—	3,34	—	22,40	—	HRN15 83–86
PP-35		—	3,24	—	18,60	—	HRN15 83–85

Продовж. табл. 11.4

Напилю- ваний порошок	Спосіб нанесення покриття	Δ , мм	ρ , г/см ³	П, %	$\sigma_{зч}$, МПа	H_{μ} , МПа	HRC, од.тв.
Al ₂ O ₃	Плазмовий	—	3,30... ...3,50	8,0...15,0	14,00... ...27,00	8000...1400 0	—
		0,30	3,26	7,70	26,50	...	—
		0,80... ...1,20	3,30	22,0...25,0	—	20000 ($P = 0,49$ Н)	—
		0,15... ...0,20	3,20... ...3,40	5,0...10,0	12,00 (на відрив з ке- рамікою)	—	—
		0,50... ...1,00	3,41... ...3,56	6,0...10,0	4,00...8,00 (з нікелем); 4,00...25,00 (з хромом)	—	—
	Газопо- луменевий	0,20... ...0,80	3,30... ...3,50	8,0...15,0	7,00	—	HV 400... ...700
LA-2	Детонацій- ний	0,05... ...0,25	3,40... ...3,50	0,5...0,2	68,5 (зі сталлю)	10800 ($P = 2,9$ Н)	70
Al ₂ O ₃		0,15... ...0,20	—	1,0...2,0	34,30 (зі сталлю)	18600... ...19600 ($P = 0,49$ Н)	—

* Покриття нанесено з використанням плазми високої енергії (потужність дуги 50 кВт).

Таблиця 11.5. Густина ρ , температуропровідність a та теплопровідність λ плазмових покриттів із порошків ZrO₂-Y₂O₃

Напилюваний порошок	ρ , г/см ³	$a \cdot 10^{-4}$, м ² ·с ⁻¹ , при T_i , °C			λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹ , при T_i , °C		
		400	800	1100	400	800	1100
ZrO ₂ -8Y ₂ O ₃	5,17	3,28	3,26	3,30	0,980	1,038	1,093
ZrO ₂ -12Y ₂ O ₃	4,43	2,60	2,49	2,63	0,654	0,695	0,733

Примітка. Теплопровідність розраховано за значеннями густини і температуропровідності.

Таблиця 11.6. Пористість плазових покриттів із порошків $ZrO_2-Y_2O_3$ залежно від умісту Y_2O_3

Напилюваний порошок	$d_{\text{ч}}$, мкм	П, %	Структура покриття
$ZrO_2-8Y_2O_3$	–	15	Моноклінна, тетрагональна, кубічна
$ZrO_2-12Y_2O_3$	–	25	Тетрагональна, кубічна
$ZrO_2-20Y_2O_3$	30–50	16	Кубічна
	–30	8	
$ZrO_2-30Y_2O_3$	30...50	10	
	–30	7	

Таблиця 11.7. Міцність зчеплення плазових покриттів із порошку $ZrO_2-8Y_2O_3$, напилених на сталь

$\sigma_{\text{зч}}$, МПа		Характер руйнування
Після напилення	Після термообробки	
18,2...34,8	Без підшару 15,6...22,9	Адгезійне
36,3...54,8	Підшар NiCrAlY 18,6...65,4	Когезійне, змішане

Примітка. Термообробка: витримка за температури 1150 °С протягом 10 год. Охолодження до кімнатної температури. Хімічний склад сплаву NiCrAlY, %: Ni 76,7; Cr 17,2; Al 5,8; Y 0,3. $D_{\text{ч}}$ = 30...74 мкм. Когезійне руйнування характерне для випробувань покриттів після термообробки.

Таблиця 11.8. Термостійкість теплозахисних покриттів

Склад теплозахисних покриттів (шаровий)			Кількість циклів до відшарування або руйнування 50 % поверхні покриття	
Підшар	Проміжний	Зовнішній	Метод електроопору ¹⁾	Термоудар ²⁾
ПГ-10К-01	–	ZrO_2 (7% Y_2O_3)	845	305
ПГ-10К-01	–	ПГ-10К-01 + 15% ZrO_2 (7% Y_2O_3)	1420	394
ПГ-10К-01	ПГ-10К-01 + 15% ZrO_2 (7 % Y_2O_3)	ZrO_2 (7% Y_2O_3)	1050	345
CoCrAlY	CoCrAlY + 15% ZrO_2 (7 % Y_2O_3)	ZrO_2 (7% Y_2O_3)	705	289
CoCrAlY ³⁾	–	ZrO_2 (7% Y_2O_3) ³⁾	–	105
CoCrAlY	–	CoCrAlY + 15% ZrO_2 (7% Y_2O_3)	789	295

Продовж. табл. 11.8

Склад теплозахисних покриттів (шаровий)			Кількість циклів до відшарування або руйнування 50 % поверхні покриття	
Підшар	Проміжний	Зовнішній	Метод електроопору ¹⁾	Термоудар ²⁾
CoCrAlYSi	CoCrAlY + 15% ZrO ₂ (7 % Y ₂ O ₃)	ZrO ₂ (7%Y ₂ O ₃)	701	311
CoCrAlYSi	–	ZrO ₂ (7%Y ₂ O ₃) ³⁾	513	186
CoCrAlYSi	–	CoCrAlYSi + 15% ZrO ₂ (7%Y ₂ O ₃)	793	290

¹⁾ Термоциклювання – 1000...20 °С, охолодження стиснутим повітрям.

²⁾ Нагрівання у печі до 900 °С, охолодження у воді за температури 20 °С.

³⁾ Покриття нанесено електронно-променевим осадженням.

Таблиця 11.9. Термостійкість плазмових ущільнювальних покриттів на зразках зі сплаву ВХ-4Л

Товщина покриттів	Режими				Кількість циклів до відшарування або руйнування (метод електроопору)
	Напилення			Термообробка	
	I, А	U, В	Q (Ar), л/хв		
ПГ-10К-01 + 10% C(Ni) t = 1,5 мм	275	113	23	–	500 (руйнування)
ПГ-10К-01 + 10% C(Ni) t = 1,7 мм	280	115	23	1050 °С, 1,5 год на повітрі	750 (відшарування)

Комплекс згаданих та інших руйнівних методик використовують головним чином у період відпрацювання процесу газотермічного напилювання для розв'язання конкретного завдання. Після установлення оптимальних режимів виконання усіх операцій якості виробів з покриттям контролюється шляхом організації коопераційного поточного контролю за дотриманням цих режимів, усього технологічного ланцюга від знежирювання і струминно-абразивної обробки деталей до механічної обробки покриття. Зовнішнім оглядом покриттів контролюють загальний стан поверхні напилювання, порівнюють її з еталоном, перевіряють на наявність зовнішніх дефектів: тріщин, сколів, здутостей і т. ін. Для більш детального огляду застосовують лупи зі збільшенням до 10 і більше. Мікротріщини і локальні відшарування, макро- і мікроне-суцільності виявляються з великими труднощами або взагалі не піддаються контролю. В ряді випадків деякі дефекти вдається виявити, застосовуючи ультразвукові способи контролю.

Таким чином, технологічна дисципліна і культура виробництва при газотермічному напилюванні покриттів – головні умови, які визначають якість продукції.

Детально контроль якості та вимоги безпеки, наприклад для плазмових покриттів, викладено у РД5Р.9910-91, для інших видів напилених покриттів – у відповідних типових технологічних процесах.

11.4. Спеціальні властивості напилених покриттів

Спеціальні властивості покриттів призначені задовольнити специфічні вимоги до функціонування поверхонь виробів. Нерідко до сучасних покриттів пред'являють жорсткі, інколи суперечливі, вимоги щодо таких функціональних властивостей, як припрацьовуваність при високій температурі у поєднанні з достатніми жаростійкістю і міцністю, термостійкість, високі теплозахисні властивості тощо. Тому дослідження спеціальних властивостей покриттів на етапах їх розробки і впровадження, а також контролю якості має визначальне значення.

Підвищення ККД газотурбінного двигуна забезпечується підвищенням температури газу на вході і зниженням перетікання робочих газів через ущільнення радіальних зазорів, які необхідні для запобігання руйнування робочих лопаток і елементів статора. Торець лопатки і елемент статора, який найчастіше виконується у вигляді ніздрюватого ущільнення з наповнювачем УМ-16П, працюють в умовах тертя і зазнають теплових та агресивної дії продуктів згоряння палива.

Зменшення радіальних зазорів за рахунок застосування ущільнювальних покриттів у проточній частині газового тракту турбіни надає можливість знизити витрату палива і підвищити ресурс виробу.

Найбільші можливості в отриманні таких покриттів має плазмовий метод напилення.

У Національному університеті кораблебудування (м. Миколаїв) на кафедрі матеріалознавства і технології металів виконані дослідження щодо оптимізації складу і конструкції плазмових ущільнювальних та теплозахисних покриттів на соплові (напрямні) лопатки.

За результатами лабораторних випробувань на високотемпературну припрацьовуваність і термостійкість визначені найбільш перспективні композиції, які далі випробовувалися на спеціальному газодинамічному стенді і на газовій турбіні. Дослідження високотемпературної припрацьовуваності виконували на спеціально розробленій установці, яка надає можливість імітувати умови експлуатації пари торець лопатки – плазмове покриття (рис. 11.5).

Нагрівання здійснювали бензиновим пальником до температури 700 °С. За досягненням вказаної температури контртіло з чотирма гра-

нями (рис. 11.6), яке набуло швидкості 4230 об./хв, приводилось у контакт з покриттям за питомим навантаженням 1 МПа.

За 60 с випробувань температура в контакті досягала 1000 °С. Високотемпературну припрацьовуваність оцінювали за зміною маси покриття і контртіла у результаті зносу або наволакування і глибини врізання. Покриття товщиною 2 мм напилювали плазмовим методом на плоскі зразки зі сплаву ВХ-4Л розміром 30×60 мм.

Стійкість до тепловмін зразків (рис. 11.7) з покриттями товщиною 1,8 мм, які напилювали на середню частину, що звужується, визначали методом електроопору на розробленій установці.

Нагрівання здійснювали електричним струмом, охолодження – стиснутим повітрям.

Для нанесення плазмових ущільнювальних покриттів запропоновані механічні суміші порошків на основі ПГ-10К-01 з розміром фракції 40...60 мкм з додаванням 20 % (мас.) ПГН-75 (графіт, плакований нікелем) або нітриду бора, плакованого нікелем, що містить не менше 9 % нітриду бора. Параметри режиму плазмового напилювання наведені у табл. 11.10.

Для підвищення термостійкості ущільнювальних покриттів підшарок із ПГ-10К-01 напилювали у динамічному вакуумі на установці УПНКА.

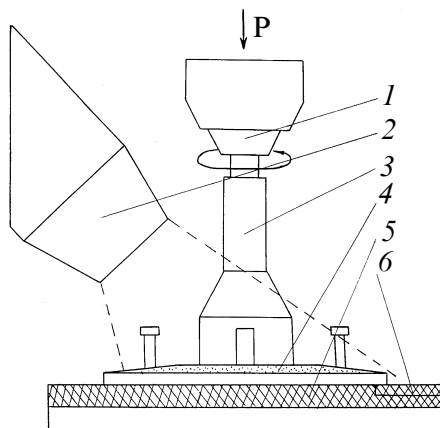


Рис. 11.5. Схема випробувань на високотемпературну припрацьовуваність:

1 – патрон; 2 – сопло пальника; 3 – зразок-контртіло; 4 – зразок з покриттям; 5 – теплоізолююча прокладка; 6 – термопара

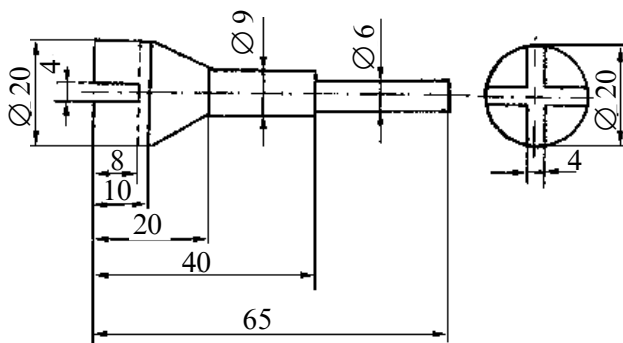


Рис. 11.6. Зразок-контртіло зі сплаву ЧС-70

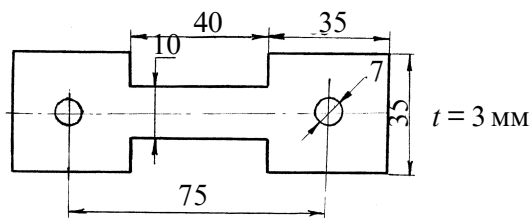


Рис. 11.7. Зразок для дослідження термостійкості покриттів

Після напилювання ущільнювальних покриттів сегментні вставки, що є елементами статора газової турбіни, термообробляли в електровакуумній печі при температурі 1050...1100 °С протягом 1,5 год.

Таблиця 11.10. Параметри режиму плазмового напилення

Тип установки	Струм, А	Напруга, В	Плазмотвірний газ	Витрата газу, л/хв		Дистанція напилювання, мм
				плазмотвірного	транспортувального	
УПУ-3Д	250...280	105...115	Аргон	23...30	1,0...1,8	150...200
Київ-7	180...200	160...170	Азот	50...60	2,0...8,0	160...180
УПНКА	270...300	80...100	Аргон	30...40	2,0...3,0	400...500

Сегментні вставки з плазмовими ущільнювальними покриттями пройшли комплекс випробувань на газодинамічному стенді в три етапи за режимами термоциклювання і тривалого пропалювання в продуктах згоряння палива:

1 – 1000 циклів за режимом: нагрівання до 1050 °С протягом 30 с, витримка при 1050 °С протягом 30 с і охолодження до 60 °С протягом 120 с;

2 – тривале пропалювання за умови: температура газу 1000 °С з додаванням солі через паливо, тривалість випробування 200 год;

3 – термоциклювання, 1000 циклів за режимом першого етапу.

Натурні випробування на газотурбінному двигуні протягом 500 еквівалентних годин показали (рис. 11.8), що стан експериментальних вставок задовільний, вони придатні для подальшої експлуатації, в той самий час у серійних, з ніздрюватою структурою, виявлено викришування наповнювача.



Рис. 11.8. Експериментальна (ліва) і серійна вставки після випробування на газотурбінному двигуні

Задовільна припрацьовуваність експериментальних ущільнювальних покриттів має циклічний характер і забезпечується спочатку наявністю твердого мастила, а в подальшому – пористістю, яка збільшується за рахунок розкладання твердого мастила при контактуванні з газовим середовищем, що стає можливим при врізанні торця лопатки в

покриття. Висока термостійкість забезпечується великою міцністю зчеплення самофлюсівного сплаву ПГ-10К-01 з основою.

Таким чином, результати досліджень спеціальних властивостей напилених покриттів, випробувань на газодинамічному стенді і натурному газотурбінному двигуні показали, що ресурс експериментальних плазмових ущільнювальних покриттів на 20...30 % вище, ніж у серійних. Це надає можливість застосовувати їх у виробництві.

Вибираючи оптимальний склад і конструкцію теплозахисних плазмових покриттів соплових лопаток ГТД. Крім випробувань покриттів на термостійкість методом електроопору, проводили ще й випробування на стійкість до термоудару. Для цього пластини зі сплаву ЧС-70 розміром 100×30×3 з теплозахисними покриттями нагрівали до 900 °С і охолоджували у проточній воді при 20 °С.

Найвища стійкість до термоударів виявлена у тришарового покриття $\text{CoCrAlYSi} / \text{CoCrAlSi} + 15 \% \text{ZrO}_2 (7 \% \text{Y}_2\text{O}_3) / \text{ZrO}_2 (7 \% \text{Y}_2\text{O}_3)$ з оптимальною сумарною товщиною 320...400 мкм (рис. 11.9).

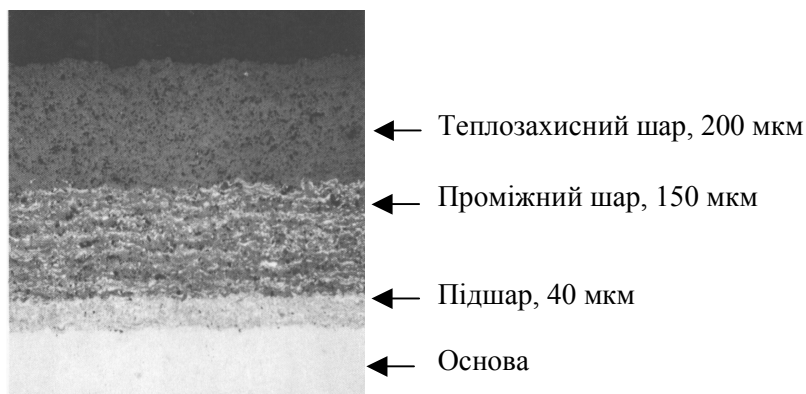


Рис. 11.9. Мікроструктура тришарового теплозахисного плазмового покриття, $\times 100$.

Встановлено, що стійкість до термоударів теплозахисних покриттів, у яких підшар і проміжний шар напилені у динамічному вакуумі, у два рази вище, ніж у напилених на повітрі.

Далі для стендових випробувань на ГТД теплозахисні покриття напилили на партію соплових лопаток, які потім піддавалися термічній обробці у вакуумі при 1070 °С протягом двох годин. Результати стендових випробувань на ГТД з короткочасним виходом на робочу температуру дещо вище 1200 °С, при наробці 354 год, виявили конкурентоспроможність плазмових покриттів порівняно з електронно-променевими. Виходячи з підвищеної корозійно-ерозійної стійкості, перевагу необхідно віддати плазмовим покриттям, в яких використовується порошок зі сплаву CoCrAlYSi , замість CoCrAlY .

Розроблені тришарові теплозахисні покриття і технологія їх напilenня на соплові лопатки забезпечують підвищення ресурсу у 2,5...3,0 рази і введені до конструкторської документації на вироби ДП НПКГ "Зоря"—"Машпроект".

12. ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

12.1. Поняття про оптимізацію

З кожним днем актуальнішими стають економія сировини, палива, енергії, збільшення продуктивності технологічного обладнання, отримання якісної недорогої продукції, охорона довкілля. Досягти цього можна, якщо підтримувати такий технологічний режим (температуру, тиск, швидкість, питомі витрати, час, порядок виконання робіт тощо), який був би найкращим з усіх можливих, тобто оптимальним.

Оптимізацією (від лат. *optimus* – найкращий) технологічного процесу називають спрямовану діяльність людини на пошук такого технологічного режиму, за якого буде отримано найкращий результат.

Таким результатом можуть бути найменші витрати сировини, палива, енергії; найбільша кількість вироблюваної продукції, найліпша її якість тощо.

Розглянемо задачу, яка полягає у пошуку оптимальної економічно вигідної послідовності оброблення заготовок з газотермічним покриттям на різальних верстатах, за якої час виготовлення деталей буде найменшим.

Задача. Нехай маємо два верстати (токарний і шліфувальний) і дві заготовки, які по чергові переходять від одного верстата до іншого з метою отримання необхідних розмірів деталей: спочатку заготовку обробляють на токарному верстаті, потім на шліфувальному. Шліфувати заготовку можна тільки після того, як закінчиться процес точіння.

Для першої заготовки час виконання операції точіння T_1 становить 2 хв, а шліфування Ш_1 – 5 хв; для другої відповідно T_2 – 3 хв і Ш_2 – 6 хв. Виготовлення деталей можна починати з оброблення будь-якої з двох заготовок.

Необхідно знайти оптимальну послідовність оброблення заготовок, за якої час виготовлення деталей буде найменшим.

Розв'язання. Накреслимо систему координат. На осі X відкладаємо час оброблення заготовок (рис. 12.1).

Варіант 1. Виготовлення деталей починаємо

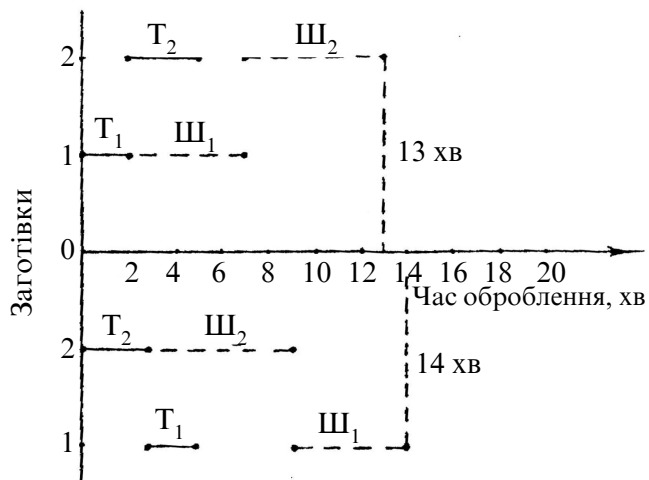


Рис. 12.1. Графічне зображення вибору оптимальної послідовності оброблення заготовок

з оброблення першої заготовки. У верхній частині системи координат графічно зобразимо час виконання кожної операції ($T_1, Ш_1, T_2, Ш_2$). Як бачимо, загальний час виготовлення двох деталей становить 13 хв.

Варіант 2. Виготовлення деталей починаємо з оброблення другої заготовки. Аналогічно першому варіанту зобразимо час виконання кожної операції ($T_2, Ш_2, T_1, Ш_1$) у нижній частині системи координат. У цьому випадку загальний час виготовлення двох деталей становить 14 хв, тобто на 1 хв перевищує тривалість виготовлення деталей за першим варіантом.

Отже, оптимальною буде та послідовність оброблення заготовок, за якої роботу починають з першої заготовки, оскільки загальний час виготовлення деталей у цьому разі менший.

12.2. Моделювання технологічних процесів

Для визначення найкращого результату технологічний процес зображують у вигляді певної моделі.

Моделлю називають спрощене зображення досліджуваного об'єкта.

У процесі дослідження модель замінює досліджуваний об'єкт, дає нові відомості про нього.

Моделі можуть мати вигляд графіків, рисунків, макетів, пристроїв (механічних, електричних) і формул. Модель завжди наближена до досліджуваного об'єкта. Вона може не враховувати деяких явищ, які відбуваються в об'єкті, і водночас успішно використовуватися для визначення дії на нього.

Побудова математичної моделі. Процес побудови моделі досліджуваного об'єкта, називають моделюванням.

Математична модель складається із системи формул, нерівностей або рівнянь, які з більшою або з меншою точністю описують явища, які відбуваються в об'єкті. У цьому випадку досліджуваним об'єктом є технологічний процес (рис. 12.2).

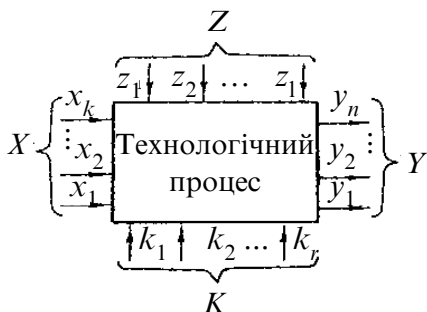


Рис. 12.2. Схема технологічного процесу та чинників, які впливають на його хід

Побудова математичної моделі технологічного процесу, зображеного на рис. 12.2, зводиться до знаходження виду залежності *початкових параметрів* технологічного процесу від *параметрів*, які впливають на його хід.

Параметри, які впливають на хід технологічного процесу. На хід технологічного процесу впливають початкові параметри, збурення та керувальні параметри.

Початковими параметрами є склад

сировини, необхідної для виготовлення продукції, її кількість тощо. Позначають їх відповідно: $x_1, x_2, \dots, x_k$, а всі разом – X .

Збуреннями можуть бути домішки, які містяться в сировині, вологість порошку тощо. Їх значення випадково змінюється з часом. Позначають їх відповідно: $z_1, z_2, \dots, z_l$, а всі разом – Z .

Керувальні параметри, до яких належить величина струму, температура, тиск тощо, позначають їх через $k_1, k_2, \dots, k_r$, а всі разом – K .

До вихідних параметрів належать кількість проміжної чи готової продукції, побічної продукції, якщо вона є, відходів, міцність зчеплення, пористість тощо. Вони визначаються станом технологічного процесу, який залежить від вхідних і керувальних параметрів та збурень.

Вихідні параметри позначимо відповідно $y_1, y_2, \dots, y_n$, а всі разом – Y .

Значення вихідних параметрів, до яких належить кількість проміжної чи готової продукції, її склад тощо, залежать саме від вхідних.

Залежність між вихідними параметрами технологічного процесу та параметрами, які впливають на його хід, можна описати за допомогою функції вигляду

$$Y = f(X, Z, K).$$

Це загальний вигляд математичної моделі одиничного технологічного процесу (операції).

За допомогою математичної моделі можна прогнозувати поведінку технологічного процесу в разі зміни параметрів, які впливають на його хід.

Якщо технологічний процес виготовлення певного виду продукції складається з N одиничних технологічних процесів, то для всіх них будуть подібні залежності. Побудувавши математичні моделі для всіх одиничних технологічних процесів, переходять до побудови математичної моделі складного технологічного процесу виробництва певного виду продукції, оскільки не можна аналізувати хід усього технологічного процесу за результатами окремих процесів.

Загальний вигляд математичної моделі складного технологічного процесу такий:

$$Y_i = F_i(X_i, Z_i, K_i).$$

Для кожного одиничного технологічного процесу, який відбувається в окремому апараті чи агрегаті, ця функціональна залежність матиме конкретний вигляд. Про це свідчить зміна символу функції f на F_i , що означає набір різних функцій для різних процесів.

12.3. Методи оптимізації технологічних процесів

Серед відомих методів оптимізації технологічних процесів найчастіше використовують *методи математичного програмування* (лінійного, нелінійного та динамічного), методи градієнтів, статистичні методи. Установлюючи оптимальні режими газотермічного напилювання покриттів, застосовують метод математичного планування експериментів. Наприклад, за допомогою *лінійного програмування* визначають оптимальний склад шихти, потрібної для виготовлення відливків певної якості за мінімальної собівартості складників шихти. Цей самий метод застосовують також для визначення оптимальної кількості виробів, виготовлених на різальних верстатах, для того щоб прибуток від реалізації був максимальним.

За допомогою *нелінійного програмування* вибирають оптимальний маршрут перевезення будівельних матеріалів зі складу, який знаходиться на околиці міста, на будівельний майданчик. При цьому враховують профіль і характер покриття дороги, амортизацію автомобіля, витрату палива, правила дорожнього руху тощо.

Щоб вибрати метод оптимізації, який найкраще підходить для конкретного технологічного процесу, треба знати природу процесу (детермінований чи стохастичний (від грецьк. – випадковий, імовірний), характер моделі (графік, рисунок, формула тощо) та мати про нього певну інформацію.

Розглянемо приклад побудови математичної моделі.

Задача. З п'яти сплавів різного складу та вартості виготовлених із Pb, Zn, Sn (табл. 12.1), потрібно виготовити новий.

Таблиця 12.1. Склад і вартість сплавів

Номер сплаву	Склад сплаву, %			Вартість 1 кг сплаву, у.о.
	Pb	Zn	Sn	
1	10	10	80	4,0
2	10	30	60	4,5
3	40	50	10	5,8
4	60	30	10	6,0
5	30	20	50	7,5

Скільки треба взяти кожного з п'яти сплавів для виготовлення 1 кг нового сплаву такого складу з мінімальною собівартістю: 20 % Pb, 30 % Zn і 50 % Sn?

Згідно з вимогами до вибору методу оптимізації необхідно встановити природу процесу та характер моделі.

Досліджуваний процес (виготовлення сплавів) – *детермінований*.

Характер моделі – *формули*.

Інформація про досліджуваний процес – *склад сплавів та їх вартість*.

Розв'язання. Побудуємо математичну модель. Для цього введемо такі позначення: x_i – кількість сплаву i -го виду, де $i = 1 \dots 5$.

Перейдемо до запису математичної моделі:

1. Загальна вартість нового сплаву:

$$Z = 4x_1 + 4,5x_2 + 5,8x_3 + 6x_4 + 7,5x_5 \text{ (min)}. \quad (12.1)$$

2. За умовою розрахунок виконується на одиницю нового сплаву, тобто його маса дорівнює 1 кг:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 = 1. \quad (12.2)$$

3. Хімічний склад нового сплаву:

$$10x_1 + 10x_2 + 40x_3 + 60x_4 + 30x_5 = 20;$$

$$10x_1 + 30x_2 + 50x_3 + 30x_4 + 20x_5 = 30; \quad (12.3)$$

$$80x_1 + 60x_2 + 10x_3 + 10x_4 + 50x_5 = 50.$$

Перше рівняння системи рівнянь (12.3) свідчить про вміст Pb в п'яти відомих сплавах і в новому, друге і третє – відповідно Zn та Sn.

Рівняння (12.1)–(12.3) є математичною моделлю досліджуваного технологічного процесу, тобто виготовлення нового сплаву.

Модель у вигляді програми зберігається у пам'яті комп'ютера. Пробуючи різні керувальні дії на модель, вибираємо ті з них, які найбільше задовольняють оптимальний критерій.

Для багатофакторних технологічних процесів, наприклад плазмового напилення покриттів, розробляється математична модель (див. пп. 5.6.5), яка дозволяє оптимізувати процес щодо мінімальних енергетичних витрат і здійснювати комп'ютерне керування.

Оптимальний режим плазмового напилення покриттів з нових матеріалів в лабораторних умовах вибирають за допомогою методу математичного планування експерименту. Для цього вибирають найбільш значущі фактори і ними варіюють, тобто визначають їх вплив на параметри оптимізації за фіксованих значень інших факторів.

Наприклад, для вибору оптимального режиму плазмового напилення покриття із зносостійкого легованого чавуну реалізовано ортогональний план другого ступеня для $k = 3$ (k – кількість факторів). На основі літературних даних та даних випробувань як незалежні змінні (фактори) взяли: товщину покриття – x_1 , дистанцію напилення – x_2 і силу струму – x_3 (табл. 12.2). Інші фактори зафіксовані. Як параметр оптимізації вибрали міцність зчеплення, тому що вона є основною властивістю, яка визначає можливість застосування покриття. Міцність зчеплення визначали методом видавлювання штифта. Напилення покриттів здійснювали на установці УПУ-3Д плазмотроном ПН-14М1. Як плазмотвір-

ний газ використовували аргон. Випробування повторювали по три рази. План, рівні факторів і результати випробувань наведено в табл. 12.2, 12.3.

Таблиця 12.2. Рівні факторів та інтервали варіювання

Фактори, що варіюються	Закодоване позначення	Рівні факторів					Інтервал варіювання
		Основний	Нижній	Нижній до-датковий	Верхній	Верхній до-датковий	
		0	-1	-1,215	+1	+1,125	
Товщина покриття, мм	x_1	0,70	0,34	0,21	1,10	1,20	0,40
Дистанція напilenня, мм	x_2	250	200	189	300	311	50
Значення струму, А	x_3	230	200	194	260	266	30

Таблиця 12.3. Ортогональний план другого ступеня для $k = 3$ з результатом відгуку

Номер випробування	x_1	x_2	x_3	Y_i^-	Y_i^+
1	-1	-1	-1	18,23	18,64
2	+1	-1	-1	24,17	24,57
3	-1	+1	-1	14,27	15,37
4	+1	+1	-1	16,10	14,37
5	-1	-1	+1	26,30	28,40
6	+1	-1	+1	31,30	31,30
7	-1	+1	+1	24,50	24,52
8	+1	+1	+1	20,46	20,45
9	-1,215	0	0	20,00	18,53
10	+1,215	0	0	17,67	17,67
11	0	-1,215	0	30,43	28,00
12	0	+1,215	0	18,30	18,30
13	0	0	-1,215	17,47	19,60
14	0	0	+1,215	29,26	29,26
15	0	0	0	22,30	20,60

Примітка. Середнє значення міцності зчеплення у випробуваннях Y_i^- і результати відгуку Y_i^+ дані в МПа.

Дуже важливо виключити з експериментальних даних грубі похибки, так званий брак при повторних випробуваннях.

Для визначення браку використовувався критерій Стюдента

$$t \leq \frac{Y_i - Y_i^-}{S},$$

де S – середнє квадратичне відхилення.

Значення t брали з таблиці розподілення Стюдента. Випробування вважається бракованим, якщо експериментальне значення критерію t за абсолютним значенням більше від табличного за рівня значущості 0,05 і відповідної кількості степенів вільності.

Під час перевірки різко змінюваних даних паралельних випробувань браку не знайдено.

Після оцінки коефіцієнтів регресії вигляду

$$y^{\wedge} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$$

і перевірки їх значущості, а також перевірки однорідності дисперсій, що характеризують похибку експерименту за окремими точками, отримали регресійну залежність міцності зчеплення від указаних факторів:

$$y^{\wedge} = 20,60 + 0,47x_1 - 3,53x_2 + 3,96x_3 - 1,73x_1x_2 - 0,76x_1x_3 - 0,16x_2x_3 - 2,37x_1^2 + 1,35x_2^2 + 2,61x_3^2.$$

Перевірку адекватності моделі проводили за допомогою дисперсійного відношення Фішера:

$$F = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\{y\}}^2} = \frac{3,90}{1,90} = 2,05,$$

де $S_{\text{ад}}^2$ – дисперсія адекватності, $S_{\{y\}}^2$ – дисперсія відтворюваності експерименту. Табличне значення критерія Фішера $F_{\text{кр}}$ для степенів вільності $f_{\text{ад}} = 15 - 10 = 5$, $f_E = 45 - 15 = 30$ та рівня значущості 0,05 дорівнює 2,5. Оскільки $F < F_{\text{кр}}$, то адекватність моделі підтверджується.

Канонічний аналіз рівняння регресії показав, що поверхня належить до типу мінімаксу.

У зв'язку з тим, що особлива точка віддалена від центру плану, проводився пошук умовного максимуму за таких обмежень:

$$-1,215 \leq x_1 \leq +1,215;$$

$$-1,215 \leq x_2 \leq +1,215;$$

$$-1,215 \leq x_3 \leq +1,215,$$

тобто обмеження задавали у вигляді куба.

Умовний максимум визначали методом випадкового пошуку за допомогою персонального комп'ютера. Точка максимуму має координати:

$$x_1 = 0,40; x_2 = -1,215; x_3 = 1,215;$$

розрахункове значення відгуку в цій точці становить $Y_{\text{max}}^{\wedge} = 36,10$.

Отже, за оптимальних значень факторів: товщини покриття 0,86 мм, дистанції напилення 189 мм, значення струму 266 А досягається міцність

зчеплення 36,10 МПа. Перевірка вибраного режиму показала добру збіжність результатів. З аналізу рівняння регресії випливає, що міцність зчеплення буде підвищуватися зі зменшенням дистанції напилання та зі збільшенням значення струму.

Установлювати дистанцію напилання, що менша за 150 мм, недоцільно через сильне нагрівання виробу.

Допустивши, що отримане рівняння дозволить оцінити параметр оптимізації в межах досліджуваних значень незалежних змінних, розраховували на комп'ютері максимальну міцність зчеплення, зменшивши нижню межу x_2 до -2 (150 мм) та збільшивши x_3 до $2,4$ (302 А) за тих самих значень x_1 . Якщо змінено межі, розрахунковий параметр оптимізації становитиме 58,89 МПа ($x_1 = 0,4$, $x_2 = -2$, $x_3 = 2,4$), що значно вище отриманого раніше. Подальші випробування підтвердили отримані результати. Однак напилання за великих значень струму обмежено в часі потужністю джерела струму і ресурсом плазмотрона.

Таким чином, напилувати порошкові зносостійкі покриття з легovanого чавуну на сталеві деталі необхідно за значень струму 260...300 А, дистанції напилання 150...190 мм; товщина покриття має складати 0,9 мм. Міцність зчеплення досліджуваного покриття зі сталеву основою можна гарантувати не меншою ніж 30 МПа.

13. ТИПОВІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ. ПРОЕКТУВАННЯ ДІЛЬНИЦЬ ДЛЯ НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ

13.1 Типові технологічні процеси

Нанесення покриттів із порошків методом газополуменевого напилення. Типовий технологічний процес – це керівні технічні матеріали, що передбачають основні технологічні способи і операції виконання процесу газополуменевого напилення покриттів, встановлюють можливі діапазони параметрів основних технологічних операцій газополуменевого напилення на конкретні деталі, конструкції і вироби із застосуванням обладнання для газополуменевого напилення.

У технічно обґрунтованих випадках допускається застосовувати операції, обладнання, матеріали (склади) і режими обробки, які не входять до вказаних технічних матеріалів, з використанням нормативно-технічної документації, затвердженої в установленому порядку.

Керівні технічні матеріали (типові технологічні процеси), групові технологічні процеси (операції) розроблюють, керуючись ГОСТ 3.1105–84 і ГОСТ 3.1121–84.

Для напилення покриття з відомого матеріалу на конкретну деталь (деталі) у виробничих умовах розробляється технологічна інструкція на основі типового технологічного процесу.

Технологічна інструкція складається з декількох розділів, серед яких – призначення і характеристика процесу. У розділі "Матеріали" вказується, які гази застосовують як горючі та окиснювальні. Указується необхідність та порядок перевірки їх якості згідно із сертифікатом. Зазначається тип і склад, розмір частинок порошку відповідно до типової технологічної інструкції або іншого нормативного документа, де наводиться технологічна схема. Далі подається перелік технологічного і допоміжного обладнання, яке призначено для виконання підготовчих і заключних операцій.

Наступний розділ – "Нанесення покриттів". У ньому зазначається режим напилювання і послідовність його реалізації, яка визначається вузлами обладнання і оснастки, ступінь їх механізації або автоматизації; вказується температура і визначається спосіб попереднього нагрівання деталі до температури 360...450 °С; вказується товщина покриття. При цьому окремо зазначається припуск на механічну обробку (зазвичай 0,5 мм на діаметр, а за ручного напилення, коли важко виміряти товщину покриття – до 1,0 мм). Оплавлення покриттів із СФС здійснюється відразу після напилення. У разі оплавлення газополуменим пальником з використанням кисню і ацетилену встановлюють їх співвідношення $O_2:C_2H_2 = 3:4$, що забезпечує відновлювальне полум'я.

Окремо подається режим додаткової обробки: термічної і механічної. Далі встановлюються методи контролю якості напилених покриттів і вимоги безпеки.

Залежно від типу і характеру виробництва вибирається порядок опису технологічних процесів (ТП). За ступенем деталізації може застосовуватися маршрутно-операційний або операційний опис ТП.

Для опису ТП нанесення покриттів на групу виробів із загальним конструктивним і технологічним призначенням або групу виробів з різними конструктивними, але загальними технологічними ознаками використовується карта типового (групового) ТП, яка застосовується з відомістю деталей. У відомості деталей вказується склад деталей, дані про матеріал, засоби технологічного оснащення, режими обробки і трудовитрати.

Форми і правила оформлення документів на ТП отримання покриттів наведено в ГОСТ 3.1408–85.

Допускається застосування операційних карт.

Форма і правила оформлення документів на операції обробки різанням (для опису попередньої і фінішної обробки напилюваних виробів) наведено в ГОСТ 3.1404–86.

Для газополуменового напилювання покриттів Інститутом електрозварювання імені Є.О. Патона розроблено "Руководящие технические материалы. Нанесение покрытий из порошков методом газопламенного напыления. Типовой технологический процесс", РТМ-2-88.

Нанесення покриттів електродуговим напиленням. Рекомендується користуватися галузевим стандартом "Нанесение покрытия методом газотермической металлизации распылением. Типовой технологический процесс" ОСТ 5.9957–85.

Нанесення покриттів методом плазмового напилення. Рекомендується користуватися PD5P.9910–91 "Покрытия антифрикционные, износостойкие, коррозионностойкие. Нанесение покрытий методом плазменного напыления. Типовой технологический процесс".

Нанесення покриттів із порошків методом детонаційного напилення. Рекомендовані до використання розроблені Інститутом електрозварювання імені Є.О. Патона РТМ-3-87 "Руководящие технические материалы. Нанесение покрытий из порошков методом детонационного напыления. Типовой технологический процесс".

13.2. Проектування ділянок для напилення покриттів

Технічні вимоги до ділянок. Ділянку напилення потрібно розміщувати в ізольованих приміщеннях, як правило, на першому поверсі.

Виробниче приміщення дільниці детонаційного напилювання покриттів має бути відокремленим від зварювальних постів на відстані не меншій за 15 м для запобігання впливу електромагнітних полів на елементи керування детонаційного обладнання. Проведення повітряних силових і енергетичних магістралей над виробничим приміщенням забороняється. Будівля повинна бути одноповерховою, без горища і підвальних приміщень і мати легку покрівлю (не більше 120 кг/м³).

Виробничі дільниці напилення покриттів повинні мати виробничі і технологічні приміщення.

Виробниче приміщення (для детонаційного напилення):

звукоізований бокс, де розміщується гармата детонаційна, пульт газовий, маніпулятор для закріплення і переміщення напилюваних виробів та інше необхідне обладнання;

операторська, де розміщуються пульти керування.

Технологічні приміщення:

для збереження і підготовки порошків;

для підготовки напилюваних виробів;

розміщення обладнання для експрес-аналізу покриттів.

Розміщення газополуменевих, плазмових та електродугових дільниць у підвальних приміщеннях забороняється. Допускається об'єднання виробничих і технологічних приміщень, але підготовку порошків і обладнання для експрес-аналізу доцільно розміщувати в окремих приміщеннях.

Вибирати місця розміщення виробничих дільниць треба згідно із санітарними вимогами і ГОСТ 12.1.010–76.

Приміщення боксу і операторська за класифікацією вибухонебезпечних приміщень належать до категорії "В-1б"; щодо протипожежної безпеки, то ці приміщення мають категорію "Г" відповідно до "Протипожежної безпеки спеціальних підприємств", тобто до виробництв, пов'язаних з обробкою негорючих матеріалів у гарячому, розпареному або розплавленому вигляді, що супроводжується виділенням променистої енергії, іскр і полум'я.

Приміщення повинно мати природне освітлення, а також форму, яка не утворює застійних зон, де накопичуються пил, аерозолі та газ.

Стіни і стелю потрібно оздоблювати звукопоглинальним матеріалом; матеріал покриття підлоги має не утруднювати вологе прибирання. Штучне освітлення бажано люмінесцентне. Освітленість – не менше 200 лк, а висота стелі – не менше 3,4 м.

Норма вільної площі на одного працівника – не менше 10 м². Приміщення повинно бути забезпечено вуглекислотними вогнегасниками.

Установка обладнання, підведення живлення мають відповідати "Правилам технічної експлуатації електроустановок споживачами і правилами техніки безпеки при експлуатації електроустановок споживачем"; транспортування, збереження та експлуатація балонів з робочими газами – "Правилам улаштування і безпечної експлуатації ємностей, які перебувають під тиском".

Рампу для балонів з робочими газами розміщують поза приміщенням.

Джерела живлення мають бути винесеними з робочих приміщень, а пульти керування (крім детонаційних) – на робочих місцях.

Під час виконання робіт з наплення на робочому місці повинно бути два працівники.

Наплення необхідно проводити у витяжних шафах з примусовою вентиляцією продуктивністю 3000...4000 м³/год, для роботи в закритому об'ємі, під місцевим підсосом – 5000...6000 м³/год.

Токсичні і радіоактивні матеріали треба наплювати тільки у герметичних шафах.

На дільниці газополуменового наплення має бути встановлений піднімально-транспортувальний механізм (кран-балка) для транспортування деталей понад 20 кг.

Під час проектування та організації дільниці для наплення необхідно визначити номенклатуру і об'єм наплюваних деталей, структуру й організацію виробництва, економічну доцільність наплювання, склад працівників, площу і планування дільниці, потребу в електроенергії, стиснутому повітрі і т. ін.

У результаті розрахунку і відповідно до нормативно-технічної документації визначаються основні технічні вимоги до проектування дільниці для плазмового або газополуменового наплювання.

Кожний тип обладнання на плані показують умовним позначенням, форма якого відповідає контурам обладнання у плані, розміри – реальним розмірам у відповідному масштабі. Звичайно графічне зображення беруть із паспортів, каталогів або планування аналогічних дільниць.

Приклади планування дільниць для газополуменового, електродугового і плазмового наплення покриттів наведено на рис. 13.1–13.3.

Просторова організація кожного робочого місця дільниці повинна передбачати оптимальне розміщення технологічного обладнання, оснастки, технологічної документації, інструменту і матеріалів, необхідних для виконання основного процесу.

Мінімальні значення відстаней між робочими майданчиками, робочими місцями, установками і елементами будівель наведені у табл. 13.1.

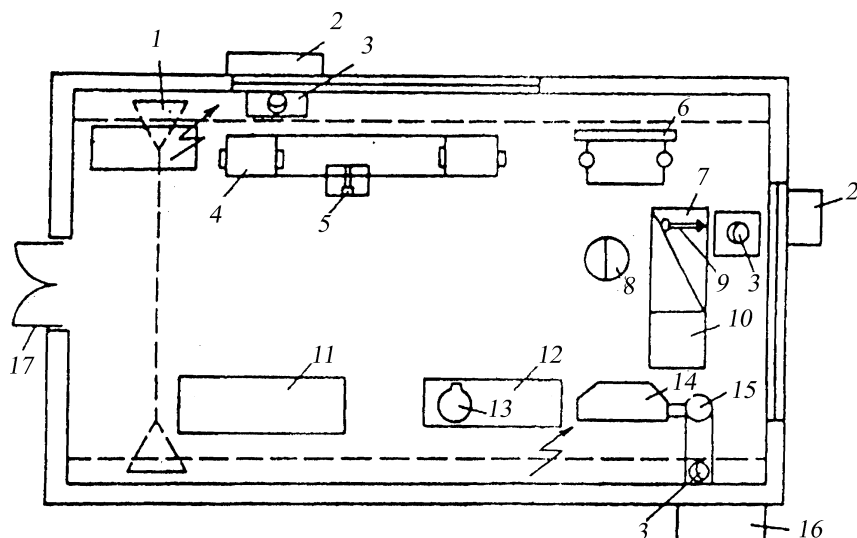


Рис. 13.1. Планування дільниці газополуменевого напилення та наплавки:
 1 – кран-балка; 2 – вентилятори; 3 – повітровід; 4 – обертач; 5 – апарат для напилення; 6 – газорозподільний щит; 7 – стіл зварювальника; 8 – місце робітника; 9 – пальник ГН-2; 10, 11 – стелажі; 12 – стіл для просіювання порошку; 13 – піч для сушіння порошку та корунду; 14 – камера струминної обробки; 15 – маслотовловідильник; 16 – компресор; 17 – двері

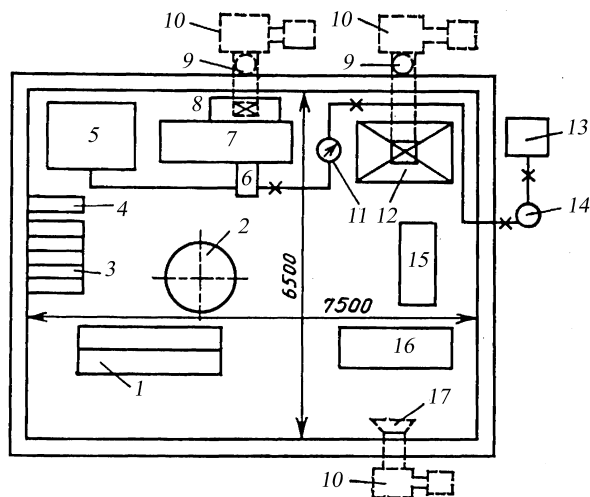


Рис. 13.2. Варіант планування дільниці для відновлення деталей електродуговим напиленням:

1 – стелаж для металізованих виробів; 2 – касета для дроту; 3 – шафи для зберігання матеріалів та спецодягу; 4 – тумбочка для інструменту; 5 – джерело живлення; 6 – електрометалізатор; 7 – обертач; 8 – вентиляційний зонт; 9 – уловлювач пилу (циклон); 10 – вентилятор; 11 – манометр; 12 – камера для струминно-корундової обробки; 13 – компресор; 14 – маслотовловідильник; 15 – монтажний стіл; 16 – стелаж для деталей; 17 – припливна вентиляційна система

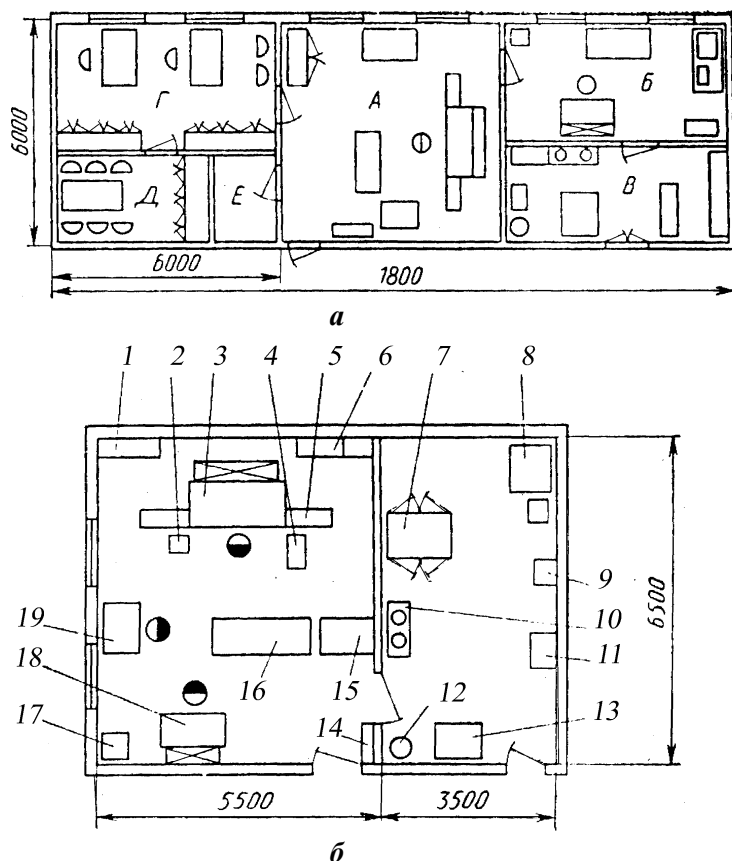


Рис. 13.3 Дільниця для плазмового напilenня в одиничному та дрібно-серійному виробництві:

а – функціональне призначення приміщень, **б** – варіант розміщення обладнання на дільниці, А – приміщення для технологічного обладнання; Б – приміщення для підготовки поверхні виробу; В – приміщення для допоміжного обладнання та зберігання порошків; Г – кімната технолога; Д – приміщення для відпочинку; Е – духова кімната: 1 – стелаж для зберігання технологічної оснастки; 2 – тумбочка оператора; 3 – витяжна шафа; 4 – пульт керування установки типу УПУ; 5 – оснастка технологічна для нанесення покриттів на вироби довжиною до 2 м; 6 – шафа для зберігання матеріалів та спецодягу; 7 – джерело живлення; 8 – насос і бак з водою для охолодження електродів розпилювача; 9 – термошафа для сушіння порошків; 10 – рампа для балонів; 11 – прилад для розсіювання порошків за фракціями; 12 – фільтр для очищення повітря; 13 – повітряний компресор; 14 – силовий щит; 15 – слюсарний верстак; 16 – стелаж для підготовки виробів; 17 – ящик для зберігання абразивного матеріалу дробоструминної установки; 18 – дробоструминна установка; 19 – робочий стіл

Таблиця 13.1. Мінімальні значення відстаней між робочими майданчиками, робочими місцями, обладнанням і елементами будівель

Найменування	Відстань, м
Прохід між штабелями матеріалів, деталей і т.ін. висотою не більше 1 м	1,0
Проходи між обладнанням	1,5
Відстань між стіною (колоною) та обладнанням	1,0
Проходи навколо робочого місця	1,0
Відстань від стіни (колони) до бокової або тильної сторони верстата	0,8
Ширина проходу між боковими сторонами верстатів:	
при односторонньому русі	1,1
при двосторонньому русі	1,6
Ширина магістрального проїзду (автомашина, контейнеровоз та інші навантажувачі)	3,0
Відстань між габаритами вантажопідйомної машини, що пересувається по наземному рельсовому шляху, та близько розташованими предметами при висоті:	
до 2 м	0,7
більше 2 м	0,4
Відстань від нижньої габаритної точки вантажопідйомної машини до верхньої кромки обладнання, розташованого в зоні її дії	0,4
Висота від настилу робочих майданчиків до нижньої кромки конструкцій, що розташовані вище ("робоча зона")	1,8
Висота піднімання вантажу над предметами при горизонтальному переміщенні	0,5

14. ПРОБЛЕМИ РОЗВИТКУ ПРОЦЕСУ НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ

Газотермічне напилення є одним із напрямків створення покриттів, який інтенсивно розвивається. У процесах газотермічного напилення поверхня виробу нагрівається нижче температури відпуску, тому для них характерні малі теплові деформації і в більшості випадків відсутність структурних змін в матеріалі виробу. Це обумовлює ефективність газотермічних методів для поліпшення експлуатаційних характеристик деталей.

Результати аналізу, який виконаний консалтинговою фірмою The Technical Centre for Mechanical Engineers (СЕТІМ) (Франція), показують, що світовий обсяг ринку газотермічних технологій напилення покриттів у 2000 р. склав 1600 млн євро, а його зростання у наступне десятиріччя становитиме 25 %. Цей прогноз підтверджується і вважається, що таке зростання триватиме принаймні до 2015 року.

На сьогодні ці технології мають такі основні недоліки: недостатня міцність і відтворюваність властивостей покриттів, низький ефективний ККД нагрівання (для найбільш поширеного процесу плазмового напилення він становить 2...27 %), велика кількість факторів, що впливають на властивості покриттів (для плазмового напилення близько 60). Ці недоліки переважно визначають проблеми розвитку напилення покриттів.

Отже, існують такі проблеми розвитку процесу напилення покриттів:

1. Поглиблення фундаментальних досліджень процесів, що відбуваються під час утворення розплавлених частинок напилюваного матеріалу і їх руху у високотемпературному струмені, а також процесу формування покриття. Удосконалення на цій основі матеріалів і апаратури для напилення.
2. Встановлення оптимальних умов напилення нових перспективних матеріалів, тонкодисперсних порошків.
3. Стандартизація процесів газотермічного напилення і властивостей покриттів. Поширення промислового застосування напилених покриттів.

Вирішувати ці проблеми необхідно комплексно, що забезпечить розвиток процесів напилення. Проблеми розвитку напилення детально викладені у книзі Хасуй А. "Техніка напилення", яку видано у 1975 році. Окремі з них не втратили актуальності й до теперішнього часу.

Підготовка поверхні основи під напилення. В теперішній час, як і понад 30 років тому, у більшості випадків для підготовки поверхні основи застосовують струминно-абразивну обробку. Цей метод малоефективний і негативно впливає на здоров'я. Доцільно розвивати і поширювати електрофізичні методи очищення й активації поверхні виробів.

Залишається проблема оцінки стану поверхні основи після струминно-абразивної та інших методів обробки. Недостатньо даних про вплив шорсткості поверхні основи на міцність зчеплення напилених покриттів. Бажано ввести кількісні методи оцінки шорсткості поверхні. Недостатньо досліджено вплив струминно-абразивної та інших методів обробки на міцність від утомленості. Особливо це важливо для такого способу підготовки поверхні, як нарізання "рваної" різи, проточування канавок тощо, що застосовується для деталей, які експлуатуються в умовах великого навантаження.

Після очищення, миття і попередньої обробки поверхні основи вона починає окиснюватися і забруднюватися. Для попередження цього явища встановлено тригодинний термін після підготовки поверхні до напилення покриття без урахування складу матеріалу виробу і методу попередньої обробки. Необхідно встановити допустимі ступені окиснення і забруднення, а також розробити методи їх оцінки. Бажано розробити обґрунтовані рекомендації щодо вибору методу попередньої обробки неметалевих матеріалів.

Технологія напилення і властивості покриттів. При напилюванні порошкових матеріалів за однакових умов можна отримати покриття з різними значеннями щільності, різним розподілом і розміром пор, вмістом оксидів і т. п., що в значній мірі визначається розмірами і морфологією частинок порошку.

У теперішній час з'явилися роботи, в яких наводяться результати досліджень впливу морфології частинок початкового порошку на пористість та інші властивості покриттів. Однак цього недостатньо для підвищення ефективності застосування напилених покриттів.

Сьогодні в довідковій літературі можна знайти різні рекомендації щодо технологічного режиму напилювання одного і того самого матеріалу. Відомо багато робіт щодо оптимізації процесів напилювання плазмових покриттів. Набув значного поширення в дослідженнях метод математичного моделювання, який надає можливість оптимізувати процес напилювання і мінімізувати витрати електроенергії. Важливим з практичної точки зору аспектом є вибір найбільш точних математичних моделей окремих стадій напилювання та розробка узагальненої моделі, яка дозволить економити електроенергію.

Також важливим аспектом є встановлення закономірностей між термостійкістю і теплоізоляційними характеристиками напилених покриттів і вплив на ці властивості розподілу і величини пор у матеріалі покриттів.

Вважається перспективною можливість синтезу матеріалу на основі елементів Si, C, N; самопоширюваний синтез з участю Al і оксидів.

Потребують удосконалення способи отримання, зберігання та транс-

портування у високотемпературну зону розпилювача порошків з розміром фракції 1...3 мкм і менше, які забезпечують отримання напиленого покриття з наноструктурними елементами. Доцільно продовжувати дослідження пластичної деформації, механічного і термічного впливу на фазову стабільність шарів матеріалів, напилених у наномасштабі.

Глибокі металографічні дослідження напилених покриттів показують, що структури, які на перший погляд здаються однаковими, насправді значно відрізняються. Тому постала необхідність провести фундаментальні дослідження залежності властивостей покриттів від їх структури.

Останніми роками у матеріалознавстві з'явився новий напрямок – розробка і впровадження *smart* ("розумних")-матеріалів. Їх "кмітливність" полягає в реакції на зовнішній вплив, яка через керуючий пристрій забезпечує зворотний зв'язок із джерелами збурювання. У першому наближенні до *smart*-матеріалів можна віднести такі, що забезпечують адекватний відгук на зовнішній вплив (сегнетоелектрики, п'єзокераміка, сплави з пам'яттю форми, аморфні і нанокристалічні матеріали). Створення нових покриттів полягає у напиленні *smart*-матеріалів, а також у наданні відомим функціональним покриттям нових можливостей шляхом поєднання напилюваних матеріалів зі *smart*-матеріалами.

Удосконалення апаратури для напилення, автоматизація процесу. Найбільш вірогідно, що підвищення якості напилених покриттів буде здійснюватися шляхом удосконалення плазмотронів, переходу до надзвуквої швидкості витоку плазмового струменя, застосування тридугових плазмотронів, що забезпечують осьову подачу розпилюваного матеріалу і підвищують ефективний ККД процесу.

Прогнозується розвиток апаратури для плазмового напилення дротом у динамічному вакуумі, високошвидкісного газополуменевого нанесення покриттів.

Застосування покриттів, напилених у наномасштабі, потребує подальшого удосконалення порошкових дозаторів щодо забезпечення надійної подачі порошку з розміром частинок 1...3 мкм і менше.

Останнім часом з'явилися роботи, в яких показані перспективи гібридних способів напилення, наприклад лазерно-плазмового напилення.

Перспективним, з точки зору ефективності процесу, є також поєднання технології напилення та імпульсних процесів.

Для підвищення економічних показників процесу напилення особливо важлива розробка високопродуктивних апаратів і створення на їх основі автоматизованих ліній і роботизованих комплексів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 279 с.
 2. Газотермические покрытия из порошковых материалов: Справочник / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко, Е.П. Ардатовская. – К.: Наук. думка, 1987. – 544 с.
 3. Газотермическое напыление композиционных порошков / А.Я. Кулик, Ю.С. Борисов, А.С. Мнухин, М.Д. Никитин. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985. – 199 с.
 4. Дубовий О.М. Математична модель плазмового струменя та її практичне застосування для визначення режимів плазмової обробки металів / О.М. Дубовий, Т.А. Яковець // Зб. наук. праць НУК. – Миколаїв: НУК, 2004. – № 6 (399). – С. 43–50.
 5. Нанесения покрытия: Навч. посібник / В.М. Корж, В.Д. Кузнєцов, Ю.С. Борисов, К.А. Ющенко; за ред. К.А. Ющенко. – К.: Арістей, 2005. – 204 с.
 6. Петров С.В. Плазменное газозвдушеное напыление / С.В. Петров, И.Н. Карп. – К.: Наук. думка, 1993. – 494 с.
 7. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / Под ред. Б.С. Митина. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с.
 8. Степанчук А.Н. Технология порошковой металлургии: Учеб. пособие / А.Н. Степанчук, И.И. Билык, П.А. Бойко; под ред. В.Я. Шлюко, А.Н. Степанчука. – К.: Вища школа, 1989. – 415 с.
 9. Хасуй А. Наплавка и напыление / А. Хасуй, О. Моригаки; пер. с яп. В.Н. Попова; под ред. В.С. Степина, Н.Г. Шестеркина. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.
-

Наукове видання

**ДУБОВИЙ Олександр Миколайович
СТЕПАНЧУК Анатолій Миколайович**

ТЕХНОЛОГІЯ НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ

Підручник

(українською мовою)

Редактор *І.Ю. Цицюра*
Комп'ютерна правка та верстка *Н.В. Ялова*

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 2506 від 25.05.2006 р.

Підписано до друку 11.01.07. Папір офсетний. Формат 70×100/16.
Гарнітура "Таймс". Друк офсетний. Ум. друк. арк. 19,1. Обл.-вид. арк. 14,7.
Тираж 500 прим. Зам. № 4. Ціна договірна

Видавець і виготівник Національний університет кораблебудування,
54002, м. Миколаїв, вул. Скороходова, 5